



(21) 申請案號：108100937 (22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 10 日
 (51) Int. Cl. : C07C17/00 (2006.01) C07C19/08 (2006.01)
 (30) 優先權：2018/01/17 日本 2018-005823
 (71) 申請人：日商昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)
 日本
 (72) 發明人：福地陽介 FUKUCHI, YOHSUKE (JP)；菅原智和 SUGAWARA, TOMOKAZU
 (JP)；小黑慎也 OGURO, SHINYA (JP)；小林浩 KOBAYASHI, HIROSHI (JP)
 (74) 代理人：林志剛
 申請實體審查：有 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：1 共 21 頁

(54) 名稱

四氟甲烷之製造方法

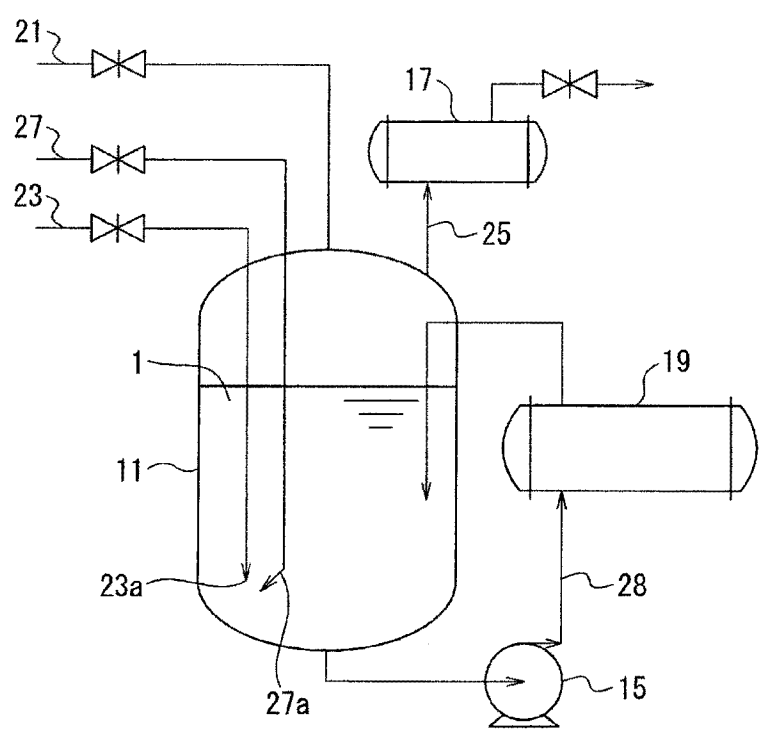
(57) 摘要

本發明提供不易損傷反應裝置，而可安全且便宜地穩定製造四氟甲烷的四氟甲烷之製造方法。其係包含於含有以化學式 $C_pH_qCl_rF_s$ (化學式中之 p 為 3 以上 18 以下之整數， q 為 0 以上 3 以下之整數， r 為 0 以上 9 以下之整數， s 為 5 以上 30 以下之整數) 表示且不具有碳-碳不飽和鍵之氟化烴的原料液(1)中，導入氟氣，同時以氣體狀導入反應誘發劑，而製造四氟甲烷。反應誘發劑係藉由與氟氣反應，而誘發自氟化烴與氟氣生成四氟甲烷之反應者，且係選自於常溫常壓下為氣體之烴及氫氣中之至少一種。

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1 . . . 原料液
- 11 . . . 反應容器
- 15 . . . 液循環泵
- 17 . . . 熱交換器
- 19 . . . 熱交換器
- 21 . . . 原料液饋入用配管
- 23 . . . 氟氣用配管
- 23a . . . 吹入口
- 25 . . . 排氣用配管
- 27 . . . 反應誘發劑用配管
- 27a . . . 吹入口
- 28 . . . 循環用配管



【圖 1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

四氟甲烷之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明有關四氟甲烷之製造方法。

【先前技術】

【0002】作為四氟甲烷之製造方法，已知有使固體碳與氟氣反應之方法、使氣體烴與氟氣反應之方法、使碳材料與金屬、金屬氟化物或熔融氧化鋁混合後與氟氣反應之方法(參見專利文獻1、2)等。

使固體碳與氟氣反應之方法係伴隨火焰之燃燒反應，由於產生非常大的反應熱，故有氟氣之吹入口或反應容器材質本身與氟氣反應而受腐蝕之虞。若以不發生火焰之方式進行反應，則有反應熱不充分而使四氟甲烷收率變低之情況。

