

(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
2021年11月25日(25.11.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/235536 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 21/18 (2006.01) *C07C 17/25* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/019298

(22) 国際出願日: 2021年5月21日(21.05.2021)

(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 2020-089833 2020年5月22日(22.05.2020) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 臼井 隆 (USUI, Takashi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 岩本 智行 (IWAMOTO, Tomoyuki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 仲上 翼 (NAKAUE, Tsubasa); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 小松 雄三 (KOMATSU, Yuzo); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (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, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUOROETHYLENE

(54) 発明の名称: フルオロエチレンの製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for efficiently obtaining fluoroethylene. A method for producing at least one fluoroethylene compound selected from the group consisting of HFO-1132(Z/E), HFO-1132a, and HFO-1123, the method comprising a step for reacting hydrogen (H₂) with at least one fluoroethane compound selected from the group consisting of HFC-134, HFC-134a, and HFC-125.

(57) 要約: 効率的にフルオロエチレンを得る方法を提供することを課題とする。HFO-1132(Z/E)、HFO-1132a、及びHFO-1123からなる群から選ばれる少なくとも1種のフルオロエチレン化合物の製造方法であって、HFC-134、HFC-134a、及びHFC-125からなる群から選ばれる少なくとも1種のフルオロエタン化合物と水素 (H₂) とを反応させる工程を含む、製造方法。



WO 2021/235536 A1

明 細 書

発明の名称：フルオロエチレンの製造方法

技術分野

[0001] 本開示はフルオロエチレンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、水素化触媒の存在下に1-クロロ-1,2-ジフルオロエチレン (HCF0-1122a) と水素とを気相で反応させることを特徴とする1,2-ジフルオロエチレン (HF0-1132) の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-56132号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 効率的にフルオロエチレンを得る方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 項1.

(Z)及び／又は(E)-1,2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(Z/E))、1,1-ジフルオロエチレン (HF0-1132a)、及び

1,1,2-トリフルオロエチレン (HF0-1123) からなる群から選ばれる少なくとも1種のフルオロエチレン化合物の製造方法であって、

1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、

1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、及び

1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン (HFC-125) からなる群から選ばれる少なくとも1種のフルオロエタン化合物と水素 (H₂) とを反応させる工程を含む、製造方法。

[0006] 項2.

(Z)及び／又は(E)-1,2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(Z/E)) の製造方法

であって、1,1,2,2-テトラフルオロエタン（HFC-134）と水素（H₂）とを反応させる工程を含む、前記項1に記載の製造方法。

[0007] 項3.

前記反応後、反応生成物からHF0-1132(Z/E)を回収し、HFC-134を主成分とするストリーム及び反応後に生じたフッ化水素（HF）を主成分とするストリームとを分離する工程を含み、

HFC-134を主成分とするストリームの少なくとも一部を、前記反応にリサイクルして、再び水素（H₂）と反応させる工程を含む、前記項2に記載の製造方法。

[0008] 項4.

1,1-ジフルオロエチレン（HF0-1132a）の製造方法であって、

1,1,1,2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）と水素（H₂）とを反応させる工程を含む、前記項1に記載の製造方法。

[0009] 項5.

前記反応後、反応生成物からHF0-1132aを回収し、HFC-134aを主成分とするストリーム及び反応後に生じたフッ化水素（HF）を主成分とするストリームとを分離する工程を含み、

HFC-134aを主成分とするストリームの少なくとも一部を、前記反応にリサイクルして、再び水素（H₂）と反応させる工程を含む、前記項4に記載の製造方法。

[0010] 項6.

1,1,2-トリフルオロエチレン（HF0-1123）の製造方法であって、

1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン（HFC-125）と水素（H₂）とを反応させる工程を含む、

前記項1に記載の製造方法。

[0011] 項7.

前記反応後、反応生成物からHF0-1123を回収し、HFC-125を主成分とするストリーム及び反応後に生じたフッ化水素（HF）を主成分とするストリームと

を分離する工程を含み、HFC-125を主成分とするストリームの少なくとも一部を、前記反応にリサイクルして、再び水素（H₂）と反応させる工程を含む、前記項6に記載の製造方法。

[0012] 項 8.

前記反応は、気相流通式で行う、前記項1～7のいずれかに記載の製造方法。

[0013] 項 9.

前記反応は、400℃以上の温度で行う、前記項1～8のいずれかに記載の製造方法。

[0014] 項 10.

前記反応は、水素（H₂）の使用量を、原料化合物1モルに対して、0.1～10モル（H₂/原料化合物のモル比）として行う、前記項1～9のいずれかに記載の製造方法。

[0015] 項 11.

