(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116568659 A
(43)申请公布日 2023.08.08

(21)申请号 202180084778.3
(22)申请日 2021.12.16
(30)优先权数据
2020-208846 2020.12.16 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.06.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/046641 2021.12.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/131349 JA 2022.06.23
(71)申请人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 高桑达哉 大塚朋生 野口敦史 莲本雄太
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 吕秀平
(51)Int.Cl.
*C07C 19/08*(2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种与现有方法相比使用更容易获得的原料来制造含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的方法。本发明具体提供一种含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法,其包括:将含有二氟甲烷(R－32)的原料气体,在0.6MPaG以上2.0MPaG以下的压力条件下,在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应,由此得到上述反应气体的工序。

CN 116568659 A

1.一种含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法,其特征在于,包括:

将含有二氟甲烷(R－32)的原料气体,在0.6MPaG以上2.0MPaG以下的压力条件下,在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应,由此得到所述反应气体的工序。

2.一种含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法,其特征在于,包括:

将预先加压至0.1MPaG以上2.0MPaG以下的压力的含有二氟甲烷(R－32)的原料气体,供给至低于所述预先加压的压力的压力条件下的反应器,在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应,由此得到所述反应气体的工序。

3.一种含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法,其特征在于,包括:

将含有二氟甲烷(R－32)的原料气体和600℃以上1000℃以下的温度的热介质供给至反应器,将所述原料气体在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应,由此得到所述反应气体的工序。

4.一种含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法,其特征在于,包括:

在将含有二氟甲烷(R－32)的原料气体供给至反应器前,使其与所述二氟甲烷(R－32)的体积的10％以下的氢氟烃气体和/或氢氯氟烃气体合流制成混合气体,将所述混合气体在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应,由此得到所述反应气体的工序。

5.如权利要求2～4中任一项所述的制造方法,其特征在于:

所述反应在0MPaG以上2.0MPaG的范围的压力下进行。

6.如权利要求1～5中任一项所述的制造方法,其特征在于:

所述反应使用铁含量在10质量％以下的金属制反应容器进行。

7.如权利要求1～6中任一项所述的制造方法,其特征在于:

所述原料气体中,所述二氟甲烷(R－32)的含量为10体积％以上100体积％以下。

8.如权利要求1～7中任一项所述的制造方法,其特征在于:

所述反应在700℃以上900℃以下的温度下进行。

9.如权利要求1～8中任一项所述的制造方法,其特征在于:

将所述原料气体供于所述反应的时间即滞留时间为0.01秒以上10秒以下的范围。

10.一种(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的制造方法,其特征在于:

在权利要求1～9中任一项所述的制造方法中,所述反应气体含有1,1,2－三氟乙烷(R－143),

所述(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的制造方法包括:将所述反应气体所含的1,1,2－三氟乙烷(R－143)供于脱氟化氢反应的工序。

# 含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法。

## 背景技术

[0002] 已知1,1,2－三氟乙烷(R－143)是通过将其供于脱氟化氢反应，合成(E,Z)－1,2－二氟乙烯(以下，又记作“R－1132(E,Z)”)的中间体。上述(E)－1,2－二氟乙烯(以下，又记作“R－1132(E)”)因为全球变暖潜能值(GWP)小，所以作为替代温室效应气体的二氟甲烷(R－32)、1,1,1,2,2－五氟乙烷(R－125)的制冷剂受到瞩目。

[0003] 专利文献1公开了1,2－二氟乙烷和1,1,2－三氟乙烷的制造方法，在第3页左上栏作为1,1,2－三氟乙烷的选择制造方法记载了使1－氯三氟乙烯(CTFE)与氢在氢化催化剂的存在下，以气相、100～220℃范围的温度进行反应的方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本特开平1－287044号公报

## 发明内容

[0007] 发明所要解决的技术问题

[0008] 本发明的目的在于：提供一种与现有方法相比使用更容易获得的原料来制造含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的方法。

[0009] 用于解决技术问题的技术方案

[0010] 本发明例如包括以下项所记载的发明。

[0011] 1.一种含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法，其包括：

[0012] 将含有二氟甲烷(R－32)的原料气体，在0.6MPaG以上2.0MPaG以下的压力条件下，在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应，由此得到上述反应气体的工序。

[0013] 2.一种含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法，其包括：

[0014] 将预先加压至0.1MPaG以上2.0MPaG以下的压力的含有二氟甲烷(R－32)的原料气体，供给至低于上述预先加压的压力的压力条件下的反应器，在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应，由此得到上述反应气体的工序。

[0015] 3.一种含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法，其包括：

[0016] 将含有二氟甲烷(R－32)的原料气体和600℃以上1000℃以下的温度的热介质供

给至反应器，将上述原料气体在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应，由此得到上述反应气体的工序。

[0017] 4.一种含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法，其包括：

[0018] 在将含有二氟甲烷(R－32)的原料气体供给至反应器前，使其与上述二氟甲烷(R－32)的体积的10％以下的氢氟烃气体和/或氢氯氟烃气体合流制成混合气体，将上述混合气体在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应，由此得到上述反应气体的工序。

[0019] 5.如上述项2～4中任一项所述的制造方法，其中，

[0020] 上述反应在0MPaG以上2.0MPaG的范围的压力下进行。

[0021] 6.如上述项1～5中任一项所述的制造方法，其中，

[0022] 上述反应使用铁含量在10质量％以下的金属制反应容器进行。

[0023] 7.如上述项1～6中任一项所述的制造方法，其中，

[0024] 上述原料气体中，上述二氟甲烷(R－32)的含量为10体积％以上100体积％以下。

[0025] 8.如上述项1～7中任一项所述的制造方法，其中，

[0026] 上述反应在700℃以上900℃以下的温度下进行。

[0027] 9.如上述项1～8中任一项所述的制造方法，其中，

[0028] 将上述原料气体供于上述反应的时间(滞留时间)为0.01秒以上10秒以下的范围。

[0029] 10.一种(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的制造方法，其中，在上述项1～9中任一项所述的制造方法中，上述反应气体含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)，上述(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的制造方法包括将上述反应气体所含的1,1,2－三氟乙烷(R－143)供于脱氟化氢反应的工序。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明的含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法，与现有方法相比，能够使用更容易获得的原料来制造该反应气体。

