

(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
2014 年 5 月 30 日(30.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/080779 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 17/272 (2006.01) *C07C 21/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080324
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 8 日(08.11.2013)
- (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 2012-256211 2012 年 11 月 22 日(22.11.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 竹内 優 (TAKEUCHI, Yu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 古田 昇二 (FURUTA, Shoji); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE AND 1,1-DIFLUOROETHYLENE

(54) 発明の名称: 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび 1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法

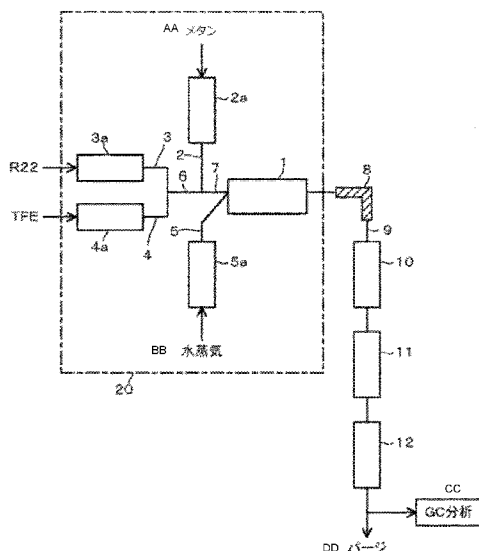


FIG. 1:
AA Methane
BB Water vapor
CC GC analysis
DD Purge

(57) Abstract: Provided is an economically advantageous method for producing HFO-1234yf, which is a substance useful as a novel cooling medium, with satisfactorily high yield by a one-cycle reaction involving thermal decomposition. Provided is a method for producing 2,3,3,3-tetrafluoropropene and 1,1-difluoroethylene, characterized by comprising the steps of: (a) mixing chlorodifluoromethane and/or tetrafluoroethylene with methane in advance and then supplying the mixture to a reactor, or supplying chlorodifluoromethane and/or tetrafluoroethylene and methane separately to the reactor; (b) supplying a heating medium to the reactor; and (c) bringing the chlorodifluoromethane and/or the tetrafluoroethylene and the methane into contact with the heating medium in the reactor to produce 2,3,3,3-tetrafluoropropene and 1,1-difluoroethylene.

(57) 要約: 熱分解を伴う 1 回の反応で、新冷媒として有用な HFO-1234yf を十分に高い収率で製造する経済的に有利な方法を提供する。(a) クロロジフルオロメタンおよび/またはテトラフルオロエチレンと、メタンとを、予め混合して、または別々に反応器に供給する工程と、(b) 熱媒体を前記反応器に供給する工程と、(c) 前記反応器内で前記クロロジフルオロメタンおよび/または前記テトラフルオロエチレンと前記メタンに前記熱媒体を接触させて、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと 1, 1-ジフルオロエチレンを生成させる工程と、を有することを特徴とする 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび 1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：

2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法に係り、特に、メタンを含む原料から、1回の反応で2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）は、オゾン層破壊係数が0（ゼロ）で地球温暖化係数が4と非常に低く、温室効果ガスである1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）に代わる新しい冷媒として、近年大きな期待が寄せられている。なお、本明細書において、ハロゲン化炭化水素については、化合物名の後の括弧内にその化合物の略称を記すが、本明細書では必要に応じて化合物名に代えてその略称を用いる。

[0003] HFO-1234yfの製造方法としては、例えば、1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（HCFC-225ca）を相間移動触媒の存在下にアルカリ水溶液で脱フッ化水素させて得られる1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（CFO-1214ya）を合成原料とし、水素により還元する方法が知られている。

[0004] しかし、このような方法では、多段階の反応を経るため設備コストが高くなる、中間生成物や最終生成物における蒸留・精製が難しい、などの問題がある。

[0005] 特許文献1には、メタンと炭素数2のハイドロクロロカーボン（例えば、1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタン）とを空気で希釈した

混合物を、ニッケル等の特定の金属触媒の存在下 600～650℃に加熱して反応させ、HFO-1234yf を製造する方法が提示されている。

[0006] また、熱分解を伴う1回の反応でフルオロカーบอนを製造する方法として、非特許文献1には、メタンとクロロジフルオロメタンを窒素で希釈した混合物を、反応器内で電気ヒータのような通常の加熱手段により400～800℃の温度に加熱・分解して、フッ素樹脂原料等として工業的に有用な1, 1-ジフルオロエチレン (VdF) を得る方法が提示されている。

[0007] しかしながら、特許文献1に示された方法では、特殊な金属触媒を調製する必要がある、工程が複雑化する、原料であるハイドロクロロカーボンに入手しにくいものが多い、などの問題があった。

[0008] また、非特許文献1には、入手の容易なメタンとクロロジフルオロメタンを用いて1, 1-ジフルオロエチレン (VdF) を得る方法が提示されているが、この方法ではHFO-1234yf の製造には至っていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：米国特許第7951982号明細書

非特許文献

[0010] 非特許文献1：Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 6010

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記観点からなされたものであり、調達の容易な原料を使用し、熱分解を伴う1回の反応工程で、工業的に有用なHFO-1234yf およびVdFを、十分に制御された状態でかつ効率よく製造する経済的に有利な方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、(a) クロロジフルオロメタン (R22) および／またはテト

ラフルオロエチレン（T F E）と、メタンとを、予め混合して、または別々に反応器に供給する工程と、（b）熱媒体を前記反応器に供給する工程と、（c）前記反応器内で前記R 2 2および／または前記T F Eと前記メタンに前記熱媒体を接触させて、2，3，3，3－テトラフルオロプロペン（H F O－1 2 3 4 y f）と1，1－ジフルオロエチレン（V d F）を生成させる工程と、

を有することを特徴とするH F O－1 2 3 4 y fおよびV d Fの製造方法を提供する。

発明の効果

[0013] 本発明の製造方法によれば、調達が容易なR 2 2および／またはT F Eと、メタンとを原料として、中間生成物を反応系から取り出すことなくそのまま反応させ、工業的に有用なH F O－1 2 3 4 y fおよびV d Fを効率よく製造することができる。したがって、例えば、H C F C－2 2 5 c aを原料としてC F O－1 2 1 4 y aを経由してH F O－1 2 3 4 y fを製造する方法に比べて、原料および製造設備に要するコストを大幅に低減することができる。

[0014] また、本発明の製造方法によれば、製造（反応）条件の制御が容易であり、よって定量的なH F O－1 2 3 4 y fおよびV d Fの製造が可能となり経済的なメリットが大きい。またさらに、副生物のリサイクルも可能であり、経済的な効果が大きい。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の製造方法に使用する反応装置の一例を示す図である。

[図2]本発明の製造方法に使用する反応装置の別の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明の実施の形態について説明する。

本発明は、原料として、クロロジフルオロメタン（R 2 2）とテトラフルオロエチレン（T F E）の少なくとも一方と、メタンとを用い、熱媒体の存在下で、熱分解を伴う合成反応により、H F O－1 2 3 4 y fおよびV d F

を製造する方法を提供する。そして、この製造方法は、

(a) 前記 R 2 2 および／または前記 T F E と、前記メタンとを、予め混合して、または別々に反応器に供給する工程と、

(b) 熱媒体を前記反応器に供給する工程と、

(c) 前記反応器内で前記 R 2 2 および／または前記 T F E と前記メタンに前記熱媒体を接触させて、前記 H F O - 1 2 3 4 y f と前記 V d F を生成させる工程とを有する。