前記反応は、金属触媒を用いて行う、前記項1～10のいずれかに記載の製造方法。

[0016] 項 12.

前記金属触媒は、酸化クロム、フッ化酸化クロム、フッ化クロム、銅クロム酸化物、フッ化銅クロム酸化物、酸化アルミニウム、フッ化酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化鉄、フッ化酸化鉄、フッ化鉄、酸化ニッケル、フッ化酸化ニッケル、フッ化ニッケル、酸化銅、フッ化酸化銅、酸化マグネシウム、フッ化酸化マグネシウム、及びフッ化マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属触媒である、前記項11に記載の製造方法。

[0017] 本明細書では、次の通り記す。

[0018] (Z)及び／又は(E)-1,2-ジフルオロエチレン：HF0-1132(Z/E) HF0-1132(E)

：トランス-1,2-ジフルオロエチレン

HF0-1132(Z)：シス-1,2-ジフルオロエチレン

1,1,2,2-テトラフルオロエタン：HFC-134

1, 1-ジフルオロエチレン : HF0-1132a

1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン : HFC-134a

1, 1, 2-トリフルオロエチレン : HF0-1123

1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタン : HFC-125

発明の効果

[0019] 本開示によれば、効率的にフルオロエチレンを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0020] 本開示は、上記課題を解決する手段を提供することを課題とする。本発明者らは、鋭意検討を行ったところ、HFC-134、HFC-134a、又はHFC-125のフルオロエタン化合物と、水素 (H_2) とを反応させることで、効率的に、夫々、HF0-1132 (Z/E)、HF0-1132a、又はHF0-1123のフルオロエチレン化合物を製造することができ、上記の課題を解決できることを見出した。

[0021] 本開示はかかる知見に基づいて、更に検討を加えることにより完成したものであり、以下の態様を含む。

[0022] 本開示の製造方法は、HF0-1132(Z/E)、HF0-1132a、及びHF0-1123からなる群から選ばれる少なくとも1種のフルオロエチレン化合物の製造方法であって、HFC-134、HFC-134a、及びHFC-125からなる群から選ばれる少なくとも1種のフルオロエタン化合物と水素 (H_2) とを反応させる工程を含む。

[0023] 本開示の製造方法は、好ましくは、HFC-134と水素 (H_2) とを反応させる工程を含む、HF0-1132(Z/E) の製造方法である。

[0024] 本開示の製造方法は、好ましくは、HFC-134aと水素 (H_2) とを反応させる工程を含む、HF0-1132aの製造方法である。

[0025] 本開示の製造方法は、好ましくは、HFC-125と水素 (H_2) とを反応させる工程を含む、HF0-1123の製造方法である。

[0026] 本開示の製造方法は、HFC-134、HFC-134a、又はHFC-125のフルオロエタン化合物（原料化合物）と、水素 (H_2) とを反応させることで、熱分解により、カルベン種を発生させ、カップリング反応により、夫々、HF0-1132(Z/E)、HF0-1132a又はHF0-1123のフルオロエチレン化合物（目的化合物）を製造する方

法である。

[0027] HFC-134、HFC-134a、又はHFC-125では、熱分解により、発生するカルベン種は異なる。HFC-134の熱分解では、CFHカルベンが発生する。HFC-134aの熱分解では、CH₂カルベン及びCF₂カルベンが発生する。HFC-125の熱分解では、CF₂カルベン及びCFHカルベンが発生する。

[0028] 本開示の製造方法は、好ましくは、前記反応は、気相流通式で行う。

[0029] 本開示の製造方法は、好ましくは、前記反応は、400℃以上の温度で行う。

[0030] 本開示の製造方法は、好ましくは、前記反応は、水素（H₂）塩素の使用量を、原料化合物（HFC-134、HFC-134a又はHFC-125）1モルに対して、0.1～10モル（H₂/原料化合物のモル比）として行う。

[0031] 本開示の製造方法は、好ましくは、前記反応は、金属触媒を用いて行う。

[0032] 本開示の製造方法は、HFC-134、HFC-134a、又はHFC-125のフルオロエタン化合物（原料化合物）から、1ステップ（ワンポット合成）により、夫々、HF0-1132（Z/E）、HF0-1132a、又はHF0-1123のフルオロエチレン化合物（目的化合物）を製造することができる。

[0033] 本開示の製造方法は、特に、前記安価なHFC-134、HFC-134a、又はHFC-125（原料化合物）から、効率的に、夫々、前記HF0-1132（Z/E）、HF0-1132a、又はHF0-1123（目的化合物）を製造することができる。