## 具体实施方式

[0032] 以下，对本发明的含有1,1,2－三氟乙烷(又称“R－143”)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(又称“R－1132(E,Z)”)的反应气体的制造方法进行详细说明。需要说明的是，上述(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))是指E－1,2－二氟乙烯(R－1132(E))和/或Z－1,2－二氟乙烯(R－1132(Z))。

[0033] 在本说明书中，“预先加压”是指在将原料气体供给至反应器前，在反应器外预先加压至规定压力。

[0034] 在本说明书中，“预先加热”是指将原料气体、热介质、添加气体等供给至反应器前，在反应器外预先加热(所谓预热)至规定温度。

[0035] 在本说明书中，“转化率”是指相对于供给至反应器的二氟甲烷(又称“R－32”)的摩尔量，来自反应器出口的流出气体(＝反应气体)所含的R－32以外的化合物的合计摩尔量的比例(摩尔％)。

[0036] 在本说明书中，“选择率”是指相对于来自反应器出口的流出气体(＝反应气体)所含的R－32以外的化合物的合计摩尔量，该流出气体所含的目的化合物(例如R－143)的摩尔量的比例(摩尔％)。

[0037] 本说明书中使用“～”表示的数值范围是指包含在“～”的前后所记载的数值作为下限值和上限值的范围。

[0038] 本发明的含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法的特征在于，包括：将含有二氟甲烷(R－32)的原料气体在特定的条件下供于包括热分解的反应(伴随R32的热分解的合成反应)，由此得到上述反应气体的工序，具体而言，能够大致分为下述的实施方式1～4。

[0039] (实施方式1)

[0040] 一种含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法，其包括：

[0041] 将含有二氟甲烷(R－32)的原料气体，在0.6MPaG以上2.0MPaG以下的压力条件下，在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应，由此得到上述反应气体的工序。

[0042] (实施方式2)

[0043] 一种含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法，其包括：

[0044] 将预先加压至0.1MPaG以上2.0MPaG以下的压力的含有二氟甲烷(R－32)的原料气体，供给至低于上述预先加压的压力的压力条件下的反应器，在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应，由此得到上述反应气体的工序。

[0045] (实施方式3)

[0046] 一种含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法，其包括：

[0047] 将含有二氟甲烷(R－32)的原料气体和600℃以上1000℃以下的温度的热介质供给至反应器，将上述原料气体在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应，由此得到上述反应气体的工序。

[0048] (实施方式4)

[0049] 一种含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法，其包括：

[0050] 在将含有二氟甲烷(R－32)的原料气体供给至反应器前，使其与上述二氟甲烷(R－32)的体积的10％以下的氢氟烃气体和/或氢氯氟烃气体合流制成混合气体，将上述混合气体在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应，由此得到上述反应气体的工序。

[0051] 根据具有上述特征的本发明的含有1,1,2－三氟乙烷(R－143)和/或(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的反应气体的制造方法，与现有方法相比，能够使用更容易获得的原料来制造该反应气体。现有方法中的原料CTFE难以获得，但本发明所使用的含有二氟甲烷(R－32)的原料气体容易获得的。

[0052] 需要说明的是，本发明中还包括(E,Z)－1,2－二氟乙烯(R－1132(E,Z))的制造方法的发明，其中，在上述实施方式1～4中任一项所述的制造方法中，上述反应气体含有1,1,

2－三氟乙烷(R－143)的情况下，包括使上述反应气体所含的1,1,2－三氟乙烷(R－143)供于脱氟化氢反应的工序。

[0053] 以下，对于上述的实施方式1～4进行说明。

[0054] (实施方式1)

[0055] 实施方式1是含有R－143和/或R－1132(E,Z)的反应气体的制造方法，其特征在于，包括：

[0056] 将含有R－32的原料气体，在0.6MPaG以上2.0MPaG以下的压力条件下，在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应，由此得到上述反应气体的工序。

[0057] 在实施方式1中，将含有R－32的原料气体，在0.6MPaG以上2.0MPaG以下的压力条件下，在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应(以下，又简称为“反应”。)，由此能够合成含有作为目的化合物的R－143和/或R－1132(E,Z)的反应气体。需要说明的是，将原料气体加压至规定压力的操作和以规定温度供于反应的操作能够在反应器内进行。

[0058] 在实施方式1中，关于原料气体，可以只将R－32直接供给反应器，或者也可以用氮气、氩气、二氧化碳等不活泼气体稀释后供给反应器。原料气体中的R－32的含量没有限定，优选在10体积％以上100体积％以下的范围进行调节，较优选90体积％以上100体积％以下的范围。通过稀释至该范围，容易得到抑制R－32完全地脱氟化氢后产生碳的副反应(结焦)的效果。

[0059] 将原料气体供给至上述反应时的压力(反应压力)只要在0.6MPaG以上2.0MPaG以下即可，其中优选1.2MPaG以上2.0MPaG以下，更优选1.5MPaG以上2.0MPaG以下。通过将压力设定在该范围内，能够提高R－32的转化率和R－143和/或R－1132(E,Z)的选择率这两者。

[0060] 需要说明的是，原料气体优选在供给至反应器前预先加压至超过上述反应压力的压力。预先加压的压力条件能够从超过0.6MPaG的压力范围(例如，超过0.6MPaG且为2.1MPaG以下)适当选择。预先加压能够使用公知的压缩机等进行。需要说明的是，预先加压的压力条件的下限值能够设定为0.7MPaG以上0.8MPaG以上等。

[0061] 将原料气体供给至上述反应的温度(反应温度)只要在600℃以上1000℃以下即可，其中较优选为700℃以上900℃以下，更优选为800℃以上850℃以下。通过将反应温度设定在该范围内，能够提高R－32的转化率和R－143和/或R－1132(E,Z)的选择率这两者。

[0062] 作为将原料气体供于上述反应时的加热方法，可以使用公知的方法。可以列举在电炉内加热反应器(反应容器)的方法、使用电热器或流通热介质的护套加热反应器的方法、利用微波加热反应器的方法、加热作为稀释气体的上述不活泼气体后与R－32混合的方法等、以及将这些任意组合的方法。