[0017] 本発明の製造方法は、連続式の製造方法であっても、バッチ式の製造方法であってもよい。連続式の製造方法において、R 2 2 および／または T F E と、メタンとを含む原料の反応器への供給と、熱媒体の反応器への供給、および H F O - 1 2 3 4 y f と V d F を含む反応混合物の前記反応器からの取り出しは、いずれも連続的に行われる。バッチ式の製造において、(a) 工程における原料の供給と (b) 工程における熱媒体の供給とは、どちらが先であっても、あるいは同時であってもよい。すなわち、原料と熱媒体のいずれか一方の供給の際に、他方が反応器内に供給されていない場合でも、先に供給された原料または熱媒体の滞留中に、後から供給される成分が供給され、原料と熱媒体とが反応器内で所定の時間接触すればよい。反応器への原料供給開始時の原料成分のカーボン化の可能性を低くするという観点からは、希釈ガスでもある熱媒体が先に反応器内に供給されている方が好ましい。

[0018] 本発明の製造方法は、製造効率の点で連続式の方法であるのが好ましい。以下、特にバッチ式と断らない限り、本発明の方法を連続式の製造に適用する実施形態について説明するが、連続式に限定されるわけではない。

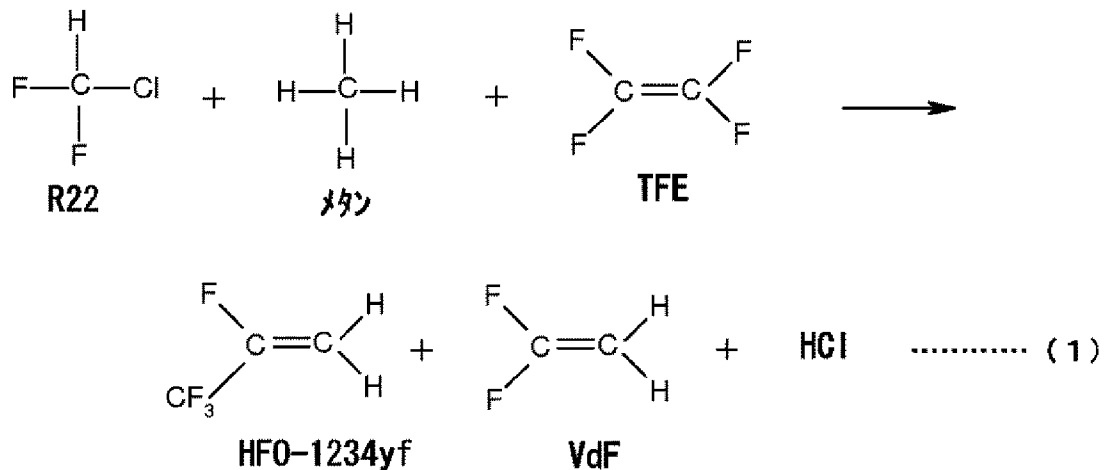
[0019] <H F O - 1 2 3 4 y f の生成反応>

本発明において、原料が R 2 2 と T F E の両方とメタンを含有する場合は、反応器内で以下の式 (1) に示す熱分解および脱塩化水素を伴う合成反応が生起し、H F O - 1 2 3 4 y f および V d F が生成する。

なお、原料が、R 2 2 と T F E の両方を含有せず、一方の成分のみを含有する場合にも、同様の反応が生起し、H F O - 1 2 3 4 y f と V d F が生成

する。

[0020] [化1]



[0021] R22および／またはTFEと、メタンを含む原料は、反応器内で熱分解および脱塩化水素反応により、ジフルオロカルベン（ $\text{F}_2\text{C}:$ ）およびTFEとメタンとを含む混合物が生成し、これらは、直接付加反応して、あるいは1種以上の中間体を経て、テトラフルオロプロペン（特にHFO-1234yf）やVdFへと転化され则认为られる。本発明においては、これらの熱分解反応からHFO-1234yfとVdFの精製反応までを、熱分解を伴う合成反応という。

[0022] <原料>

本発明のHFO-1234yfおよびVdFの製造は、R22とTFEの少なくとも一方と、メタンを原料として用いる。原料は、前記2成分または3成分以外に、反応器内で熱媒体との接触により分解してジフルオロカルベン（ $\text{F}_2\text{C}:$ ）を発生し得る化合物、例えば、ヘキサフルオロプロペン（以下、HFPという。）、CTFE、トリフルオロエチレン、オクタフルオロシクロブタン（以下、RC318という。）、ヘキサフルオロプロペンオキサイド等を含有することができる。

以下、R22およびTFE以外の、反応器内で熱分解して $\text{F}_2\text{C}:$ を発生しうる含フッ素化合物を「HFP等」という。

[0023] 原料成分の一つであるメタンの供給量と、R22とTFEの供給量の合計

とのモル比（以下、メタン／（ $R22 + TFE$ ）と示す。）は、 $0.01 \sim 10$ の範囲とするのが好ましい。 $0.2 \sim 5$ の範囲がより好ましく、 $0.25 \sim 4$ の範囲が特に好ましい。メタン／（ $R22 + TFE$ ）を $0.01 \sim 10$ とすることにより、メタンの転化率を上げ、 $HFO-1234yf$ を高い収率で製造することができる。

なお、原料が $R22$ と TFE の一方の成分のみを含有する場合には、他方の成分の供給量を 0 （ゼロ）とし、前記範囲になるようにメタンの供給量を調整する。また、原料および熱媒体を、反応器内を連続的に流通させて反応を行わせる連続式製造の実施形態において、原料各成分および熱媒体の供給量は、単位時間当たりの供給量を示すものとする。

[0024] TFE の供給量と、 $R22$ と TFE の供給量の合計とのモル比（以下、 $TFE / (R22 + TFE)$ と示す。）は、 $0 \sim 1$ の範囲が可能であるが、経済性と安全性の観点から、 $0 \sim 0.8$ の範囲がより好ましく、 $0 \sim 0.5$ の範囲が特に好ましい。

[0025] 反応器に供給する $R22$ と TFE の温度は、反応性がある程度高いがカーボン化はしにくい温度にするという観点から、 $0 \sim 600^{\circ}\text{C}$ とするのが好ましい。また、 HFP 等を、 $R22$ および／または TFE とともに供給する場合、その温度も $0 \sim 600^{\circ}\text{C}$ とするのが好ましい。

[0026] 反応性をより高めるという観点からは、 $R22$ と TFE 、および HFP 等は、反応器に導入する前に常温（ 25°C ）以上 600°C 以下に加熱することが好ましく、 $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ に加熱することがより好ましい。

[0027] また、反応器に供給するメタンの温度は、反応性の観点から $0 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ とするのが好ましい。反応性をより高めるという観点からは、メタンは、反応器に導入する前に常温（ 25°C ）以上 1200°C 以下に加熱することが好ましく、 $100 \sim 800^{\circ}\text{C}$ に加熱することがより好ましい。

[0028] 原料成分である $R22$ および／または TFE と、メタン、さらに必要に応じて用いられる HFP 等の反応器への供給は、別々であってもよいし、各成分を混合してから供給してもよい。各成分を混合してから供給する場合には

、原料をグループに分けて、例えば含フッ素化合物とそれ以外とに分けて、各グループで各成分を混合し、グループごとに反応器に別々に供給してもよいし、全成分を混合してから供給してもよい。上記供給温度の違いを考慮すれば、R 2 2とT F E、およびH F P等を混合し、上記好ましい温度に調整して反応器に供給し、これとは別にメタンを上記好ましい温度に調整して反応器に供給することが好ましい。

[0029] なお、R 2 2および／またはT F Eと、メタン、さらには必要に応じて用いられるH F P等の各原料成分を、予め混合してから反応器に供給する場合、反応器の手前で分解・反応が進行してしまうことを防ぐという観点から、反応器に供給する際の温度は6 0 0℃未満にすることが好ましく、特に5 0 0℃未満にすることが好ましい。