[0034] 1. 原料化合物

本開示の製造方法は、水素（H₂）の存在下、HFC-134、HFC-134a、又はHFC-125のフルオロエタン化合物（原料化合物）の熱分解によって、夫々、HF0-1132（Z/E）、HF0-1132a、又はHF0-1123のフルオロエチレン化合物（目的化合物）を製造するためのプロセスである。本開示の製造方法では、前記熱分解によって、HF0-1132（Z/E）、HF0-1132a、又はHF0-1123の前駆体として、カルベン種が生成される。

[0035] 本開示の製造方法の原料化合物は、HFC-134、HFC-134a、又はHFC-125である。これらのハロゲン化エタンは、冷媒、溶剤、発泡剤、噴射剤等の用途として広く使用されており、一般に入手可能である。

[0036] 2. 原料化合物と水素 (H₂) とを反応させる工程

本開示の製造方法は、水素 (H₂) の存在下、HFC-134、HFC-134a、又はHFC-125のフルオロエタン化合物（原料化合物）の熱分解によって、夫々、HF0-1132 (Z/E)、HF0-1132a、又はHF0-1123のフルオロエチレン化合物（目的化合物）を製造する方法である。本開示の製造方法では、前記熱分解によって、目的化合物の前駆体として、カルベン種を生成する。

[0037] 本開示では、好ましくは、原料化合物として、HFC-134を用いる時に、目的化合物であるHF0-1132 (Z/E) を製造することができる。本開示では、好ましくは、原料化合物として、HFC-134aを用いる時に、目的化合物であるHF0-1132aを製造することができる。本開示では、好ましくは、原料化合物として、HFC-125を用いる時に、目的化合物であるHF0-1123を製造することができる。

[0038] HF0-1132(Z/E)の製造方法は、HFC-134と水素 (H₂) とを反応させる工程を含む。

[0039] HF0-1132aの製造方法は、HFC-134aと水素 (H₂) とを反応させる工程を含む。

[0040] HF0-1123の製造方法は、HFC-125と水素 (H₂) とを反応させる工程を含む。

[0041] 本開示における、原料化合物と水素 (H₂) とを反応させる工程は、好ましくは、気相で行い、より好ましくは、気相流通式で行う。本開示の製造方法は、特に好ましくは、固定床反応器を用いた気相連続流通式で行う。気相連続流通式で行う場合は、装置、操作等を簡略化できると共に、経済的に有利である。

[0042] 触媒

本開示における、原料化合物と水素 (H₂) とを反応させる工程は、好ましくは、触媒の存在下、気相下で反応を行う。

[0043] 本工程で用いる触媒は、好ましくは、活性炭及び／又は金属触媒である。

[0044] 前記金属触媒は、より好ましくは、酸化クロム、フッ化酸化クロム、フッ化クロム、銅クロム酸化物、フッ化銅クロム酸化物、酸化アルミニウム、フッ化酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化鉄、フッ化酸化鉄、フッ

化鉄、酸化ニッケル、フッ化酸化ニッケル、フッ化ニッケル、酸化銅、フッ化酸化銅、酸化マグネシウム、フッ化酸化マグネシウム及びフッ化マグネシウムからなる群より選択される少なくとも1種の金属触媒である。

[0045] これら金属触媒のうち、反応の転化率を上げることが出来る点から、更に好ましくは、酸化クロム、フッ化酸化クロム、フッ化クロム、銅クロム酸化物、フッ化銅クロム酸化物、酸化アルミニウム、フッ化酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム等を用いる。

[0046] 本工程において、気相で、原料化合物と触媒とを接触させるに当たっては、触媒を固体の状態（固相）で原料化合物と接触させることが好ましい。

[0047] 本工程において、触媒は、粉末状でもよいが、ペレット状の方が気相連続流通式の反応に好ましい。

[0048] 前記触媒のBET法により測定した比表面積（以下、BET比表面積とも称する。）は、通常 $10\text{m}^2/\text{g} \sim 3,000\text{m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $10\text{m}^2/\text{g} \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $20\text{m}^2/\text{g} \sim 375\text{m}^2/\text{g}$ であり、更に好ましくは $30\text{m}^2/\text{g} \sim 350\text{m}^2/\text{g}$ である。触媒のBET比表面積が、前記範囲にあることで、触媒の粒子の密度が小さ過ぎることがない為、高い選択率で目的化合物を得ることができる。また、原料化合物の転化率を向上させることも可能である。

[0049] 触媒として活性炭を用いる場合、破碎炭、成形炭、顆粒炭、球状炭等の粉末活性炭を用いる事が好ましい。粉末活性炭は、JIS試験で、4メッシュ（4.75mm）～100メッシュ（0.149mm）の粒度を示す粉末活性炭を用いることが好ましい。