[0063] 将原料气体供于上述反应的时间(滞留时间)因反应温度、反应压力等而异，优选为0.01秒以上10秒以下，较优选为0.10秒以上1秒以下。使滞留时间成为上述范围的下限值以上时，能够促进R－32的热分解，能够高效地得到R－143和/或R－1132(E,Z)。另外，通过成为上述范围的上限值以下，副反应能够被抑制，并且能够促进R－32的热分解，生产率良好。

[0064] 将原料气体供于上述反应的反应器的形态没有特别限定，可以广泛使用能够耐受上述反应温度和反应压力的公知的反应器。例如，能够使用填充有催化剂的管型的流通型

反应器。作为催化剂，例如可以列举$Al_2O_3$、$CoO_2$等金属氧化物催化剂；Fe、Zn、Co等金属催化剂；Pd/C、Pd/$TiO_2$等氧化物或在碳载体上载持有金属颗粒的催化剂。另外，在不存在催化剂的状态下进行反应时，也可以使用空塔的绝热反应器、填充有用于提高原料气体的混合状态的多孔或非多孔的金属或介质的绝热反应器等。除此以外，还可以使用利用热介质除去热量和/或使反应器内的温度分布均匀化的多管型反应器等。

[0065] 使用空塔的反应器时，在使用内径小的反应器提高传热效率的方法中，例如关于原料气体的流量与反应器内径的关系，优选线速度大，并且传热面积大。

[0066] 作为反应器，具体而言，优选使用由以哈斯特洛伊合金(HASTALLOY)、因康镍合金(INCONEL)、蒙乃尔合金(MONEL)、因科洛伊合金(INCOLLOY)、不锈钢系材质(SUS316等)等为代表的对腐蚀作用具有抵抗性的材料构成的反应器。需要说明的是，在上述反应器中，使用哈斯特洛伊合金(HASTALLOY)、因康镍合金(Inconel)等的铁含量为10质量％以下的金属制反应容器时，也能够抑制发生向反应器内壁的结焦。

[0067] 含有通过实施方式1得到的R－143和/或R－1132(E,Z)的反应气体能够通过供给至适当的精制工序来提高R－143和/或R－1132(E,Z)的纯度后取出。关于精制方法，可以利用蒸馏等公知的精制方法。需要说明的是，在实施方式1中，因反应条件而异，在合适的实施方式中，R－143的选择率为20摩尔％以上(尤其是30～60摩尔％)，R－1132(E)的选择率为2摩尔％以上(尤其是2～7摩尔％)，R－1132(Z)的选择率为3摩尔％以上(尤其是3～11摩尔％)，这些合计的选择率优选为25摩尔％以上(尤其是30～70摩尔％)。

[0068] 实施方式1的反应气体含有R－143的情况下，将反应气体所含的R－143作为新的原料气体，通过将R－143脱氟化氢，能够得到含有R－1132(E,Z)的反应气体。这里，R－1132(E,Z)也能够将含有R－32的原料气体供于包括热分解的反应而直接合成(通过将R－32脱氟化氢得到的CHF碳烯(CHF•)之间的反应进行的R－1132(E,Z)的合成)，经过实施方式1暂时获得含有R－143的反应气体，将R－143作为新的原料气体，通过将R－143脱氟化氢，得到R－1132(E,Z)时的副生物少。也就是说，实施方式1的反应气体所含的R－143作为用于以高选择率得到R－1132(E,Z)的新的原料气体是有用的。

[0069] (实施方式2)

[0070] 实施方式2是含有R－143和/或R－1132(E,Z)的反应气体的制造方法，其特征在于，包括：

[0071] 将预先加压至0.1MPaG以上2.0MPaG以下的压力的含有二氟甲烷(R－32)的原料气体，供给至低于上述预先加压的压力的压力条件下的反应器，在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应，由此得到上述反应气体的工序。

[0072] 在实施方式2中，将预先加压至0.1MPaG以上2.0MPaG以下的压力的含有二氟甲烷(R－32)的原料气体，供给至低于上述预先加压的压力的压力条件下的反应器，在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应(以下，又简称“反应”。)，由此能够合成含有作为目的化合物的R－143和/或R－1132(E,Z)的反应气体。需要说明的是，将原料气体预先加压至规定压力的操作能够在供给至反应器前使用公知的压缩机等进行，以规定压力和规定温度供于反应的操作能够在反应器内进行。另外，原料气体根据需要也能够在进行预先加压的同时进行预先加热或另外进行预先加热。这里，预先加压的下限值能够设定为0.5MPaG以上(或超过0.5MPaG)、1.0MPaG以上(或超过1.0MPaG)、1.5MPaG以上(或超过

1.5MPaG)等。

[0073] 在实施方式2中,关于原料气体,可以只将R－32直接供给反应器,或者也可以用氮气、氩气、二氧化碳等不活泼气体稀释后供给反应器。原料气体中的R－32的含量没有限定,优选在10体积%以上100体积%以下的范围进行调节,较优选90体积%以上100体积%以下的范围。通过稀释至该范围,容易得到抑制R－32完全地脱氟化氢后产生碳的副反应(结焦)的效果。

[0074] 将原料气体供给至上述反应的压力(反应压力)只要是0MPaG以上且低于2.0MPaG(或1.9MPa以下)的范围且在低于上述预先加压的压力的压力条件下即可,其中,优选1.2MPaG以上且低于2.0MPaG(或1.9MPa以下),更优选1.5MPaG以上且低于2.0MPaG(或1.9MPa以下)。通过将压力设定在该范围内,能够提高R－32的转化率和R－143和/或R－1132(E,Z)的选择率这两者。

[0075] 在实施方式2中,通过将原料气体的反应压力设定为低于预先加压的压力的压力条件,能够容易地将原料气体供给至反应器,并且通过使供给至反应器的原料气体产生R－32的浓度局部较高的部分,能够容易使由于R－32的分解而产生的CHF碳烯(CHF•)与R－32反应,容易得到R－143。