[0030] また、メタンは、R 2 2および／またはT F Eの存在下においてのみ反応するので、バッチ式で製造する場合は、メタンと、R 2 2および／またはT F Eとを混合した後、混合ガスを反応器に供給するか、あるいは先にR 2 2および／またはT F Eを反応器に供給した後メタンを供給するように構成することが好ましい。なお、このように構成する場合、後述する熱媒体の反応器への供給のタイミングは特に限定されず、R 2 2および／またはT F Eの供給の後でメタンの供給の前でも、あるいはメタンの供給の後でもよい。

[0031] <熱媒体>

本発明における熱媒体は、前記原料と反応器内で一定の時間接触するように、反応器に供給される。熱媒体は、反応器内の温度で熱分解が生じない媒体であり、具体的には1 0 0～1 2 0 0℃の温度で熱分解しない媒体であるのが好ましい。熱媒体としては、水蒸気、窒素、および二酸化炭素から選ばれる1種以上の気体が挙げられ、水蒸気を5 0体積%以上含み、残部が窒素および／または二酸化炭素である気体の使用が好ましい。前記式(1)の熱分解反応で生成するH C lを塩酸にして除くために、熱媒体における水蒸気の含有割合は5 0体積%以上が好ましく、実質的に水蒸気のみ(1 0 0体積%)からなる気体の使用が特に好ましい。

[0032] 熱媒体の供給量は、熱媒体と原料の供給量の合計に対して、20～98体積%となる割合が好ましく、50～95体積%がより好ましい。熱媒体および原料の供給量の合計に対する熱媒体の供給量の割合を20体積%以上とすることで、高沸物の生成や原料のカーボン化を抑制しながら上記式(1)の熱分解反応を進行させて、HFO-1234yfおよびVdFを十分に高い収率で製造できるようになる。また、前記割合が98体積%を超えると、生産性が著しく低下するため、工業的に現実的でない。

また、反応器に供給する熱媒体の温度は、その熱分解と原料成分の反応性の観点から100～1200℃とするのが好ましい。原料成分の反応性をより高めるという観点からは、反応器に導入する熱媒体の温度を600～900℃とすることがより好ましく、700～900℃とするのが特に好ましい。

[0033] このように供給される熱媒体と前記原料との反応器内での接触時間は、0.01～10秒間とするのが好ましく、0.2～3.0秒間とするのがより好ましい。接触時間を0.01～10秒間とすることで、HFO-1234yfおよびVdFの生成反応を十分に進行させ、かつ副生物の生成を抑えることができる。なお、熱媒体と原料との接触時間は、連続式の製造方法では原料の反応器内での滞留時間に相当し、原料の反応器への供給量(流量)を調節することで制御できる。

[0034] <反応器>

反応器としては、後述する反応器内温度および圧力に耐えるものであれば、特に形状は限定されず、例えば円筒状の縦型反応器が挙げられる。反応器の材質としては、ガラス、鉄、ニッケル、または鉄、ニッケルを主成分とする合金等が挙げられる。

[0035] (c) 工程における反応器内の温度は、反応器に供給される原料であるR22および／またはTFEと、メタンの供給温度以上の温度とし、かつ400～1200℃とすることが好ましい。600～900℃の範囲がさらに好ましく、710～900℃の範囲が特に好ましい。反応器内の温度を400

～1200℃とすることで、前記式(1)で示される熱分解を伴う生成反応の反応率を高め、HFO-1234yfおよびVdFを十分に高い収率で得ることができる。

[0036] 反応器内の温度は、反応器に供給される前記熱媒体の温度および圧力を調整することで制御することができる。また、前記反応器内の温度が特に好ましい温度範囲(710～900℃)になるように、電気ヒータ等により反応器内を補助的に加熱することもできる。

[0037] 反応器内の圧力は、ゲージ圧で0～2MPaとすることが好ましく、0～0.5MPaの範囲がさらに好ましい。

[0038] <反応装置>

本発明において、HFO-1234yfおよびVdFの製造に使用される反応装置の一例を、図1に示す。

この反応装置20は、電気ヒータ等の加熱手段を備えた反応器1を有する。反応器1には、第1の原料成分であるメタンの供給ライン2、第2の原料成分であるR22の供給ライン3、第3の原料成分であるTFEの供給ライン4、および水蒸気の供給ライン5が、以下に示すように接続されている。なお、R22とTFEの一方の成分のみを供給する場合には、他方の成分の供給ラインは使用されない構成となる。また、反応器1における加熱手段の設置は必須ではない。

[0039] メタンの供給ライン2、R22の供給ライン3およびTFEの供給ライン4には、それぞれ電気ヒータ等を備えた予熱器(プレヒータ)2a、3a、4aが設置されており、供給される各原料成分が所定の温度に予熱されてから反応器1に供給される。また、水蒸気の供給ライン5には、過熱水蒸気発生器5aが設置されており、供給される水蒸気の温度および圧力が調整される。なお、予熱器(プレヒータ)2a、3a、4aの設置は必須ではない。

[0040] これらの原料供給ライン2、3、4は、それぞれ別々に反応器1に接続されていてもよいが、図2に示すように、原料供給ライン3と原料供給ライン4を連結させたR22およびTFE原料供給ライン6が反応器1に接続され

てもよい。また、たとえば、図1に示すように、それぞれの予熱器3a、4aを経た後にR22の供給ライン3とTFEの供給ライン4とを連結するとともに、この連結されたR22およびTFE原料供給ライン6に、予熱器2aを経た後のメタンの供給ライン2をさらに連結してもよい。すなわち、まず予熱後のR22とTFEとを混合した後、このR22とTFEとの原料混合物に、予熱したメタンをさらに混合し、このように全ての原料成分が混合されたものが、原料混合供給ライン7から反応器1に供給されるように構成することができる。

一方、水蒸気は、原料の一部または全部の原料と混合した後に反応器1に供給してもよいが、原料とは別個に反応器に供給することが好ましい。すなわち、図1に示すように、水蒸気は水蒸気供給ライン5から原料混合物とは別個に反応器1に供給されるように構成することが好ましい。

[0041] 反応器1の出口には、熱交換器のような冷却手段8が設置された出口ライン9が接続されている。出口ライン9には、さらに、水蒸気および酸性液回収槽10、アルカリ洗浄装置11および脱水塔12が順に設置されている。そして、脱水塔12により脱水された後、得られたガスの各成分がガスクロマトグラフィ（GC）のような分析装置により分析・定量されるようになっている。

なお、HFO-1234yfとVdFを含有する反応混合物が反応器1から取り出され、上記のように出口ライン9以降の処理によって塩化水素などの酸性物質、水蒸気、水などが除去されて得られたガスを以下出口ガスという。

[0042] <出口ガス成分>

本発明の製造方法においては、HFO-1234yfおよびVdFを前記出口ガスの成分として得ることができる。出口ガスに含有されるHFO-1234yfとVdF以外の化合物としては、R22、メタン、エチレン、TFE、HFP、CTFE、トリフルオロエチレン、RC318、3,3,3-トリフルオロプロペン（ $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ：HFO-1243zf）等が

挙げられる。これらの成分のうちで、メチレン基 ($=CH_2$) またはメチル基 ($-CH_3$) を有するメタンおよびエチレンは、原料成分のメタンに由来する化合物であり、フッ素原子を有するTFE、HFP、CTFE、トリフルオロエチレン、RC318、HFO-1243zfは、いずれも原料成分のうちのR22および／またはTFEに由来する化合物である。HFO-1234yfおよびVdFは、R22および／またはTFEに由来する化合物であるとともに、メタンに由来する化合物でもある。