【0003】又，使氣體烴與氟氣反應之方法亦係伴隨火焰之燃燒反應，由於產生非常大的反應熱，故有氟氣之吹入口或反應容器材質本身與氟氣反應而受腐蝕之虞。為了以不發生火焰之方式進行反應，而有以氬氣等惰性氣體稀釋氟氣而減小反應熱之手段，但由於必須使所得之四氟甲烷與惰性氣體分離純化之步驟，故有製造成本上升之問題。

使碳材料與金屬、金屬氟化物或熔融氧化鋁混合後與氟氣反應之方法係溫和進行碳材料與氟氣之反應的方法，由於並非使碳-碳間鍵切斷般之反應條件，故並不適於四氟甲烷之合成。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本專利公開公報平成6年第298681號

[專利文獻2]日本專利公開公報平成11年第180706號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】如此，以往之四氟甲烷之製造方法係進行使反應裝置損傷之程度的激烈反應，若在溫和條件下進行反應雖可抑制反應裝置之損傷但難以使四氟甲烷成為主生成物。

本發明之課題在於提供不易損傷反應裝置，而可安全且廉價地穩定製造四氟甲烷的四氟甲烷之製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0006】為了解決上述課題，本發明之一態樣係如以下之[1]~[3]。

[1]一種四氟甲烷之製造方法，其係包含：於含有以化學式 $C_pH_qCl_rF_s$ (前述化學式中之 p 為 3 以上 18 以下之整

數， q 為0以上3以下之整數， r 為0以上9以下之整數， s 為5以上30以下之整數)表示且不具有碳-碳不飽和鍵之氟化烴的原料液中，導入氟氣，同時以氣體狀導入反應誘發劑，

前述反應誘發劑係藉由與前述氟氣反應，而誘發自前述氟化烴與前述氟氣生成四氟甲烷之反應者，且係選自於常溫常壓下為氣體之烴及氫氣中之至少一種。

【0007】 [2]如[1]之四氟甲烷之製造方法，其中前述反應誘發劑係氫氣。

[3]如[1]或[2]之四氟甲烷之製造方法，其中前述氟化烴係選自全氟碳、氟氫碳、氯氟碳、氯氟氫碳、氯三氟乙烯聚合物及全氟聚醚中之至少1種含氟物質。

[發明效果]

【0008】 依據本發明，可不損傷反應裝置而安全且廉價地穩定製造四氟甲烷。

【圖式簡單說明】

【0009】 圖1係說明本發明之四氟甲烷之製造方法之一實施形態之圖，係說明四氟甲烷之反應裝置的構成之示意圖。

【實施方式】

【0010】 以下針對本發明之一實施形態加以說明。又，本實施形態係顯示本發明之一例者，本發明並非限定

於本實施形態。又，可對本實施形態加以各種變更或改良，該施加各種變更或改良之形態可包含於本發明。

【0011】使活性碳與氟氣反應而製造四氟甲烷之先前四氟甲烷之製造方法中，作為自反應場去除反應熱之路徑，有經由將藉由反應熱而加熱之環境中之氣體將熱排出至外部之路徑，與經由將藉由反應熱而加熱之反應裝置(例如氟氣吹入口或反應容器)將熱排出至外部之路徑。然而，氣體之熱容量較小故經由氣體排出之熱量少，大部分之反應熱被使用於反應裝置之加熱。其結果，使反應裝置成為高溫，引起反應裝置與氟氣之反應，而浸蝕反應裝置造成損傷。

【0012】本發明人等經積極檢討之結果，發現藉由使自氟化烴與氟氣生成四氟甲烷之反應於液相中進行，而可降低反應場之溫度，進而藉由誘發自氟化烴與氟氣生成四氟甲烷之反應的反應誘發劑共存於反應場中，可在低溫之液相中發生若不是非常高溫則無法發生之氟化烴之碳-碳鍵之開裂反應。

【0013】亦即，本發明人等發現即使於液體氟化烴中吹入氟氣，亦不易發生氟化烴與氟氣之反應，但若共存有反應誘發劑，則以反應誘發劑與氟氣之反應誘發而在低溫下發生氟化烴與氟氣之反應，生成四氟甲烷。