[0050] 触媒として金属触媒を用いる場合、担体に担持されていることが好ましい。担体としては、例えば、炭素、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）、シリカ（ SiO_2 ）、チタニア（ TiO_2 ）等が挙げられる。炭素としては、活性炭、不定形炭素、グラファイト、ダイヤモンド等を用いることができる。

[0051] 反応温度

本開示における、原料化合物と水素（ H_2 ）とを反応させる工程は、反応温度の下限値は、より効率的に反応を進行させ、目的化合物をより高い選択率で

得ることができる観点、転化率の低下を抑制する観点から、通常400℃程度であり、好ましくは、500℃程度であり、より好ましくは、600℃程度である。

[0052] 反応温度の上限値は、より効率的に原料化合物と水素 (H_2) とを反応させ、目的化合物をより高い選択率で得ることができる観点、且つ反応生成物が分解又は重合することによる選択率の低下を抑制する観点から、通常1,200℃程度であり、好ましくは1,000℃程度である。

[0053] 本開示における、原料化合物と水素 (H_2) とを反応させる工程は、400℃～1,200℃程度の範囲で反応を行うことが好ましい。

[0054] 反応時間

＜触媒を使用しない場合＞

本開示における、触媒を使用しない場合の原料化合物と水素とを反応させる工程では、反応時間は、接触時間 (V/F_0) [V : 反応管の体積(cc)、 F_0 =原料化合物の流量 (cc/sec)] で表すことができる。接触時間を延ばすことで、転化率を上げることができる。一方で、接触時間を延ばすことで、原料化合物の流量が下がる為、生産は非効率になる。

[0055] その為、触媒を使用しない場合、原料化合物の転化率を向上させる点、及び設備コストを抑制する点から、接触時間は、好ましくは、5sec～300secであり、より好ましくは、10sec～200secであり、更に好ましくは、15gsec～150secである。前記原料化合物の接触時間とは、原料化合物が反応温度に達した配管内を通る滞留時間を意味する。

[0056] ＜触媒を使用する場合＞

本開示における、触媒を使用する場合の原料化合物と水素 (H_2) とを反応させる工程では、反応時間は、原料化合物の触媒に対する接触時間 (W/F_0) [W : 触媒の重量 (g)、 F_0 : 原料化合物の流量 (cc/sec)] で表すことができる。接触時間を延ばすことで、原料化合物の転化率を上げることができる。一方で、接触時間を延ばすことで、触媒の量が多くなって設備が大きくなる、又は原料化合物の流量が下がる為、生産は非効率である。その為、触媒を使用する場合、原料化合物の転化率を向上させる点、及び設備コストを抑制す

る点から、原料化合物の触媒に対する接触時間 (W/F_0) は、好ましくは、 $5\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc} \sim 300\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ であり、より好ましくは、 $10\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc} \sim 200\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ であり、更に好ましくは、 $15\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc} \sim 150\text{g} \cdot \text{sec}/\text{cc}$ である。前記原料化合物の触媒に対する接触時間とは、原料化合物及び触媒が接触する時間を意味する。

[0057] 本開示における、原料化合物と水素 (H_2) とを反応させる工程は、触媒の存在下、気相で行う際に、特に触媒に合わせて反応温度と反応時間（接触時間）とを適宜調整することで、目的化合物をより高い選択率で得ることができる。

[0058] 反応圧力

本開示における、原料化合物と水素 (H_2) とを反応させる工程は、反応圧力は、より効率的に反応を進行させる点から、 $-0.05\text{MPa} \sim 2\text{MPa}$ であることが好ましく、 $-0.01\text{MPa} \sim 1\text{MPa}$ であることがより好ましく、常圧 $\sim 0.5\text{MPa}$ であることが更に好ましい。なお、本開示において、圧力については表記が無い場合はゲージ圧とする。

[0059] 反応において、原料化合物と触媒（金属触媒等）とを接触させて反応させる反応器としては、上記温度及び圧力に耐えうるものであれば、形状及び構造は特に限定されない。反応器としては、例えば、縦型反応器、横型反応器、多管型反応器等が挙げられる。反応器の材質としては、例えば、ガラス、ステンレス、鉄、ニッケル、鉄ニッケル合金等が挙げられる。

[0060] 反応の例示

本開示における、原料化合物と水素 (H_2) とを反応させる工程は、反応は、反応器に原料化合物を連続的に仕込み、当該反応器から目的化合物を連続的に抜き出す流通式及びバッチ式のいずれの方式によっても実施することができる。目的化合物が反応器に留まると、更に反応が進行し得ることから、流通式で実施することが好ましい。本開示における、原料化合物と水素 (H_2) とを反応させる工程は、気相で行い、特に固定床反応器を用いた気相連続流通式で行うことが好ましい。気相連続流通式で行う場合は、装置、操作等を簡