[0043] 出口ガスに含まれるHFO-1234yfとVdF以外の前記成分は、蒸留等の既知の手段により、望まれる程度に除去することができる。そして、分離されたTFEは、原料の一部としてリサイクルが可能である。また、HFP、CTFE、トリフルオロエチレン、およびRC318も、ジフルオロカルベンラジカル ($CF_2\cdot$) を発生し得る化合物であり、原料の一部としてリサイクルが可能である。

[0044] 本発明の製造方法によれば、R22および／またはTFEと、メタンとを原料として、1回の反応で、地球温暖化係数 (GWP) が4と小さく、新冷媒として有用なHFO-1234yfを十分に高い収率で製造することができる。例えば、本発明の製造方法は、従来公知のHFO-1234yfを製造する方法に比べて、原料および製造設備に要するコストを低減することができるばかりでなく、製造に必要なエネルギーを圧倒的に低減することができる。また、HFO-1234yfとともに、例えば水処理フィルターとして工業的に利用されているポリフッ化ビニリデンの原料であるVdFを製造することができ、地球環境を維持する上で重要な物質を、低エネルギーで安価に、かつ同時に製造することができる。

実施例

[0045] 以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0046] [実施例1]

図1に示す反応装置を用い、R22とメタンとからなる原料ガスから、以

下に示すようにして粗H F O - 1 2 3 4 y f と粗V d Fを得た。

[0047] 炉内温度300℃に設定した電気炉内のステンレス製チューブに、メタンを連続的に導入し、メタンを300℃に加熱した。また、炉内温度300℃に設定した電気炉内の別のステンレス製チューブに、R 2 2を連続的に導入し、R 2 2を300℃に加熱した。

[0048] このように予め加熱されて上記温度に調整されたこれらの原料ガス（メタンおよびR 2 2）と、炉内温度850℃に設定した電気炉によって加熱されたスチーム（水蒸気）とを、原料成分の供給量のモル比が、メタン／R 2 2 = 0.5となり、かつ原料ガス供給量全体に対する水蒸気の供給割合が、体積％で、水蒸気／（メタン＋R 2 2＋水蒸気）×100＝90％となるようにして、内圧（ゲージ圧）0.04 MP aで内温800℃に管理された反応器に供給した。以下、圧力はいずれもゲージ圧とする。

[0049] こうして、反応器内の原料ガスの滞留時間が1.0秒間となるように、原料ガスの流量（単位時間当たりの供給量）を制御し、反応混合物のガスを反応器の出口より取り出した。反応器内温度の実測値は800℃であり、反応器内圧力の実測値は0.042 MP aであった。なお、反応器の出口より取り出された反応混合物のガスには、反応により生成または副生したガスの他に、未反応の原料ガスも含まれる。

[0050] 次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、100℃以下に冷却し、蒸気および酸性液の回収とアルカリ洗浄を順に行ってから脱水処理した後、得られた出口ガスをガスクロマトグラフィで分析して、出口ガスに含まれるガス成分のモル組成を計算した。

[0051] そして、こうして求められた出口ガスのモル組成を基にして、メタンの転化率（反応率）、メタン由来の各成分の選択率、R 2 2の転化率（反応率）、R 2 2由来の各成分の選択率をそれぞれ求めた。これらの結果を、反応の条件とともに表1に示す。なお、メタンおよびR 2 2のプレヒート温度は、プレヒート用の各電気炉における設定温度であり、水蒸気温度は、水蒸気加熱用の電気炉における設定温度である。また、水蒸気圧力は設定圧力である

。

[0052] 上記値は、それぞれ以下のことを意味するものである。

(メタン転化率(反応率))

メタン収率がX%であるとき、 $(100 - X)$ %をメタンの転化率(反応率)という。反応したメタンの割合(モル%)を意味する。なお、メタン収率は、出口ガス中のメタン由来成分(メチレン基またはメチル基を持つ成分)のうちで、メタンが占める割合(モル%)をいう。

[0053] (メタン由来の各成分の選択率)

反応したメタンのうちで、メタン以外の各成分に転化したのは各々何%かをいう。各成分の選択率は、「メタン由来の各成分の収率」/「メタンの転化率(反応率)」で求められる。なお、メタン由来の各成分の収率は、出口ガス中のメタン由来成分のうちのメタン以外の各化合物の占める割合(モル%)をいう。

[0054] (R 2 2 転化率(反応率))

R 2 2 収率がX%であるとき、 $(100 - X)$ %をR 2 2 の転化率(反応率)という。反応したR 2 2 の割合(モル%)を意味する。なお、R 2 2 収率は、出口ガス中のR 2 2 由来成分(フッ素原子を有する成分)のうちで、R 2 2 の占める割合(モル%)をいう。

[0055] (R 2 2 由来の各成分の選択率)

反応したR 2 2 のうちで、R 2 2 以外の各成分に転化したのは各々何%かをいう。各成分の選択率は、「R 2 2 由来の各成分の収率」/「R 2 2 の転化率(反応率)」で求められる。なお、R 2 2 由来の各成分の収率は、出口ガス中のR 2 2 由来成分のうちのR 2 2 以外の各化合物の占める割合(モル%)をいう。

[0056] [実施例2～4]

反応器内の温度を表1に示す通りに変更した。それ以外は実施例1と同様な条件で、反応を行わせた。次いで、反応器の出口より取り出したガスを、実施例1と同様に処理した後、同様に分析を行った。結果を反応条件とともに

に表 1 に示す。

[0057] [表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
製造条件	反応器内温度 (°C)		800	830	770	740
	反応器内圧力 (ゲージ圧) (MPa)		0.042	0.042	0.042	0.042
	滞留時間 (s)		1.0	1.0	1.0	1.0
	メタン/R22 (モル比)		0.50	0.50	0.50	0.50
	メタンプレヒート温度(°C)		300	300	300	300
	R22プレヒート温度(°C)		300	300	300	300
	熱媒体(水蒸気)／(メタン+R22+水蒸気) (体積%)		90	90	90	90
	熱媒体温度 (°C)		850	850	850	850
	熱媒体圧力 (ゲージ圧) (MPa)		0.042	0.042	0.042	0.042
反応ガス分析結果	メタン転化率 (=メタン反応率) (%)		38.4	48.6	22.5	12.0
	メタン由来成分の選択率 (%)	HFO-1234yf	25.9	20.3	30.9	30.9
		VdF	65.5	71.6	58.2	54.0
		その他	8.6	8.2	10.9	15.1
	R22転化率 (=R22反応率) (%)		94.2	95.0	93.0	92.5
	R22由来成分の選択率 (%)	TFE	41.0	24.1	65.6	79.9
		HFO-1234yf	10.9	12.1	6.4	3.1
		VdF	13.8	21.3	6.1	2.7
その他		34.2	42.5	21.9	14.3	

[0058] [実施例 5 ～ 7]

ガス供給量全体に対する水蒸気の供給割合を、体積% (水蒸気／(メタン + R 2 2 + 水蒸気) × 1 0 0) で表 2 に示す通りに変更した。それ以外は実施例 1 と同様な条件で、反応を行わせた。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例 1 と同様に処理した後、同様に分析を行った。結果を反応条件とともに表 2 に示す。

[0059]

[表2]