【0014】其機制可認為如下。若自吹入口對液體氟化烴吹入氟氣與氣體狀反應誘發劑，則於氟氣之吹入口周邊形成含有氟氣與反應誘發劑之氣泡，於該氣泡內引起氟氣

與反應誘發劑之反應，因該反應之反應熱而使氣泡溫度上升。反應誘發劑由於使氣泡溫度上升，故僅於反應初期使用。

【0015】於氣泡自氟氣之吹入口離開之前，溫度上升之氣泡與周圍液相之氣液界面中，引起氣泡中的氟氣與液相中之氟化烴之反應。藉由該反應之反應熱使氣泡周圍之氟化烴氣化，而與氣泡內之氟氣反應。藉此，於氟氣之吹入口周邊形成比液相溫度高約 20°C 以上溫度之區域(以下記載為「高溫反應區域」)。認為藉由持續供給氟氣，而於該高溫反應區域內繼續氟化烴與氟氣之反應，但由於其反應熱使周圍液相(亦即氟化烴)持續蒸發，故抑制液相之溫度上升。

【0016】本實施形態之四氟甲烷之製造方法係包含於含有以化學式 $\text{C}_p\text{H}_q\text{Cl}_r\text{F}_s$ 表示且不具有碳-碳不飽和鍵之氟化烴(本說明書中，有時亦簡稱為「氟化烴」)的原料液中，導入氟氣，並且以氣體狀導入反應誘發劑。該反應誘發劑係藉由與氟氣反應，而誘發自氟化烴與氟氣生成四氟甲烷之反應者，且係選自於常溫常壓下為氣體之烴及氫氣中之至少一種。本文中，上述化學式中之 p 為3以上18以下之整數， q 為0以上3以下之整數， r 為0以上9以下之整數， s 為5以上30以下之整數。

【0017】由於即使於氟化烴不易與氟氣反應之情況下，藉由上述機制亦可於以反應誘發劑與氟氣之反應誘發而在低溫下發生氟化烴與氟氣之反應，故除了不易使反應

場之異常溫度上升或因氟氣產生反應裝置之損傷以外，可以高收率且安全且廉價地穩定製造四氟甲烷。

【0018】且，並不需要以對氟氣具有耐蝕性之昂貴材料(例如鎳合金、哈斯合金(HASTELLOY)(註冊商標)、蒙納合金(MONEL)(註冊商標))製造反應裝置，可藉不鏽鋼等之一般鋼製造反應裝置，故反應裝置便宜。

所得之四氟甲烷可使用作為例如半導體製造步驟中之基板的蝕刻劑、腔室之清潔劑。

【0019】以下，針對本實施形態之四氟甲烷之製造方法進而詳細說明。

(1)氟化烴

氟化烴係以化學式 $C_pH_qCl_rF_s$ 表示且不具有碳-碳不飽和鍵之飽和烴。該氟化烴可為直鏈狀烴、分支鏈烴、環狀烴之任一者，且亦可為不含氫原子或氯原子之化合物。作為氟化烴之例舉例為選自全氟碳、氟氫碳、氯氟碳、氯氟氫碳、氯三氟乙烯聚合物及全氟聚醚中之至少1種含氟物質。

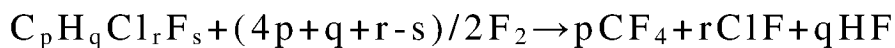
【0020】作為氯三氟乙烯聚合物之具體例可舉例DAIFLON OIL(註冊商標)，作為全氟聚醚之具體例可舉例FOMBLIN OIL(註冊商標)。DAIFLON OIL係於常溫下具有流動性(流動點 $5\sim 15^\circ\text{C}$)之分子量約1000以下之聚氯三氟乙烯。

氟化烴雖可為常溫常壓下為氣體、液體、固體之任一者，但較好為液體。又，本發明中，所謂常溫意指 25°C ，

所謂常壓意指 101.325kPa(1大氣壓)。

【0021】氟化烴為液體時，可將氟化烴作為原料液，亦可與溶劑混合將氟化烴與溶劑之混合物作為原料液。於氟化烴為氣體或固體時，於反應中必須使用溶劑，必須使該溶劑與氟化烴混合作成原料液。該情況下，固體狀之氟化烴可溶解於原料液中，亦可以粉狀分散。或者，可將塊狀氟化烴調配於原料液中。氣體狀之氟化烴可溶解於原料液中，亦可以泡狀分散。亦即，本實施形態之四氟甲烷之製造方法中，四氟甲烷之合成反應可於無溶劑下進行，亦可於溶劑中進行。