[0076] 将原料气体供给至上述反应的温度(反应温度)只要在600℃以上1000℃以下即可,其中较优选为700℃以上900℃以下,更优选为800℃以上850℃以下。通过将反应温度设定在该范围内,能够提高R－32的转化率和R－143和/或R－1132(E,Z)的选择率这两者。

[0077] 作为将原料气体供于上述反应时的加热方法,可以使用公知的方法。可以列举在电炉内加热反应器(反应容器)的方法、使用电热器或流通热介质的护套加热反应器的方法、利用微波加热反应器的方法、加热作为稀释气体的上述不活泼气体后与R－32混合的方法等、以及将这些任意组合的方法。

[0078] 将原料气体供于上述反应的时间(滞留时间)因反应温度、反应压力等而异,优选为0.01秒以上10秒以下,较优选为0.10秒以上1秒以下。使滞留时间成为上述范围的下限值以上时,能够促进R－32的热分解,能够高效地得到R－143和/或R－1132(E,Z)。另外,通过成为上述范围的上限值以下,副反应能够被抑制,并且能够促进R－32的热分解,生产率良好。

[0079] 将原料气体供于上述反应的反应器的形态没有特别限定,可以广泛使用能够耐受上述反应温度和反应压力的公知的反应器。例如,能够使用填充有催化剂的管型的流通型反应器。作为催化剂,例如可以列举$Al_2O_3$、$CoO_2$等金属氧化物催化剂;Fe、Zn、Co等金属催化剂;Pd/C、Pd/$TiO_2$等氧化物或在碳载体上载持有金属颗粒的催化剂。另外,在不存在催化剂的状态下进行反应时,也可以使用空塔的绝热反应器、填充有用于提高原料气体的混合状态的多孔或非多孔的金属或介质的绝热反应器等。除此以外,还可以使用利用热介质除去热量和/或使反应器内的温度分布均匀化的多管型反应器等。

[0080] 使用空塔的反应器时,在使用内径小的反应器提高传热效率的方法中,例如关于原料气体的流量与反应器内径的关系,优选线速度大,并且传热面积大。

[0081] 作为反应器,具体而言,优选使用由以哈斯特洛伊合金(HASTALLOY)、因康镍合金(INCONEL)、蒙乃尔合金(MONEL)、因科洛伊合金(INCOLLOY)、不锈钢系材质(SUS316等)等为代表的对腐蚀作用具有抵抗性的材料构成的反应器。需要说明的是,在上述反应器中,使用

哈斯特洛伊合金(HASTALLOY)、因康镍合金(INCONEL)等的铁含量为10质量%以下的金属制反应容器时,也能够抑制发生向反应器内壁的结焦。

[0082] 含有通过实施方式2得到的R－143和/或R－1132(E,Z)的反应气体能够通过供给至适当的精制工序来提高R－143和/或R－1132(E,Z)的纯度后取出。关于精制方法,可以利用蒸馏等公知的精制方法。需要说明的是,在实施方式2中,因反应条件而异,在合适的实施方式中,R－143的选择率为20摩尔%以上(尤其是30～60摩尔%),R－1132(E)的选择率为2摩尔%以上(尤其是2～7摩尔%),R－1132(Z)的选择率为3摩尔%以上(尤其是3～11摩尔%),这些合计的选择率优选为25摩尔%以上(尤其是30～70摩尔%)。

[0083] 实施方式2的反应气体含有R－143的情况下,将反应气体所含的R－143作为新的原料气体,通过将R－143脱氟化氢,能够得到含有R－1132(E,Z)的反应气体。这里,R－1132(E,Z)能够将含有R－32的原料气体供于包括热分解的反应而直接合成(通过将R－32脱氟化氢得到的CHF碳烯(CHF•)之间的反应进行的R－1132(E,Z)的合成),经过实施方式2暂时获得含有R－143的反应气体,将R－143作为新的原料气体,通过将R－143脱氟化氢,得到R－1132(E,Z)时的副生物少。也就是说,实施方式2的反应气体所含的R－143作为用于以高选择率得到R－1132(E,Z)的新的原料气体是有用的。

[0084] (实施方式3)

[0085] 实施方式3是含有R－143和/或R－1132(E,Z)的反应气体的制造方法,其特征在于,包括:

[0086] 将含有二氟甲烷(R－32)的原料气体和600℃以上1000℃以下的温度的热介质供给至反应器,将上述原料气体在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应,由此得到上述反应气体的工序。

[0087] 在实施方式3中,将含有R－32的原料气体和600℃以上1000℃以下的温度的热介质供给至反应器,将上述原料气体在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括分解的反应(以下,又简称为“反应”。),由此能够合成含有作为目的化合物的R－143和/或R－1132(E,Z)的反应气体。这里,实施方式3中,至少热介质在被供给至反应器前预先加热至600℃以上1000℃以下的温度,原料气体在被供给至反应器前不必被预先加热。然而,原料气体在被供给至反应器前,与热介质一起或与热介质分开预先加热至600℃以上1000℃以下的温度,原料气体与热介质分别被供给至反应器前,可以在任意位置(优选反应器入口)合流,被供给至反应器。

[0088] 需要说明的是,将热介质预先加热至规定温度的操作在反应器外进行,任选对原料气体进行预先加热时的操作在反应器外进行,之后将原料气体以规定温度供给至反应的操作在反应器内进行。

[0089] 在实施方式3中,关于原料气体,可以只将R－32直接供给反应器,或者也可以用氮气、氩气、二氧化碳等不活泼气体稀释后供给反应器。原料气体中的R－32的含量没有限定,优选在10体积%以上100体积%以下的范围进行调节,较优选90体积%以上100体积%以下的范围。通过稀释至该范围,容易得到抑制R－32完全地脱氟化氢后产生碳的副反应(结焦)的效果。

[0090] 作为热介质,是指在常温下为液体且热输送能力和热保持能力高的物质,使用热介质的情况下,容易高效地将反应器内维持在规定的反应温度。作为热介质,只要是不与原

料气体直接反应的介质即可，例如可以列举水、无水氟化氢等。这些热介质可以在反应器外，在加压下或非加压下加热至600℃以上1000℃以下的温度后供给至反应器即可。热介质的使用量没有限定，将反应时的原料气体与热介质的合计量(摩尔浓度)设为100摩尔%时，热介质的含量优选为10～90摩尔%，较优选为20～70摩尔%。