			実施例5	実施例6	実施例7
製造条件	反応器内温度 (°C)		800	800	800
	反応器内圧力(ゲージ圧) (MPa)		0.042	0.042	0.042
	滞留時間 (s)		1.0	1.0	1.0
	メタン/R22 (モル比)		0.50	0.50	0.50
	メタンプレヒート温度(°C)		300	300	300
	R22プレヒート温度(°C)		300	300	300
	熱媒体(水蒸気)／(メタン+R22+水蒸気) (体積%)		88	83	80
	熱媒体温度(°C)		850	850	850
	熱媒体圧力 (ゲージ圧) (MPa)		0.042	0.042	0.042
反応ガス分析結果	メタン転化率(＝メタン反応率) (%)		40.6	41.3	44.1
	メタン由来成分 の選択率 (%)	HFO-1234yf	26.5	27.1	26.6
		VdF	63.3	60.1	58.4
		その他	10.2	12.8	15.0
	R22転化率(＝R22反応率) (%)		93.9	93.4	93.7
	R22由来成分の 選択率 (%)	TFE	37.8	31.0	25.4
		HFO-1234yf	11.5	13.0	13.0
		VdF	13.8	14.5	14.3
		その他	37.0	41.4	47.3

[0060] [実施例8～11]

R22の供給量に対するメタンの供給量のモル比(メタン/R22)を、表3に示す通りに変更した。それ以外は実施例1と同様な条件で反応を行わせた。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例1と同様に処理した後、同様に分析を行った。結果を反応条件とともに表3に示す。

[0061]

[表3]

			実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
製造条件	反応器内温度(℃)		800	800	800	800
	反応器内圧力(ゲージ圧)(MPa)		0.042	0.042	0.042	0.042
	滞留時間(s)		1.0	1.0	1.0	1.0
	メタン/R22(モル比)		2.5	1.0	0.25	0.14
	メタンプレヒート温度(℃)		300	300	300	300
	R22プレヒート温度(℃)		300	300	300	300
	熱媒体(水蒸気)／(メタン+R22+水蒸気)(体積%)		90	90	90	90
	熱媒体温度(℃)		850	850	850	850
	熱媒体圧力(ゲージ圧)(MPa)		0.042	0.042	0.042	0.042
反応ガス分析結果	メタン転化率(＝メタン反応率)(%)		11.1	21.9	50.3	64.2
	メタン由来成分の選択率(%)	HFO-1234yf	22.1	25.4	27.2	27.5
		VdF	71.0	66.8	61.0	59.4
		その他	6.9	7.8	11.8	13.1
	R22転化率(＝R22反応率)(%)		95.8	95.1	93.5	92.7
	R22由来成分の選択率(%)	TFE	35.1	36.7	43.7	49.5
		HFO-1234yf	12.8	13.1	8.7	6.2
		VdF	20.6	17.2	9.7	6.7
その他		31.5	33.1	38.0	37.6	

[0062] [実施例12～14]

反応器内の圧力を表4に示す通りに変更した。それ以外は実施例1と同様な条件で、反応を行わせた。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例1と同様に処理した後、同様に分析を行った。結果を反応条件とともに表4に示す。

[0063]

[表4]

		実施例12	実施例13	実施例14	
製造条件	反応器内温度(℃)	800	800	800	
	反応器内圧力(ゲージ圧) (MPa)	0.008	0.062	0.092	
	滞留時間 (s)	1.0	1.0	1.0	
	メタン/R22 (モル比)	0.50	0.50	0.50	
	メタンプレヒート温度(℃)	300	300	300	
	R22プレヒート温度(℃)	300	300	300	
	熱媒体(水蒸気)／(メタン+R22+水蒸気) (体積%)	90	90	90	
	熱媒体温度(℃)	850	850	850	
	熱媒体圧力 (ゲージ圧) (MPa)	0.042	0.042	0.042	
反応ガス分析結果	メタン転化率(＝メタン反応率) (%)		27.4	41.4	43.1
	メタン由来成分 の選択率 (%)	HFO-1234yf	26.5	25.8	26.4
		VdF	65.4	63.9	62.7
		その他	8.0	10.2	10.9
	R22転化率(＝R22反応率) (%)		94.4	94.4	94.4
	R22由来成分の 選択率 (%)	TFE	61.9	34.2	29.4
		HFO-1234yf	6.8	12.1	13.1
		VdF	8.4	15.0	15.5
		その他	22.8	38.7	42.0

[0064] [実施例15～19]

反応器内の滞留時間を表5に示す通りに変更した。それ以外は実施例1と同様な条件で反応を行わせた。次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例1と同様に処理した後、同様に分析を行った。結果を反応条件とともに表5に示す。

[0065]

[表5]

			実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
製造条件	反応器内温度 (°C)		800	800	800	800	800
	反応器内圧力(ゲージ圧) (MPa)		0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
	滞留時間 (s)		3.0	1.5	1.0	0.5	0.3
	メタン/R22 (モル比)		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	メタンプレヒート温度(°C)		300	300	300	300	300
	R22プレヒート温度(°C)		300	300	300	300	300
	熱媒体(水蒸気)／(メタン+R22+水蒸気) (体積%)		90	90	90	90	90
	熱媒体温度(°C)		850	850	850	850	850
	熱媒体圧力 (ゲージ圧) (MPa)		0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
反応ガス分析結果	メタン転化率(＝メタン反応率) (%)		60.5	39.2	30.6	18.1	10.3
	メタン由来成分 の選択率 (%)	HFO-1234yf	23.8	25.6	27.6	28.1	26.0
		VdF	60.2	65.6	62.6	63.0	65.5
		その他	16.0	8.8	9.9	8.9	8.5
	R22転化率(＝R22反応率) (%)		94.9	95.2	93.7	93.3	92.0
	R22由来成分の 選択率 (%)	TFE	33.9	34.2	51.7	71.8	83.9
		HFO-1234yf	9.5	11.6	9.4	5.2	2.7
		VdF	12.0	14.9	10.6	5.8	3.4
		その他	44.5	39.3	28.3	17.2	9.9

[0066] 表1～5からわかるように、実施例1～19のいずれにおいても、出口ガス中のHFO-1234yfおよびVdFの、メタン由来の選択率の合計が、80%以上と非常に高い値を示している。また、TFEのR22由来の選択率が高くなっていることから、メタンとの反応に関与しなかったR22の大半は、R22同士のホモカップリング反応により、TFEに転化していることがわかる。

[0067] また、表1～5の各表から以下のことがわかる。

すなわち、表1から、反応温度が高いほどメタンの転化率は大きくなることがわかる。

表2から、水蒸気の割合が少なくなると、R22のTFEへの選択率が低下することがわかる。

表3から、(メタン/R22)が小さくなるにつれて、メタン由来のHF

O-1234y f の選択率が増加し、メタン由来の V d F の選択率が低下することがわかる。このことから、(メタン/R 2 2) が所定の範囲で、H F O-1234y f と V d F の併産バランスを取ることが可能であることがわかる。

表 4 から、反応器内の圧力に関係なく、メタン由来の H F O-1234y f および V d F の選択率の合計は、89%以上と非常に高いことがわかる。因みに、気相反応における圧力の増加は、実質的な生産能力の増加を意味する。

[0068] さらに表 5 から、滞留時間が長くなると、R 2 2 の転化率は 92% で頭打ちだが、メタンの転化率が大きく向上することがわかる。これは、R 2 2 が転化して生成した成分が、メタンと反応しているためと考えることができる。この反応において、メタンと反応していると思われる化合物は、滞留時間の増加とともに、その出口ガス成分中からモル分率が減少している T F E である、と考えられる。

以上の考察から、以下の実施例 20~25 では、T F E を原料成分として用いた。

[0069] [実施例 20]