【0022】上述氟化烴係即使於 40℃、101.325kPa 下吹入 100 體積 % 之氟氣，亦不易與氟氣反應之有機化合物。氟化烴與氟氣之反應式記載如下。



由該反應式考慮，為了使所供給之氟氣有效活用於四氟甲烷之生成，可說較好化學式 $C_pH_qCl_rF_s$ 中之 q 及 r 為較小值。

【0023】化學式 $C_pH_qCl_rF_s$ 中之 p 若為 3 以上，則由於大多情況氟化烴於常溫常壓下不成為氣體(大多情況成為液體或固體)，故不需要為了使氣體成為液體而進行冷卻或施加高壓，較為經濟。另一方面， p 若為 18 以下，則由於大多情況氟化烴於常溫常壓下不成為固體(大多情況成為氣體或液體)，故不需要為了使固體成為液體而加溫，較為經濟。 p 為 3 以上 18 以下之整數，但較好為 3 以上 10 以下

之整數，更好為3以上5以下之整數，儘可能小的情況，用以獲得1莫耳四氟甲烷所需之氟氣量較少即已足夠故而較經濟。

【0024】化學式 $C_pH_qCl_rF_s$ 中之 q 若為3以下，則由於氫原子與氟氣反應而副生氟化氫之比例減少，故用以獲得1莫耳四氟甲烷所需之氟氣量較少即已足夠故而較經濟。 q 為0以上3以下之整數，但較好為0以上2以下之整數，更好為0或1。進而，為了提高四氟甲烷之反應選擇率，氟化烴更好係 q 為0之全氟碳或氯氟碳。

【0025】化學式 $C_pH_qCl_rF_s$ 中之 r 若為0以上9以下，則由於大多情況氟化烴於常溫常壓下不成為固體(大多情況成為氣體或液體)，故不需要為了使固體成為液體而加溫，較為經濟。且由於氯原子與氟氣反應而副生氯化氟之比例減少，故用以獲得1莫耳四氟甲烷所需之氟氣量較少即已足夠故而較經濟。 r 為0以上9以下之整數，但較好為0以上4以下之整數。進而氟化烴更好為 q 與 r 均為0之全氟碳。

【0026】

(2)反應誘發劑

反應誘發劑係容易與氟氣反應之化合物。而且，反應誘發劑係藉由與氟氣反應，而誘發自氟化烴與氟氣生成四氟甲烷之反應者，且係選自常溫常壓下為氣體之烴及氫之至少一種。又，反應誘發劑雖以氣體狀導入原料液中，但亦可為溶解於原料液者，亦可為以泡狀分散者。

【0027】作為反應誘發劑之例，舉例為甲烷、乙烷、乙烯等之於常溫常壓下為氣體之碳數1以上10以下之飽和烴或氫氣。惟，使用烴時，由於氟氣與反應誘發劑之反應比例增加而降低經濟性，故更好為氫氣。又，亦可能有藉由反應誘發劑與氟氣反應而生成四氟甲烷之情況。

【0028】反應誘發劑之導入量若為可誘發自氟化烴與氟氣生成四氟甲烷之反應的量，則未特別限定，但較好為氟氣之導入量的15體積%以下。若可藉由反應誘發劑暫時誘發自氟化烴與氟氣生成四氟甲烷之反應，則即使隨後停止反應誘發劑之導入，仍可持續氟化烴與氟氣之反應。因此，亦可藉由反應誘發劑誘發自氟化烴與氟氣生成四氟甲烷之反應後，停止對原料液導入反應誘發劑。

【0029】將氣體狀之反應誘發劑導入原料液之吹入口較好配置於將氟氣導入原料液之吹入口附近。將氟氣與反應誘發劑導入反應容器內之原料液的配管態樣並未特別限制，但可為例如將氣體導入原料液之配管設為雙重管，將氟氣及反應誘發劑之一者自內管導入，另一者自外管導入。或者，亦可於反應容器設置將氟氣導入原料液之配管及將反應誘發劑導入原料液之配管，將該等配管之兩吹入口設為鄰接。