略化できるとともに、経済的に有利である。

[0061] 反応を行う際の雰囲気については、原料化合物に反応させる水素 (H_2) に加えて、触媒（金属触媒等）の劣化を抑制する点から、不活性ガス存在下及び／又はフッ化水素存在下であることが好ましい。当該不活性ガスは、窒素、ヘリウム、アルゴン及び二酸化炭素からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらの不活性ガスの中でも、コストを抑える点から、窒素 (N_2) がより好ましい。当該不活性ガスの濃度は、反応器に導入される気体成分の0mol%～99mol%とすることが好ましい。

[0062] 反応終了後は、必要に応じて常法に従って精製処理を行うことができる。

[0063] 水素の使用量 (H_2 ／原料化合物のモル比)

本開示における、原料化合物と水素 (H_2) とを反応させる工程は、水素 (H_2) の使用量は、特に限定されない。本開示では、水素 (H_2) の使用量は、好ましくは、原料化合物 (HFC-134、HFC-134a又はHFC-125) 1モルに対して、0.1～10モル (H_2 ／原料化合物のモル比) として行い、より好ましくは、0.5～2モル (H_2 ／原料化合物のモル比) として行う。本開示では、水素 (H_2) の存在下、原料化合物の熱分解によって、前駆体として、カルベン種を生成し、夫々、高い転化率（収率）及び高い選択率で、HF0-1132 (Z/E)、HF0-1132a、又はHF0-1123（目的化合物）を製造することができる。

[0064] リサイクルする工程

本開示では、HF0-1132(Z/E)、HF0-1132a、又はHF0-1123のフルオロエチレン化合物（目的化合物）の含有割合がより高められた組成物を回収する為に、前記原料化合物と水素 (H_2) とを反応させる工程の後、HFC-134、HFC-134a、又はHFC-125のフルオロエタン化合物（原料化合物）を回収し、前記反応にリサイクルすることができる。

[0065] 本開示では、前記原料化合物と水素 (H_2) とを反応させる工程の後、好ましくは、反応生成物から、HF0-1132(Z/E)、HF0-1132a、又はHF0-1123のフルオロエチレン化合物（目的化合物）を回収し、HFC-134、HFC-134a、又はHFC-125のフルオロエタン化合物（原料化合物）を主成分とするストリーム、及び反

応後に生じたフッ化水素 (HF) を主成分とするストリームとを分離する工程を含む。

[0066] 本開示では、好ましくは、次に、前記分離されたHFC-134、HFC-134a、又はHFC-125のフルオロエタン化合物を主成分とするストリームの少なくとも一部を、前記反応にリサイクルして、再び水素 (H₂) と反応させる工程を含む。本開示では、好ましくは、繰り返し、HF0-1132(Z/E)、HF0-1132a、又はHF0-1123のフルオロエチレン化合物 (目的化合物) を回収することで、目的化合物の含有割合がより高められた組成物を得ることができる。

[0067] HF0-1132(Z/E)の製造方法でリサイクルする工程を含む方法

HF0-1132(Z/E)の製造方法は、HFC-134と水素 (H₂) とを反応させる工程を含み、好ましくは、前記反応後、反応生成物からHF0-1132(Z/E)を回収し、HFC-134を主成分とするストリーム及び反応後に生じたフッ化水素 (HF) を主成分とするストリームとを分離する工程を含み、HFC-134を主成分とするストリームの少なくとも一部を、前記反応にリサイクルして、再び水素 (H₂) と反応させる工程を含む。

[0068] HF0-1132aの製造方法でリサイクルする工程を含む方法

HF0-1132aの製造方法は、HFC-134aと水素 (H₂) とを反応させる工程を含み、好ましくは、前記反応後、反応生成物からHF0-1132aを回収し、HFC-134aを主成分とするストリーム及び反応後に生じたフッ化水素 (HF) を主成分とするストリームとを分離する工程を含み、HFC-134aを主成分とするストリームの少なくとも一部を、前記反応にリサイクルして、再び水素 (H₂) と反応させる工程を含む。

[0069] HF0-1123の製造方法でリサイクルする工程を含む方法

HF0-1123の製造方法は、HFC-125と水素 (H₂) とを反応させる工程を含み、好ましくは、前記反応後、反応生成物からHF0-1123を回収し、HFC-125を主成分とするストリーム及び反応後に生じたフッ化水素 (HF) を主成分とするストリームとを分離する工程を含み、HFC-125を主成分とするストリームの少なくとも一部を、前記反応にリサイクルして、再び水素 (H₂) と反応させる工