[0091] 在反应器中，将原料气体供于上述反应的温度(反应温度)只要是在600℃以上1000℃以下即可，其中较优选为700℃以上900℃以下，更优选为800℃以上850℃以下。通过将反应温度设定在该范围内，能够提高R－32的转化率和R－143和/或R－1132(E,Z)的选择率这两者。

[0092] 关于将原料气体供给至上述反应的压力(反应压力)，优选为0.1MPaG以上2.0MPaG以下。其中，较优选为1.2MPaG以上2.0MPaG以下，更优选为1.5MPaG以上2.0MPaG以下。通过将压力设定在该范围内，能够提高R－32的转化率和R－143和/或R－1132(E,Z)的选择率这两者。

[0093] 需要说明的是，原料气体和/或热介质(包括这些的混合气体的情况)在被供给至反应器前，优选被预先加压至超过上述反应压力的压力。预先加压的压力条件能够从超过0.1MPaG的压力范围(例如，超过0.1MPaG且为2.1MPaG以下)适当选择。预先加压能够使用公知的压缩机等进行。需要说明的是，预先加压的压力条件的下限值能够设定为0.2MPaG以上、0.3MPaG以上等。

[0094] 将原料气体供于上述反应的时间(滞留时间)因反应温度、反应压力等而异，优选为0.01秒以上10秒以下，较优选为0.10秒以上1秒以下。使滞留时间成为上述范围的下限值以上时，能够促进R－32的热分解，能够高效地得到R－143。另外，通过成为上述范围的上限值以下，副反应能够被抑制，并且能够促进R－32的热分解，生产率良好。

[0095] 作为将原料气体供于上述反应时的加热方法，可以使用公知的方法。可以列举在电炉内加热反应器(反应容器)的方法、使用电热器或流通热介质的护套加热反应器的方法、利用微波加热反应器的方法、加热作为稀释气体的上述不活泼气体后与R－32混合的方法等、以及将这些任意组合的方法。

[0096] 将原料气体供于上述反应的时间(滞留时间)因反应温度、反应压力等而异，优选为0.01秒以上10秒以下，较优选为0.10秒以上1秒以下。使滞留时间成为上述范围的下限值以上时，能够促进R－32的热分解，能够高效地得到R－143和/或R－1132(E,Z)。另外，通过成为上述范围的上限值以下，副反应能够被抑制，并且能够促进R－32的热分解，生产率良好。

[0097] 将原料气体供于上述反应的反应器的形态没有特别限定，可以广泛使用能够耐受上述反应温度和反应压力的公知的反应器。例如，能够使用填充有催化剂的管型的流通型反应器。作为催化剂，例如可以列举$Al_2O_3$、$CoO_2$等金属氧化物催化剂；Fe、Zn、Co等金属催化剂；Pd/C、Pd/$TiO_2$等氧化物或在碳载体上载持有金属颗粒的催化剂。另外，在不存在催化剂的状态下进行反应时，也可以使用空塔的绝热反应器、填充有用于提高原料气体的混合状态的多孔或非多孔的金属或介质的绝热反应器等。除此以外，还可以使用利用热介质除去热量和/或使反应器内的温度分布均匀化的多管型反应器等。

[0098] 使用空塔的反应器时，在使用内径小的反应器提高传热效率的方法中，例如关于原料气体的流量与反应器内径的关系，优选线速度大，并且传热面积大。

[0099] 作为反应器，具体而言，优选使用由以哈斯特洛伊合金(HASTALLOY)、因康镍合金(INCONEL)、蒙乃尔合金(MONEL)、因科洛伊合金(INCOLLOY)、不锈钢系材质(SUS316等)等为代表的对腐蚀作用具有抵抗性的材料构成的反应器。需要说明的是，在上述反应器中，使用哈斯特洛伊合金(HASTALLOY)、因康镍合金(INCONEL)等的铁含量为10质量％以下的金属制反应容器时，也能够抑制发生向反应器内壁的结焦。

[0100] 含有通过实施方式3得到的R－143和/或R－1132(E,Z)的反应气体能够通过供给至适当的精制工序来提高R－143和/或R－1132(E,Z)的纯度后取出。关于精制方法，可以利用蒸馏等公知的精制方法。需要说明的是，在实施方式3中，因反应条件而异，在合适的实施方式中，R－143的选择率为20摩尔％以上(尤其是30～60摩尔％)，R－1132(E)的选择率为2摩尔％以上(尤其是2～7摩尔％)，R－1132(Z)的选择率为3摩尔％以上(尤其是3～11摩尔％)，这些合计的选择率优选为25摩尔％以上(尤其是30～70摩尔％)。

[0101] 实施方式3的反应气体含有R－143的情况下，将反应气体所含的R－143作为新的原料气体，通过将R－143脱氟化氢，能够得到含有R－1132(E,Z)的反应气体。这里，R－1132(E,Z)能够将含有R－32的原料气体供于包括热分解的反应而直接合成(通过将R－32脱氟化氢得到的CHF碳烯(CHF·)之间的反应进行的R－1132(E,Z)的合成)，经过实施方式3暂时获得含有R－143的反应气体，将R－143作为新的原料气体，通过将R－143脱氟化氢，得到R－1132(E,Z)时的副生物少。也就是说，实施方式3的反应气体所含的R－143作为用于以高选择率得到R－1132(E,Z)的新的原料气体是有用的。

[0102] (实施方式4)

[0103] 实施方式4是含有R－143和/或R－1132(E,Z)的反应气体的制造方法，其特征在于，包括：

[0104] 将含有R－32的原料气体供给至反应器前，使其与上述R－32的体积的10％以下的氢氟烃气体和/或氢氯氟烃气体合流，制成混合气体，将上述混合气体在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应，由此得到上述反应气体的工序。