【0030】

(3)反應裝置

針對實施本實施形態之四氟甲烷之製造方法製造四氟甲烷之反應裝置之一例邊參考圖1邊加以說明。

圖1之反應裝置具備：進行生成四氟甲烷之反應的金屬製反應容器11，將含有以化學式 $C_pH_qCl_rF_s$ 表示且不具有碳-碳不飽和鍵之氟化烴的原料液1導入反應容器11之原料液饋入用配管21，於前端具有將氟氣導入反應容器11內之原料液1之吹入口23a的氟氣用配管23，於前端具有將選於常壓常溫下為氣體之烴及氫氣之至少一種反應誘發劑以氣體狀導入反應容器11內之原料液1之吹入口27a的反應誘發劑用配管27，及將反應容器11內之氣相部分排出至外部之排氣用配管25。又，作為形成反應容器11之金屬舉例為例如不鏽鋼。

【0031】再者，圖1所示之反應裝置具備將反應中之反應容器11內之原料液1之一部分抽取至反應容器11外部並返回反應容器11內之循環設備。若詳述，則為對反應容器11連接環狀之循環用配管28之兩端，藉由設置於循環用配管28之液循環泵15送液原料液1，並將自反應容器11抽取之原料液1經由循環用配管28返回至反應容器11內。

【0032】於循環用配管28之中途，於液循環泵15之下游側設置熱交換器19，可使抽取之原料液1冷卻。藉由熱交換器19冷卻之原料液1返回反應容器11內。亦即，圖1所示之反應裝置可邊進行抽取反應容器11內之原料液1之一部分並冷卻，且使經冷卻之原料液1返回至反應容器11之操作，邊進行反應。

【0033】藉由反應生成之含有四氟甲烷之生成氣體經由排氣用配管25取出至反應容器11外部。於排氣用配管25

之下游側設置熱交換器17，可使自反應容器11內排出之生成氣體冷卻。藉由以熱交換器17冷卻生成氣體，即使於使原料的氟化烴氣化而含於生成氣體中，亦可使氟化烴液化而返回反應容器11。因此，可防止未反應之氟化烴自反應容器11洩出至外部而損失。

【0034】氟氣用配管23之吹入口23a之形狀並未特別限定，但可將形成於氟氣用配管23之圓形貫通孔作為吹入口23a，貫通孔之直徑可設為例如0.5mm以上5mm以下。設於氟氣用配管23之吹入口23a數量可為1個亦可為複數個。且，亦可於吹入口23a附近安裝熱電偶等之溫度測定裝置，測定吹入口23a附近之溫度。關於反應誘發劑用配管27之吹入口27a亦相同。

【0035】氟氣之吹入口23a附近形成前述之高溫反應區域，但該高溫反應區域較好設為與反應裝置之構件例如反應容器11之壁槽、熱電偶、攪拌翼、擋板等不接觸。由於高溫反應區域接觸之部位溫度變高，故有進行反應裝置之構件腐蝕之虞。

【0036】吹入口23a之直徑設為 $D(\text{mm})$ ，溫度及壓力作為 0°C 、 0MPa 而換算之氟氣之吹入線速度設為 $LV(\text{m/s})$ ，發生之高溫反應區域長度(氟氣噴出方向之長度)設為 $L(\text{mm})$ 時，可以 $\ln(LV)=a\ln(L/D)$ 之式(以下有時稱為式(1))表示高溫反應區域之範圍。但，式中之 \ln 為自然對數、 a 為常數，作為 a 可使用1.2以上1.4以下之值。由該式，可算出假定之高溫反應區域長度，故可設計為使高溫

反應區域不接觸反應裝置之構件。

【0037】高溫反應區域之長軸(沿著氟氣噴出方向之軸)所朝向之方向並未特別限制，但較好以儘可能安定地維持高溫反應區域之方式，於將垂直方向下方設為 0° ，將垂直方向上方設為 180° 時，以 90° (水平方向)以上 180° 以下之角度自吹入口23a噴出氟氣。

【0038】由於反應裝置具備測定原料液1之溫度的未圖示之溫度測定裝置與具有熱交換器19之循環設備，故可邊使原料液1冷卻控制原料液1之溫度邊進行反應。因此，可抑制反應場之異常溫度上升或反應裝置之損傷。原料液1之溫度可為例如 0°C 以上 200°C 以下。且反應壓力可設為例如 0.01MPaA (絕對壓力)以上 1.0MPaA (絕對壓力)以下，較好設為常壓以上 0.9MPaG 以下。