程を含む。

[0070] 3. 目的化合物

本開示の製造方法は、水素 (H_2) の存在下、HFC-134、HFC-134a、又はHFC-125のフルオロエタン化合物（原料化合物）の熱分解によって、夫々、HF0-1132 (Z/E)、HF0-1132a、又はHF0-1123のフルオロエチレン化合物（目的化合物）を製造するためのプロセスである。本開示の製造方法では、前記熱分解によって、HF0-1132 (Z/E)、HF0-1132a、又はHF0-1123の前駆体として、カルベン種が生成される。

[0071] 本開示の製造方法の目的化合物は、HF0-1132 (Z/E)、HF0-1132a、又はHF0-1123のフルオロエチレン化合物である。本開示における製造方法により製造した

HF0-1132 (Z/E)、HF0-1132a、又はHF0-1123のフルオロエチレンは、例えば、冷媒、溶剤、発泡剤、噴射剤、樹脂製品原料、有機合成中間体、熱媒体等の各種用途に、有効に用いることができる。

実施例

[0072] 以下、実施例を挙げて本開示を説明するが、本開示はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0073] <実施例1>

無触媒条件下のHF0-1132(Z/E)の製造

反応器（材質：SUS316）において、水素 (H_2) の存在下、HFC-134（原料化合物）の熱分解によって、HF0-1132(Z/E)（目的化合物）を製造した。

[0074] HFC-134（原料化合物）：3mol%

水素 (H_2)：3mol%

窒素ガス (N_2) 雰囲気：94mol%

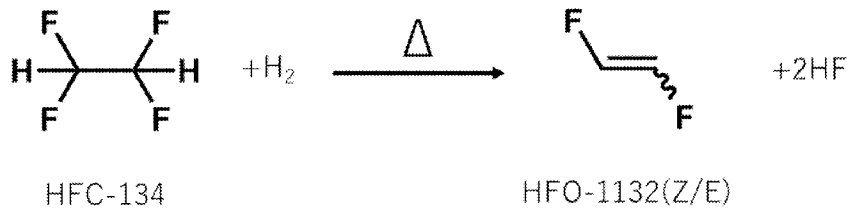
反応時間： $V/F_0=15s$

反応温度：500℃

反応圧力：常圧

[0075]

[化1]



[0076] [表1]

表1							
原料化合物 HFC-134 転化率(%)	選択率(%)						
	HF0-1132(E)	HF0-1132(Z)	メタン	4F	HF0-1141	c-318	HFC-143
0.29	10	33	14	2	2	32	7

[0077] 4F : テトラフルオロエチレン (HF0-1114)

HF0-1141 : フルオロエチレン

c-318 : オクタフルオロシクロブタン (ペルフルオロシクロブタン)

HFC-143 : 1, 1, 2-トリフルオロエタン

「転化率」は、反応器に供給される原料化合物のモル量に対する、反応器出口からの流出ガス (= 反応ガス) に含まれる、その原料化合物以外の化合物の合計モル量の割合 (モル%) を意味する。

[0078] 「選択率」は、反応器出口からの流出ガス (= 反応ガス) に含まれる、原料化合物以外の化合物の合計モル量に対して、当該流出ガスに含まれる化合物のモル量の割合 (モル%) を意味する。

[0079] 本開示の製造方法により、気相流通系で、HFC-134と水素 (H_2) とを反応させることで、CFHカルベンを発生させ、カップリングにより、HF0-1132 (Z/E) を合成できた。

[0080] HF0-1132 (Z/E) の選択率は43%であった。

[0081] また、副生成物として、4F、c-318(4Fの二量化体)等が生成された。

[0082] 本開示の製造方法により、HFC-134 (原料化合物) と、水素 (H_2) とを反応させることで、HF0-1132 (Z/E) を効率よく製造することが可能であると評価できた。

[0083] <実施例2~7>

触媒存在条件下のHF0-1132(Z/E)の製造

反応器（材質：SUS316）の単管に金属触媒を充填し、水素（H₂）の存在下、HFC-134（原料化合物）の熱分解によって、HF0-1132(Z/E)（目的化合物）を製造した。

[0084] 触媒：銅クロム酸化物（Calsicat社:S-93-346A E-103TU） 5g

実施例2～6の反応温度:400℃

実施例7の反応温度:500℃

反応圧力：常圧

[0085]

[表2]