実施例 1 と同様の反応装置を用い、T F E とメタンとからなる原料ガスから、以下に示すようにして粗 H F O-1234y f と粗 V d F を得た。

[0070] 炉内温度 300℃ に設定した電気炉内のステンレス製チューブに、メタンを連続的に導入し、メタンを 300℃ に加熱した。また、炉内温度 300℃ に設定した電気炉内のステンレス製チューブに、T F E を連続的に導入し、T F E を 300℃ に加熱した。

[0071] このように、予め加熱されて上記温度に調整されたこれらの原料ガス（メタンおよび T F E）と、炉内温度 850℃ に設定した電気炉によって加熱された水蒸気とを、原料成分の供給量のモル比が、メタン/T F E = 1.0 となり、かつガス供給量全体に対する水蒸気の供給量の割合が、体積%で、水蒸気/(メタン+T F E+水蒸気)×100=90%となるようにして、内

圧（ゲージ圧）0.04 MPaで内温800℃に管理された反応器に供給した。

[0072] こうして、反応器内の原料ガスの滞留時間が1秒間となるように、原料ガスの流量（単位時間当たりの供給量）を制御し、反応混合物のガスを反応器の出口より取り出した。反応器内温度の実測値は800℃であり、反応器内圧力の実測値は0.042 MPaであった。

[0073] 次に、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例1と同様に処理した後、同様に出口ガスに含まれるガス成分のモル組成を計算した。そして、こうして求められた出口ガスのモル組成を基にして、メタンの転化率（反応率）、メタン由来の各成分の選択率、TFEの転化率（反応率）、TFE由来の各成分の選択率をそれぞれ求めた。これらの結果を反応条件とともに表6に示す。

なお、メタンおよびTFEのプレヒート温度は、プレヒート用の各電気炉における設定温度であり、水蒸気温度は、水蒸気加熱用の電気炉における設定温度である。また、水蒸気圧力は設定圧力である。

[0074] TFEの転化率（反応率）、およびTFE由来の各成分の選択率は、それぞれ以下のことを意味するものである。

[0075] （TFEの転化率（反応率））

TFE収率がX%であるとき、 $(100 - X)\%$ をTFEの転化率（反応率）という。反応したTFEの割合（モル%）を意味する。なお、TFE収率は、出口ガス中のTFE由来成分（フルオロ基を持つ成分）のうちで、TFEの占める割合（モル%）をいう。

[0076] （TFE由来の各成分の選択率）

反応したTFEのうちで、TFE以外の各成分に転化したのは各々何%かをいう。各成分の選択率は、「TFE由来の各成分の収率」／「TFEの転化率（反応率）」で求められる。なお、TFE由来の各成分の収率は、出口ガス中のTFE由来成分のうちのTFE以外の各化合物の占める割合（モル%）をいう。

[0077] [表6]

			実施例20
製造条件	反応器内温度(°C)		800
	反応器内圧力(ゲージ圧)(MPa)		0.042
	滞留時間(s)		1.0
	メタン/(TFEx2)(当量比)		0.50
	メタン/(TFE)(モル比)		1.0
	メタンプレヒート温度(°C)		300
	TFEプレヒート温度(°C)		300
	熱媒体(水蒸気)/(メタン+TFE+水蒸気)(体積%)		90
	熱媒体温度(°C)		850
	熱媒体圧力(ゲージ圧)(Mpa)		0.042
反応ガス分析結果	メタン転化率(=メタン反応率)(%)		7.8
	メタン由来成分の選択率(%)	HFO-1234yf	26.2
		VdF	63.7
		その他	10.1
	TFE転化率(=TFE反応率)(%)		29.9
	TFE由来成分の選択率(%)	HFO-1234yf	8.1
		VdF	9.8
		その他	82.1

[0078] [実施例21]

原料の供給ラインが3つある以外は実施例1と同様の反応装置を用いて、R22とメタンとTFEとからなる原料組成物から、以下に示すようにして粗HFO-1234yfと粗VdFを得た。

[0079] 炉内温度300°Cに設定した電気炉内のステンレス製チューブに、メタンを連続的に導入し、メタンを300°Cに加熱(プレヒート)した。また、炉内温度300°Cに設定した電気炉内のステンレス製チューブに、R22を連続的に導入し、R22を300°Cにプレヒートした。さらに、炉内温度30

0℃に設定した電気炉内のステンレス製チューブに、TFEを連続的に導入し、TFEを300℃にプレヒートした。

[0080] こうしてプレヒートされたこれらの原料ガス成分（メタン、R22およびTFE）と、炉内温度850℃に設定した電気炉によって加熱された水蒸気とを、原料成分の供給量のモル比が、

$$\text{TFE} / \text{R22} = 1 \quad (\text{すなわち、TFE} / (\text{TFE} + \text{R22}) = 0.5)$$

$$\text{メタン} / (\text{R22} + \text{TFE}) = 0.75$$

となり、かつガス供給量全体に対する水蒸気の供給割合が、体積％で、水蒸気 / (メタン + R22 + TFE + 水蒸気) × 100 = 90％となるようにして、内圧（ゲージ圧）0.04 MPaで内温800℃に管理された反応器に供給した。

[0081] なお、メタンと、R22とTFEの合計とのモル比（メタン / (R22 + TFE)）は、前記したように0.75であるが、原料組成物を構成する成分のうちで、フッ素を含む化合物としての働きの観点からは、TFEの1モルはR22の2モルに相当して2当量とカウントできるため、メタンと、R22およびTFEの合計との当量比（メタン / (R22 + TFE × 2)）は、0.5となる。

[0082] こうして、反応器内の原料ガスの滞留時間が1.0秒間となるように、原料ガスの流量（単位時間当たりの供給量）を制御し、反応混合物のガスを反応器の出口より取り出した。反応器内温度の実測値は800℃であり、反応器内圧力の実測値は0.042 MPaであった。

[0083] 次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例1と同様に処理した後、同様に出口ガスに含まれるガス成分のモル組成を計算した。そして、こうして求められた出口ガスのモル組成を基にして、メタンの転化率（反応率）、メタン由来の各成分の選択率、R22および／またはTFEの転化率（反応率）、R22および／またはTFE由来の各成分の選択率をそれぞれ求めた。これらの結果を反応条件とともに表7に示す。

なお、メタン、R22およびTFEのプレヒート温度は、プレヒート用の

各電気炉における設定温度であり、水蒸気温度は、水蒸気加熱用の電気炉における設定温度である。また、水蒸気圧力は設定圧力である。

[0084] なお、R 2 2およびT F Eの転化率（反応率）と、R 2 2および／またはT F E由来の各成分の選択率は、それぞれ以下のことを意味するものである。

[0085] （R 2 2および／またはT F Eの転化率（反応率））

出口ガス中のフッ素を含む化合物であるR 2 2および／またはT F Eに由来する成分（フッ素原子を有する成分）のうちで、R 2 2および／またはT F Eの占める割合（R 2 2および／またはT F E回収率）がX%であるとき、 $(100 - X)\%$ をR 2 2および／またはT F Eの転化率（反応率）という。反応したR 2 2および／またはT F Eの割合（モル%）を意味する。

[0086] （R 2 2および／またはT F E由来の各成分の選択率）

反応したR 2 2および／またはT F Eのうちで、R 2 2以外の各成分として得られたのは各々何%かをいう。各成分の選択率は、「R 2 2および／またはT F E由来の各成分の収率」/「R 2 2および／またはT F Eの転化率（反応率）」で求められる。なお、R 2 2および／またはT F E由来の各成分の収率は、出口ガス中のR 2 2および／またはT F E由来成分のうちのR 2 2以外の各成分の占める割合（モル%）をいう。