【0039】反應裝置亦可具備測定原料1之液面位準之裝置。例如可使用自反應容器11內之液相與氣相之壓力差測定液面位準之裝置，或藉由浮球測定液面位準之裝置。

原料液1之液面位準伴隨四氟甲烷之合成反應進行而降低，但若可測定液面位準，則可邊監視液面位準邊連續或間續進行原料液1對反應容器11內之供給，故可連續合成四氟甲烷。

【0040】反應所使用之氟氣濃度並未特別限制，可為100%之氟氣，但亦可使用以氫氣、氬氣等之惰性氣體稀釋之氟氣。關於氣體狀之反應誘發劑亦同樣，其濃度並未特別限制，可為100%，但亦可使用以氫氣、氬氣等之惰

性氣體稀釋之氣體狀反應誘發劑。

又，為了使吹入之氟氣與原料液1均一反應，亦可於反應容器11中設置用以攪拌原料液1之具備攪拌翼之攪拌機。

[實施例]

【0041】 以下顯示實施例及比較例，更具體說明本發明。

[實施例1]

除了不具備熱交換器19與循環用配管28與液循環泵15之方面以外，使用與圖1之反應裝置大致相同之反應裝置，進行四氟甲烷之合成。於容量1L之SUS製反應容器中，饋入常壓下之沸點為103℃之全氟正辛烷600mL(1030g)作為原料液。

【0042】 自於氟氣用配管之前端設置1個的直徑1mm之吹入口，對原料液導入氟氣。與氟氣導入之同時，自反應誘發劑用配管之前端設置1個的直徑1mm之吹入口，對原料液導入氫氣。反應誘發劑用配管之吹入口配置於氟氣用配管之吹入口附近(隔開2mm之位置)。氟氣之吹入流量係將溫度及壓力設為0℃、0MPaG而換算之數值，設為400mL/min，吹入線速度設為2.1m/s。且，氫氣之吹入流量係將溫度及壓力設為0℃、0MPaG而換算之數值，設為20mL/min，吹入線速度設為0.1m/s。此時之氫氣導入量相

對於氟氣導入量為5體積%。

且前述式(1)之a值設為1.27時，由於可預測於各吹入口形成長1.8mm之高溫反應區域，故於形成高溫反應區域之範圍不配置1個熱電偶以外之反應裝置之構件。

【0043】開始氟氣及氫氣導入時，由於氟氣吹入口之溫度上升至200℃，故停止氫氣導入。邊自外部冷卻反應容器邊持續反應，邊將原料液溫度維持於25℃，將反應壓力維持於常壓邊進行反應。結果，即使停止氫氣導入後，氟氣之吹入口溫度仍可維持於200℃進行反應。

【0044】採取生成氣體進行分析，結果生成氣體之95體積%為四氟甲烷，5體積%為六氟乙烷。由於經反應之全氟正辛烷中之95莫耳%轉化為四氟甲烷，故四氟甲烷之收率為95%。自生成氣體中未檢測到未反應之氟氣。

反應結束後，確認氟氣用配管之吹入口，結果完全未發生腐蝕等，保有與反應前之形狀相同形狀。且，於測定原料液或氟氣吹入口之溫度的熱電偶與反應容器亦未發生腐蝕等。

【0045】

[比較例1]

除了未進行反應誘發劑(氫氣)之導入之方面以外，與實施例1同樣進行反應。氟氣導入持續5小時，但氟氣吹入口之溫度未發生變化，導入之氟氣全量自將反應容器內之氣相部分排出至外部之排氣用配管未反應地排出。而且，所排出之氟氣中未檢測到四氟甲烷，四氟甲烷之收率為

0%。

【0046】

[實施例2]

除了不具備熱交換器19與循環用配管28與液循環泵15之方面以外，使用與圖1之反應裝置大致相同之反應裝置，進行四氟甲烷之合成。於容量1L之SUS製反應容器中，饋入下述組成之氯氟丁烷混合物600mL(1000g)作為原料液。亦即氯氟丁烷混合物係三氯七氟丁烷20質量%、二氯八氟丁烷5質量%、五氯五氟丁烷70質量%、及四氯五氟丁烷5質量%之混合物。又，該氯氟丁烷混合物係於四氯丁烷與氟氣反應合成四氯六氟丁烷時生成之副產物。