[0105] 实施方式4中，在将含有R－32的原料气体供给至反应器前，使其与上述R－32的体积的10％以下的氢氟烃气体和/或氢氯氟烃气体(又称“HFC气体等”)合流，制成混合气体，将上述混合气体在600℃以上1000℃以下的温度下供于包括热分解的反应(以下，又简称为“反应”。)，能够合成含有作为目的化合物的R－143和/或R－1132(E,Z)的反应气体。需要说明的是，将原料气体与HFC气体等合流的操作优选在反应器入口进行，之后将混合气体以规定温度供于反应的操作在反应器内进行。另外，原料气体可以根据需要与HFC气体等一起预先加热或分别进行预先加热。

[0106] 在实施方式4中，作为原料气体，可以只将R－32直接供给反应器，或者也可以用氮气、氩气、二氧化碳等不活泼气体稀释后供给反应器。原料气体中的R－32的含量没有限定，优选在10体积％以上100体积％以下的范围进行调节，较优选90体积％以上100体积％以下的范围。通过稀释至该范围，容易得到抑制R－32完全地脱氟化氢后产生碳的副反应(结焦)的效果。

[0107] 原料气体优选在反应器入口通过与R－32的体积的10％以下的HFC气体等合流，成为混合气体，之后混合气体被供于包括热分解的反应。这里，作为HFC气体等，只要是氢氟烃气体和/或氢氯氟烃气体即可，具体而言，可以列举R－134、R－134a、R－31、R－125、R－

143a、R－143、R－23、R－41、R1123等单独或2种以上的混合气体。这些HFC气体等可以是与原料气体新混合的，也可以是循环利用作为重复实施实施方式4时的副生物而产生的物质，并进行混合。通过混合这些HFC气体等，能够提高R－32的热分解速度，与单独R－32的情况相比，反应时容易在同温度且同滞留时间时获得高转化率。关于HFC气体等混合比例，只要是上述R－32的体积的10％以下即可，在其中优选5体积％以下的范围。HFC气体等的混合比例的下限值没有限定，优选上述R－32的体积的0.01％以上。

[0108] 使原料气体与HFC气体等合流，在反应器中将混合气体供于上述反应的温度(反应温度)只要是600℃以上1000℃以下即可，其中较优选700℃以上900℃以下，更优选800℃以上850℃以下。通过将反应温度设定为该范围内，能够提高混合气体所含的R－32和HFC气体等转化率以及R－143和/或R－1132(E,Z)的选择率这两者。

[0109] 将混合气体供给至上述反应的压力(反应压力)优选0.1MPaG以上2.0MPaG以下。其中较优选1.2MPaG以上2.0MPaG以下，更优选1.5MPaG以上2.0MPaG以下。通过将压力设定在该范围内，能够提高混合气体所含的R－32和HFC气体等的转化率以及R－143和/或R－1132(E,Z)的选择率这两者。

[0110] 需要说明的是，原料气体和/或HFC气体等(包括这些的混合气体的情况)在被供给至反应器前，优选被预先加压至超过上述反应压力的压力。预先加压的压力条件能够从超过0.1MPaG的压力范围(例如，超过0.1MPaG且为2.1MPaG以下)适当选择。预先加压能够使用公知的压缩机等进行。需要说明的是，预先加压的压力条件的下限值能够设定为0.2MPaG以上、0.3MPaG以上等。

[0111] 作为将混合气体供于上述反应时的加热方法，可以使用公知的方法。可以列举在电炉内加热反应器(反应容器)的方法、使用电热器或流通热介质的护套加热反应器的方法、利用微波加热反应器的方法、加热作为稀释气体的上述不活泼气体后与R－32混合的方法等、以及将这些任意组合的方法。

[0112] 将混合气体供于上述反应的时间(滞留时间)因反应温度、反应压力等而异，优选为0.01秒以上10秒以下，较优选为0.10秒以上1秒以下。使滞留时间成为上述范围的下限值以上时，能够促进R－32的热分解，能够高效地得到R－143和/或R－1132(E,Z)。另外，通过成为上述范围的上限值以下，副反应能够被抑制，并且能够促进R－32的热分解，生产率良好。

[0113] 将混合气体供于上述反应的反应器的形态没有特别限定，可以广泛使用能够耐受上述反应温度和反应压力的公知的反应器。例如，能够使用填充有催化剂的管型的流通型反应器。作为催化剂，例如可以列举$Al_2O_3$、$CoO_2$等金属氧化物催化剂；Fe、Zn、Co等金属催化剂；Pd/C、Pd/$TiO_2$等氧化物或在碳载体上载持有金属颗粒的催化剂。另外，在不存在催化剂的状态下进行反应时，也可以使用空塔的绝热反应器、填充有用于提高混合气体的混合状态的多孔或非多孔的金属或介质的绝热反应器等。除此以外，还可以使用利用热介质除去热量和/或使反应器内的温度分布均匀化的多管型反应器等。

[0114] 使用空塔的反应器时，在使用内径小的反应器提高传热效率的方法中，例如关于原料气体的流量与反应器内径的关系，优选线速度大，并且传热面积大。

[0115] 作为反应器，具体而言，优选使用由以哈斯特洛伊合金(HASTALLOY)、因康镍合金(INCONEL)、蒙乃尔合金(MONEL)、因科洛伊合金(INCOLLOY)、不锈钢系材质(SUS316等)等为

代表的对腐蚀作用具有抵抗性的材料构成的反应器。需要说明的是,在上述反应器中,使用哈斯特洛伊合金(HASTALLOY)、因康镍合金(INCONEL)等的铁含量为10质量%以下的金属制反应容器时,也能够抑制发生向反应器内壁的结焦。

[0116] 含有通过实施方式4得到的R－143和/或R－1132(E,Z)的反应气体能够通过供给至适当的精制工序来提高R－143和/或R－1132(E,Z)的纯度后取出。关于精制方法,可以利用蒸馏等公知的精制方法。需要说明的是,在实施方式4中,因反应条件而异,在合适的实施方式中,R－143的选择率为20摩尔%以上(尤其是30～60摩尔%),R－1132(E)的选择率为2摩尔%以上(尤其是2～7摩尔%),R－1132(Z)的选择率为3摩尔%以上(尤其是3～11摩尔%),这些合计的选择率优选为25摩尔%以上(尤其是30～70摩尔%)。