[0087] ここで、原料ガスとしてT F Eを含む実施例2 1～2 5では、T F Eは反応（＝転化）しているがR 2 2から生成もしているため、T F Eだけの転化率（反応率）を求めることは不可能である。また、フッ素原子を有する生成物であるH F O - 1 2 3 4 y fやV d Fが、R 2 2から生成したものであるか、T F Eから生成したものであるかを求めることも不可能である。そのため、「原料のT F Eは全てR 2 2である」と仮定して、その原料R 2 2が反応した割合をR 2 2および／またはT F Eの転化率（反応率）としている。また、前記原料R 2 2から各成分に何%転化しているかを求め、R 2 2および／またはT F E由来の各成分の選択率としている。

[0088] [実施例2 2～2 5]

TFEの供給量と、TFEとR22の供給量の合計とのモル比（TFE／（TFE＋R22））を、実施例22では0.1、実施例23では0.3、実施例24では0.7、実施例25では0.9とした。また、メタンと、R22およびTFEの合計との当量比（メタン／（R22＋TFE×2））が0.5になるように、メタン／（TFE＋R22）のモル比を、実施例22では0.55、実施例23では0.65、実施例24では0.85、実施例25では0.95とした。それ以外は実施例1と同様な条件で反応を行わせた。

[0089] 次いで、反応器の出口より取り出した反応混合物のガスを、実施例1と同様に処理した後、同様に出口ガスの分析を行った。結果を反応条件とともに表7に示す。

[0090] [表7]

		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	
製造条件	反応器内温度(°C)	800	800	800	800	800	
	反応器内圧力(ゲージ圧)(MPa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
	滞留時間(s)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	メタン/(R22+TFEx2)(当量比)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	
	メタン/(R22+TFE)(モル比)	0.75	0.55	0.65	0.85	0.95	
	TFE/(R22+TFE)(モル比)	0.50	0.10	0.30	0.70	0.90	
	メタンプレヒート温度(°C)	300	300	300	300	300	
	R22 プレヒート温度及びTFEプレヒート温度(°C)	300	300	300	300	300	
	熱媒体(水蒸気)／(メタン+R22+TFE+水蒸気)(体積%)	90	90	90	90	90	
	熱媒体温度(°C)	850	850	850	850	850	
	熱媒体圧力(ゲージ圧)(Mpa)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	
反応ガス分析結果	メタン転化率(＝メタン反応率)(%)		24.3	34.8	31.4	17.9	10.2
	メタン由来成分の 選択率(%)	HFO-1234yf	27.9	27.2	27.7	27.4	26.6
		VdF	63.0	63.7	63.4	63.4	63.8
		その他	9.1	9.1	9.0	9.2	9.6
	R22および/またはTFE転化率(%)		96.9	94.7	95.7	97.5	98.8
	R22および/また はTFE由来成分 の選択率(%)	TFE	52.9	46.7	47.6	61.9	69.7
		HFO-1234yf	8.0	9.9	9.5	5.5	3.1
		VdF	9.0	11.6	10.9	6.4	3.7
その他		30.2	31.8	31.9	26.2	23.5	

[0091] 表6および表7からわかるように、実施例20～25のいずれにおいても

、出口ガス中のH F O－1 2 3 4 y fおよびV d Fの、メタン由来の選択率の合計が、8 0 %以上と非常に高い値を示しており、R 2 2とT F Eの少なくとも一方とメタンを含有する原料組成物を用いることで、H F O－1 2 3 4 y fおよびV d Fを製造することができる。

[0092] これらの結果から、本発明の製造方法によれば、効率よくH F O－1 2 3 4 y fおよびV d Fが得られるといえる。

なお、上記反応条件の各実施例において、同一条件での反応においては再現性よくほぼ同一の結果が得られることを確認した。これにより、本発明の製造方法によれば、反応条件の制御が容易であり、よって定量的なH F O－1 2 3 4 y fおよびV d Fの製造が可能といえる。

産業上の利用可能性

[0093] 本発明の製造方法によれば、調達が容易なR 2 2および／またはT F Eと、メタンとを原料として、中間生成物を反応系から取り出すことなく、そのまま反応させ、工業的に有用なH F O－1 2 3 4 y fおよびV d Fを効率よく製造することができる。したがって、例えば、H C F C－2 2 5 c aを原料としてC F O－1 2 1 4 y aを経由してH F O－1 2 3 4 y fを製造する方法に比べて、原料および製造設備に要するコストを大幅に低減することができる。

[0094] また、本発明の製造方法によれば、製造（反応）条件の制御が容易であり、よって定量的なH F O－1 2 3 4 y fおよびV d Fの製造が可能となり経済的なメリットが大きい。またさらに、副生物のリサイクルも可能であり、経済的な効果が大きい。

なお、2 0 1 2 年 1 1 月 2 2 日に出願された日本特許出願 2 0 1 2－2 5 6 2 1 1 号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

[0095] 1…反応器、2…メタンの供給ライン、3…R 2 2の供給ライン、4…T F Eの供給ライン、5…水蒸気の供給ライン、2 a, 3 a, 4 a…予熱器（

プレヒータ)、5 a…過熱水蒸気発生器、7…原料混合供給ライン、8…冷却手段、9…出口ライン、10…蒸気および酸性液回収槽、11…アルカリ洗浄装置、12…脱水塔、20…反応装置。

請求の範囲

- [請求項1] (a) クロロジフルオロメタンおよび／またはテトラフルオロエチレンと、メタンとを、予め混合して、または別々に反応器に供給する工程と、
- (b) 熱媒体を前記反応器に供給する工程と、
- (c) 前記反応器内で前記クロロジフルオロメタンおよび／または前記テトラフルオロエチレンと前記メタンに前記熱媒体を接触させて、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと1, 1-ジフルオロエチレンを生成させる工程と、
- を有することを特徴とする2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項2] 前記クロロジフルオロメタンと前記テトラフルオロエチレンとの合計1モルに対して前記メタンが0.01～10モルとなる割合のメタンを前記反応器へ供給する、請求項1に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項3] 前記クロロジフルオロメタンと前記テトラフルオロエチレンとの合計1モルに対して前記テトラフルオロエチレンが0～0.8モルとなる割合のテトラフルオロエチレンを前記反応器へ供給する、請求項1または2に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項4] 前記反応器に供給する前記メタンの温度が0～1200℃である、請求項1～3のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項5] 前記反応器に供給する前記クロロジフルオロメタンの温度が0～600℃である、請求項1～4のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項6] 前記反応器に供給する前記テトラフルオロエチレンの温度が0～6

00℃である、請求項1～5のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法。

[請求項7] 工程(c)における前記反応器内の温度を400～1200℃に調整する、請求項1～6のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法。