表2														
実施例	気相 条件			原料化合物		選択率 (%)								
	反応温度 (°C)	N ₂ (mol%)	原料化合物 HFC-134 (mol%)	H ₂ (mol%)	W/F ₀ (g*s/ml)	原料化合物 HFC-134 転化率 (%)	HFO-1132 (E)	HFO-1132 (Z)	メタン	4F	HFO-1141	c-318	HFC-143	その他
2	400	0	50	50	15	3.9	12	35	6	0	4	1	1	41
3	400	0	50	50	40	9.8	9	23	4	0	1	0	1	62
4	400	50	25	25	7.5	3.8	11	33	3	0	3	0	1	49
5	400	0	67	33	15	4.9	13	35	3	0	2	0	1	46
6	400	0	40	60	18	5.3	11	26	9	0	4	0	0	50
7	500	50	25	25	7.5	11	9	26	27	0	3	0	0	35

- [0086] 実施例2：銅クロム触媒存在下で反応を行った。実施例1の無触媒条件下（500℃）に比べて、低温（400℃）で反応が進行し、原料化合物HFC-134の転化率は向上し、3.9%であった。また、目的化合物HF0-1132(Z/E)の選択率は、実施例1の無触媒条件下に比べて、高く、47%であった。表2中の「その他」は、エタン、エチレン、プロピレン等の炭化水素系の化合物が主に含まれている。
- [0087] 実施例3：実施例2（ $W/F_0=15$ ）に比べて、接触時間 W/F_0 を40に伸ばした。原料化合物HFC-134の転化率は向上し、9.8%であった。目的化合物HF0-1132(Z/E)の選択率は、32%であった。「その他」に含まれる炭化水素系の化合物が増加しており、水素化が進行したと考えられる。
- [0088] 実施例4：実施例2（ $W/F_0=15$ ）に比べて、接触時間 W/F_0 を7.5に短くした。また、実施例2（HFC-134：50、 H_2 ：50）に比べて、気相条件を N_2 ：50、HFC-134：25、 H_2 ：25に変更した。原料化合物HFC-134の転化率、及び目的化合物HF0-1132(Z/E)の選択率は、実施例2と同程度であった。
- [0089] 実施例5：実施例2（HFC-134：50、 H_2 ：50）に比べて、気相条件をHFC-134：67、 H_2 ：33に変更した。原料化合物HFC-134の転化率、及び目的化合物HF0-1132(Z/E)の選択率は、実施例2と同程度であった。
- [0090] 実施例6：実施例2（HFC-134：50、 H_2 ：50）に比べて、気相条件をHFC-134：40、 H_2 ：60に変更した。原料化合物HFC-134の転化率、及び目的化合物HF0-1132(Z/E)の選択率は、実施例2と同程度であった。
- [0091] 実施例7：実施例4（400℃）に比べて、反応温度を500℃まで上げた。原料化合物HFC-134の転化率は、実施例4に比べて、向上し、11%であった。メタンが主生成物となった。
- [0092] 本開示の製造方法では、金属触媒存在下で、HFC-134（原料化合物）と水素（ H_2 ）とを反応させることで、HF0-1132（Z/E）を、より効率良く製造することが可能であると評価できた。HFC-134（原料化合物）と水素（ H_2 ）とを反応させる際に、金属触媒（好ましくは、銅-クロム触媒）を用いることで、水素還元の効果がある点、クロムがルイス酸としての脱HF効果があると理解でき

る。

請求の範囲

- [請求項1] (Z)及び／又は(E)-1,2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(Z/E))、
1,1-ジフルオロエチレン (HF0-1132a)、及び
1,1,2-トリフルオロエチレン (HF0-1123) からなる群から選ばれる
少なくとも1種のフルオロエチレン化合物の製造方法であって、
1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、
1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、及び
1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン (HFC-125) からなる群から選ば
れる少なくとも1種のフルオロエタン化合物と水素 (H₂) とを反応さ
せる工程を含む、
製造方法。
- [請求項2] (Z)及び／又は(E)-1,2-ジフルオロエチレン (HF0-1132(Z/E)) の製
造方法であって、 1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFC-134) と水
素 (H₂) とを反応させる工程を含む、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記反応後、反応生成物からHF0-1132(Z/E)を回収し、HFC-134を主
成分とするストリーム及び反応後に生じたフッ化水素 (HF) を主成分
とするストリームとを分離する工程を含み、
HFC-134を主成分とするストリームの少なくとも一部を、前記反応
にリサイクルして、再び水素 (H₂) と反応させる工程を含む、請求項
2に記載の製造方法。
- [請求項4] 1,1-ジフルオロエチレン (HF0-1132a) の製造方法であって、
1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a) と水素 (H₂) とを反応
させる工程を含む、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記反応後、反応生成物からHF0-1132aを回収し、HFC-134aを主成
分とするストリーム及び反応後に生じたフッ化水素 (HF) を主成分と
するストリームとを分離する工程を含み、
HFC-134aを主成分とするストリームの少なくとも一部を、前記反応
にリサイクルして、再び水素 (H₂) と反応させる工程を含む、請求項