[0117] 实施方式4的反应气体含有R－143的情况下,将反应气体所含的R－143作为新的原料气体,通过将R－143脱氟化氢,能够得到含有R－1132(E,Z)的反应气体。这里,R－1132(E,Z)能够将含有R－32的原料气体供于包括热分解的反应而直接合成(通过将R－32脱氟化氢得到的CHF碳烯(CHF·)之间的反应进行的R－1132(E,Z)的合成),经过实施方式4暂时获得含有R－143的反应气体,将R－143作为新的原料气体,通过将R－143脱氟化氢,得到R－1132(E,Z)时的副生物少。也就是说,实施方式4的反应气体所含的R－143作为用于以高选择率得到R－1132(E,Z)的新的原料气体是有用的。

[0118] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但本发明不受这些例子任何限定,在不脱离本发明的主旨的范围内,当然可以以各种方式实施。

[0119] 实施例

[0120] 以下,基于实验例,对本发明的制造方法的实施方式1～4进行更具体说明。但是,本发明的制造方法不限定于实验例的范围。

[0121] 在以下的实验例1～4中,各成分的组成利用气相色谱(MS检测器)进行分析。

[0122] 实验例1(实施方式2:加压条件对反应性能的影响)

[0123] 在表1所示的反应条件下,将仅含R－32的原料气体供于包括热分解的反应,由此得到含有R－143和R－1132(E,Z)的反应气体。

[0124] [表1]

| | No.1 | No.2 | No.3 | No.4 |
|---|---|---|---|---|
| **反应条件** | | | | |
| **原料气体** | R32 | R32 | R32 | R32 |
| **反应管材料** | Inconel600 | Inconel600 | Inconel600 | Inconel600 |
| **预先加压压力（MPaG）** | 0.35 | 0.98 | 0.66 | 1.5 |
| **反应压力（MPaG）** | 0.3 | 0.9 | 0.6 | 1.4 |
| **反应温度（℃）** | 850 | 850 | 850 | 850 |
| **滞留时间（sec）** | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 |
| **反应性能** | | | | |
| **原料转化率** | 3.3% | 4.4% | 3.9% | 5.0% |
| R143、R1132(E,Z)**收率（%）** | 1.8% | 2.6% | 2.2% | 3.1% |
| **反应气体中的选择率** | | | | |
| CH4 | 0.5% | 0.4% | 0.4% | 0.3% |
| R23 | 2.3% | 1.9% | 2.0% | 1.6% |
| VDF | 2.5% | 2.1% | 2.2% | 1.9% |
| CH三CH | 1.1% | 0.9% | 0.9% | 0.8% |
| R1123 | 1.4% | 0.9% | 1.1% | 0.7% |
| R41 | 10.6% | 9.8% | 10.1% | 9.4% |
| R1132E | 6.7% | 3.6% | 5.0% | 2.1% |
| R143a | 0.0% | 0.0% | 0.0% | 0.0% |
| R1132Z | 10.9% | 5.9% | 8.1% | 3.3% |
| R134a | 6.5% | 5.1% | 5.6% | 4.6% |
| R134 | 20.1% | 19.3% | 19.7% | 18.7% |
| R143 | 35.6% | 48.9% | 43.3% | 55.6% |
| **其他** | 1.8% | 1.2% | 1.5% | 1.0% |

[0125]

[0126] 如表1的结果所示，通过实施方式2的制造方法，与现有方法相比，能够使用容易获得的原料，以高选择率（这些的合计的选择率）得到目的物（R－143、R－1132(E)和R－1132(Z)）。

[0127] 实验例2（实施方式3：热介质的有无对反应性能的影响）

[0128] 在表2所示的反应条件下，将仅含R－32的原料气体供于使用热介质包含热分解的反应，由此得到含有R－143和R－1132(E,Z)的反应气体。

[0129] [表2]

| | No.1 | No.2 |
|---|---|---|
| 反应条件 | | |
| 原料气体 | R32 | R32 |
| 反应管材料 | Inconel600 | Inconel600 |
| 预先加压压力（MPaG） | 0.22 | 0.22 |
| 反应压力（MPaG） | 0.2 | 0.2 |
| 反应温度（℃） | 800 | 800 |
| 滞留时间（秒） | 1.83 | 1.83 |
| 稀释气体 | 无 | HF |
| 热介质的摩尔浓度[%] | - | 60 |
| 反应性能 | | |
| 转化率 | 6.2% | 7.9% |
| R143+R1132(E,Z) 合计收率（%） | 2.9% | 3.9% |
| [0130] 反应气体中的选择率 | | |
| CH4 | 0.4% | 0.5% |
| R23 | 1.9% | 2.1% |
| VDF | 3.3% | 2.6% |
| CH三CH | 1.3% | 0.1% |
| R1123 | 1.4% | 1.4% |
| R41 | 12.9% | 12.3% |
| R1132E | 6.7% | 4.7% |
| R143a | 0.0% | 0.0% |
| R1132Z | 11.2% | 6.6% |
| R134a | 5.3% | 5.0% |
| R134 | 25.7% | 24.1% |
| R143 | 28.6% | 37.6% |
| 其他 | 1.2% | 3.0% |

[0131] 如表2的结果所示，通过实施方式3的制造方法，与现有方法相比，能够使用容易获得的原料，以高选择率(这些的合计的选择率)得到目的物(R－143、R－1132(E)和R－1132(Z))。

[0132] 实验例3(实施方式4:添加气体的有无对反应性能的影响)