【0047】自於氟氣用配管之前端設置1個的直徑1mm之吹入口，對原料液導入氟氣。與氟氣導入之同時，自反應誘發劑用配管之前端設置1個的直徑1mm之吹入口，對原料液導入氫氣。反應誘發劑用配管之吹入口配置於氟氣用配管之吹入口附近(隔開2mm之位置)。氟氣之吹入流量係將溫度及壓力設為0℃、0MPaG而換算之數值，設為600mL/min，吹入線速度設為3.2m/s。且，氫氣之吹入流量係將溫度及壓力設為0℃、0MPaG而換算之數值，設為60mL/min，吹入線速度設為0.32m/s。此時之氫氣導入量相對於氟氣導入量為10體積%。

【0048】開始氟氣及氫氣導入時，由於氟氣吹入口之溫度上升至300℃，故停止氫氣導入。邊自外部冷卻反應容器邊持續反應，邊將原料液溫度維持於60℃，將反應壓

力維持於常壓邊進行反應。結果，即使停止氫氣導入後，氟氣之吹入口溫度仍可維持於300℃進行反應。

【0049】 採取生成氣體進行分析，結果生成氣體之80體積%為四氟甲烷，20體積%為氯三氟甲烷。自生成氣體中未檢測到未反應之氟氣，但檢測到氟化氯與氟化氫。

反應結束後，確認氟氣用配管之吹入口，結果完全未發生腐蝕等，保有與反應前之形狀相同形狀。且，於測定原料液或氟氣吹入口之溫度的熱電偶與反應容器亦未發生腐蝕等。

【0050】

[比較例2]

除了未進行反應誘發劑(氫氣)之導入之方面以外，與實施例2同樣進行反應。氟氣導入持續5小時，但氟氣吹入口之溫度未發生變化，導入之氟氣全量自將反應容器內之氣相部分排出至外部之排氣用配管未反應地排出。而且，所排出之氟氣中未檢測到四氟甲烷，四氟甲烷之收率為0%。

【符號說明】

【0051】

1：原料液

11：反應容器

15：液循環泵

17：熱交換器

- 19：熱交換器
- 21：原料液饋入用配管
- 23：氟氣用配管
- 23a：吹入口
- 25：排氣用配管
- 27：反應誘發劑用配管
- 27a：吹入口
- 28：循環用配管



201938518

【發明摘要】

【中文發明名稱】

四氟甲烷之製造方法

【中文】

本發明提供不易損傷反應裝置，而可安全且便宜地穩定製造四氟甲烷的四氟甲烷之製造方法。其係包含於含有以化學式 $C_pH_qCl_rF_s$ (化學式中之 p 為 3 以上 18 以下之整數， q 為 0 以上 3 以下之整數， r 為 0 以上 9 以下之整數， s 為 5 以上 30 以下之整數) 表示且不具有碳-碳不飽和鍵之氟化烴的原料液 (1) 中，導入氟氣，同時以氣體狀導入反應誘發劑，而製造四氟甲烷。反應誘發劑係藉由與氟氣反應，而誘發自氟化烴與氟氣生成四氟甲烷之反應者，且係選自於常溫常壓下為氣體之烴及氫氣中之至少一種。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1：原料液

11：反應容器

15：液循環泵

17：熱交換器

19：熱交換器

21：原料液饋入用配管

23：氟氣用配管

23a：吹入口

25：排氣用配管

27：反應誘發劑用配管

27a：吹入口

28：循環用配管

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種四氟甲烷之製造方法，其係包含：於含有以化學式 $C_pH_qCl_rF_s$ (前述化學式中之 p 為 3 以上 18 以下之整數， q 為 0 以上 3 以下之整數， r 為 0 以上 9 以下之整數， s 為 5 以上 30 以下之整數) 表示且不具有碳-碳不飽和鍵之氟化烴的原料液中，導入氟氣，同時以氣體狀導入反應誘發劑，

前述反應誘發劑係藉由與前述氟氣反應，而誘發自前述氟化烴與前述氟氣生成四氟甲烷之反應者，且係選自於常溫常壓下為氣體之烴及氫氣中之至少一種。

【第2項】

如請求項 1 之四氟甲烷之製造方法，其中前述反應誘發劑係氫氣。

【第3項】

如請求項 1 或 2 之四氟甲烷之製造方法，其中前述氟化烴係選自全氟碳、氟氫碳、氯氟碳、氯氟氫碳、氯三氟乙烯聚合物及全氟聚醚中之至少 1 種含氟物質。