4に記載の製造方法。

[請求項6] 1,1,2-トリフルオロエチレン (HF0-1123) の製造方法であって、
1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン (HFC-125) と水素 (H_2) とを反応させる工程を含む、
請求項1に記載の製造方法。

[請求項7] 前記反応後、反応生成物からHF0-1123を回収し、HFC-125を主成分とするストリーム及び反応後に生じたフッ化水素 (HF) を主成分とするストリームとを分離する工程を含み、 HFC-125を主成分とするストリームの少なくとも一部前記分離されたHFC-125を、前記反応にリサイクルして、再び水素 (H_2) と反応させる工程を含む、請求項6に記載の製造方法。

[請求項8] 前記反応は、気相流通式で行う、請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

[請求項9] 前記反応は、400℃以上の温度で行う、請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

[請求項10] 前記反応は、水素 (H_2) の使用量を、原料化合物1モルに対して、0.1～10モル (H_2 /原料化合物のモル比) として行う、請求項1～9のいずれかに記載の製造方法。

[請求項11] 前記反応は、金属触媒を用いて行う、請求項1～10のいずれかに記載の製造方法。

[請求項12] 前記金属触媒は、酸化クロム、フッ化酸化クロム、フッ化クロム、銅クロム酸化物、フッ化銅クロム酸化物、酸化アルミニウム、フッ化酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化鉄、フッ化酸化鉄、フッ化鉄、酸化ニッケル、フッ化酸化ニッケル、フッ化ニッケル、酸化銅、フッ化酸化銅、酸化マグネシウム、フッ化酸化マグネシウム、及びフッ化マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属触媒である、請求項11に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/019298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 21/18 (2006.01) i; C07C 17/25 (2006.01) i
FI: C07C17/25; C07C21/18

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)

C07C21/18; C07C17/25

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-104656 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 23 April 1996 (1996-04-23) claims, paragraphs [0012], [0019], [0020], [0034]	1, 2, 4, 6, 8-12
Y		3, 5, 7
Y	WO 2017/104829 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 22 June 2017 (2017-06-22) claims, paragraph [0080]	3, 5, 7
X	JP 2001-508786 A (ELF ATOCHEM SA) 03 July 2001 (2001-07-03) claims	1, 2, 8-12
Y		3
A	JP 2015-117188 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 25 June 2015 (2015-06-25) claims	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 July 2021 (08.07.2021)

Date of mailing of the international search report

10 August 2021 (10.08.2021)

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/019298

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 08-104656 A	23 Apr. 1996	(Family: none)	
WO 2017/104829 A1	22 Jun. 2017	US 2018/0290951 A1 claims, paragraph [0092] EP 3392229 A1 CN 108430959 A	
JP 2001-508786 A	03 Jul. 2001	US 6232513 B1 claims WO 1998/031650 A1 EP 975567 A1 FR 2758556 A CN 1250431 A	
JP 2015-117188 A	25 Jun. 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 21/18(2006.01)i; C07C 17/25(2006.01)i FI: C07C17/25; C07C21/18		
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）） C07C21/18; C07C17/25		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)		
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
X	JP 08-104656 A（昭和電工株式会社）23.04.1996（1996-04-23） 特許請求の範囲，[0012]，[0019]，[0020]，[0034]	1, 2, 4, 6, 8-12
Y		3, 5, 7
Y	WO 2017/104829 A1（旭硝子株式会社）22.06.2017（2017-06-22） 請求の範囲，[0080]	3, 5, 7
X	JP 2001-508786 A（エルフ・アトケム・エス・アー）03.07.2001（2001-07-03） 特許請求の範囲	1, 2, 8-12
Y		3
A	JP 2015-117188 A（旭硝子株式会社）25.06.2015（2015-06-25） 特許請求の範囲	1-12
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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の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抵触するものではなく、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 08.07.2021		国際調査報告の発送日 10.08.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐溝 茂良 4H 5275 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/019298

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	08-104656	A	23.04.1996	(ファミリーなし)	
WO	2017/104829	A1	22.06.2017	US 2018/0290951	A1
				特許請求の範囲, [0092]	
				EP 3392229	A1
				CN 108430959	A
JP	2001-508786	A	03.07.2001	US 6232513	B1
				特許請求の範囲	
				WO 1998/031650	A1
				EP 975567	A1
				FR 2758556	A
				CN 1250431	A
JP	2015-117188	A	25.06.2015	(ファミリーなし)	