[0133] 在表3所示的反应条件下，将仅含R－32的原料气体与添加气体混合，供于包括热分解的反应，由此得到含有R－143和R－1132(E,Z)的反应气体。

[0134] [表3]

| | No.1 | No.2 |
|---|---|---|
| 反应条件 | | |
| 原料气体 | R32 | R32 |
| 添加气体种类 | R31 | 无 |
| 反应管材料 | SUS316 | SUS316 |
| 预先加压压力（MP | 0.007 | 0.007 |
| 反应压力（MPaG | 0.005 | 0.005 |
| 温度（℃） | 900 | 900 |
| 滞留时间（秒） | 0.1 | 0.1 |
| 添加气体体积% | 1 | 0 |
| 反应性能 | | |
| 原料转化率 | 7.1% | 5.6% |
| R143+R1132(E,Z) | 3.3% | 1.1% |
| 反应气体中的选择率 | | |
| CH4 | 0.0% | 0.4% |
| CH≡CH | 0.5% | 1.4% |
| CO2 | 0.0% | 0.0% |
| R23 | 0.0% | 1.2% |
| VDF | 0.0% | 2.8% |
| R1123 | 3.0% | 3.7% |
| R41 | 10.0% | 16.5% |
| R1132E | 18.0% | 7.3% |
| R1132Z | 28.0% | 11.2% |
| R134 | 2.0% | 15.0% |
| R143 | 21.5% | 10.6% |
| R143a | 1.0% | 2.0% |
| 其他 | 16.0% | 27.9% |

[0136] 如表3的结果所示，通过实施方式4的制造方法，与现有方法相比，能够使用容易获得的原料，以高选择率(这些的合计的选择率)得到目的物(R－143、R－1132(E)和R－1132(Z))。

[0137] 实验例4(原料气体的不同对于反应性能的影响)

[0138] 在表4所示的反应条件下，将R－32、R143分别作为原料气体，得到含有R－1132(E,Z)的反应气体。

[0139] [表4]

| 反应条件 | 从R32直接生成R1132 | 从R143利用脱HF催化剂生成R1132 |
|---|---|---|
| 原料气体 | R32 | R143 |
| 反应管材料 | Inconel600 | Inconel600 |
| 预先加压压力（MPaG） | 0.35 | 0.35 |
| 反应压力（MPaG） | 0.3 | 0.3 |
| 反应温度（℃） | 850 | 850 |
| 滞留时间（sec） | 0.17 | 0.17 |
| 反应性能 | | |
| 原料转化率 | 3.3% | 3.3% |
| R1132(E,Z)选择率（%） | 18% | 52.3% |

[0140]

| 反应气体中的选择率 | | |
|---|---|---|
| CH4 | 0.5% | 0.5% |
| R23 | 2.3% | 2.3% |
| VDF | 2.5% | 2.5% |
| CH≡CH | 1.1% | 1.1% |
| R1123 | 1.4% | 1.4% |
| R41 | 10.6% | 10.6% |
| R1132E | 6.7% | 11.2% |
| R143a | 0.0% | 0.1% |
| R1132Z | 10.9% | 41.1% |
| R134a | 6.5% | 6.5% |
| R134 | 20.1% | 20.1% |
| R143 | 35.6% | 0.0% |
| 其他 | 1.8% | 2.5% |

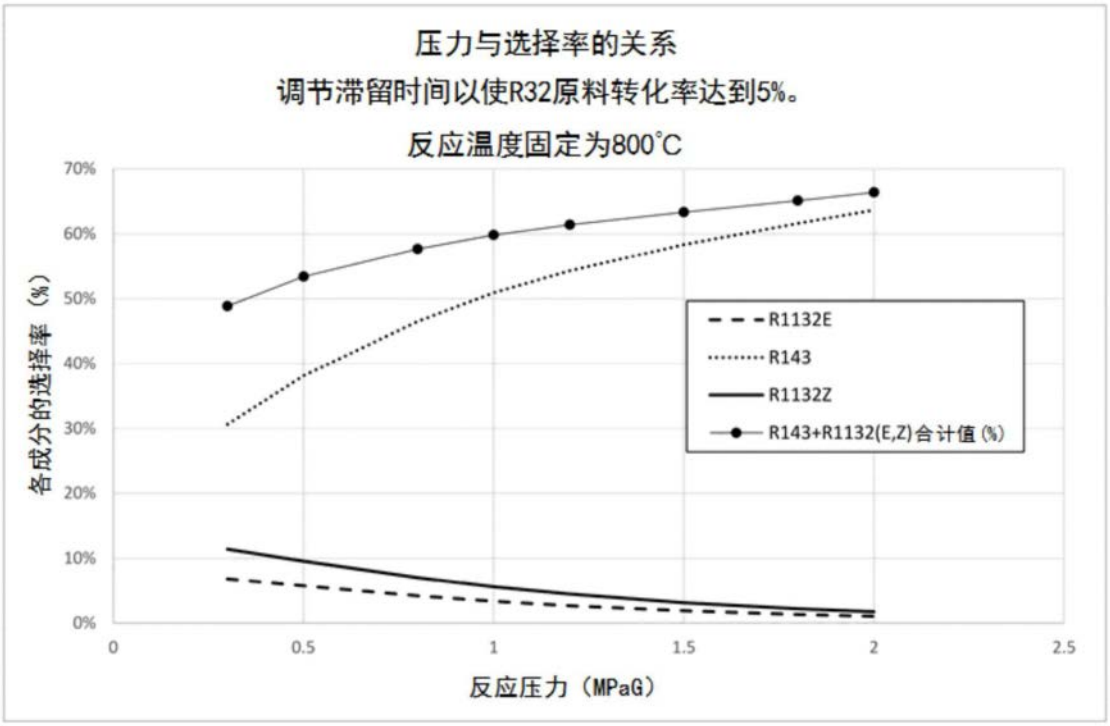
[0141] 如表4的结果所示，与将R－32作为原料气体得到含有R－1132(E,Z)的反应气体的情况相比，将R－143作为原料气体得到含有R－1132(E,Z)的反应气体的情况下，目的物的选择率高(副生物少)。

[0142] 实验例5(反应压力的不同对于反应性能的影响)

[0143] 将仅含R－32的原料气体供于包括热分解的反应，由此得到含有R－143和R－1132(E,Z)的反应气体。需要说明的是，作为反应条件，调节滞留时间以使R－32转化率达到5摩尔%，反应温度固定为800℃。将反应压力的不同对于反应性能的影响示于表5。

[0144] [表5]

[0145]




[0146] 如表5的结果所示，为了以高选择率(这些的合算的选择率)得到目的物(R－143、R－1132(E)和R－1132(Z))，反应压力优选0.5MPaG以上2.0MPa以下，较优选1.0MPaG以上2.0MPa以下，更优选1.5MPaG以上2.0MPa以下。