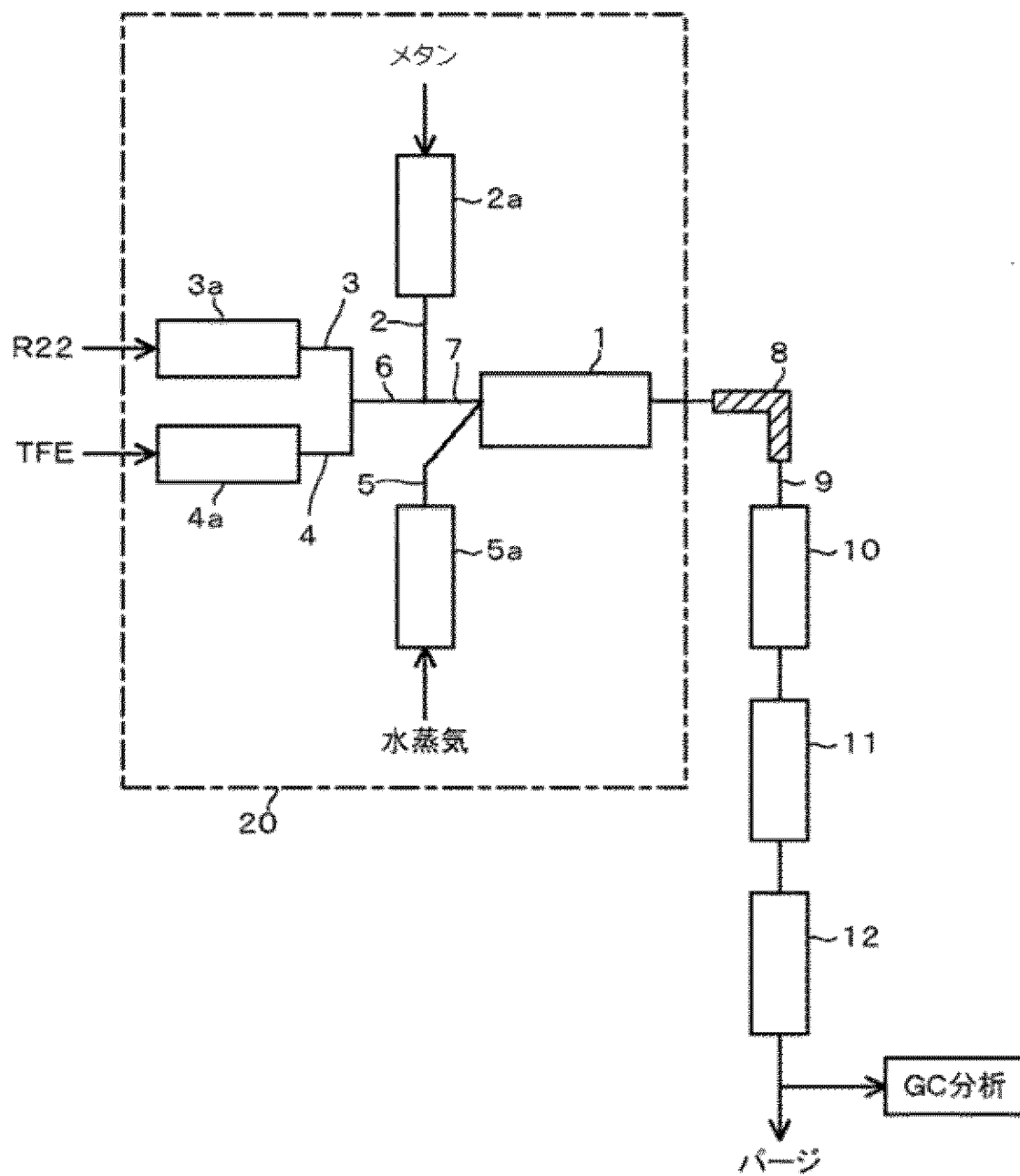
[請求項8] 前記反応器に供給する前記熱媒体の温度が100～1200℃である、請求項1～7のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法。

[請求項9] 前記熱媒体が、水蒸気、窒素および二酸化炭素から選ばれる1種以上からなる、請求項1～8のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法。

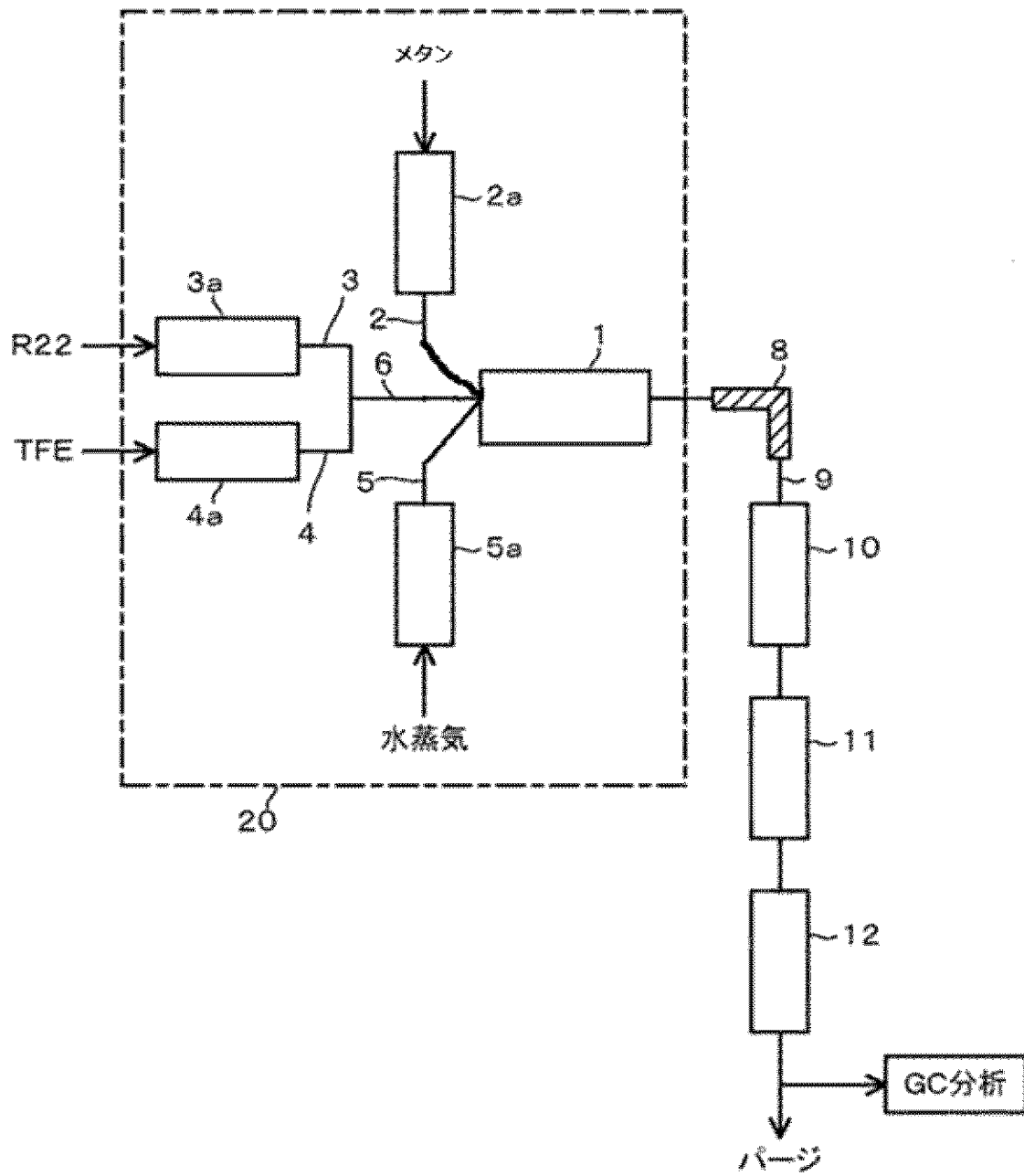
[請求項10] 前記熱媒体の供給量が、前記反応器に供給する全気体中の20～98体積％である、請求項1～9のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法。

[請求項11] 前記反応器に供給された気体の前記反応器内における接触時間が、0.01～10秒間である、請求項1～10のいずれか1項に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび1, 1-ジフルオロエチレンの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C17/272(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i

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)

C07C17/272, C07C21/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

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.
Y	Han, Wenfeng et al, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, Vol.49 No.13, pp. 6010-6019 (particularly, 4.2(pp.6012-6013), fig. 3)	1-11
Y	JP 40-2132 B1 (Haruo NIIMIYA), 04 February 1965 (04.02.1965), example 4 (Family: none)	1-11
Y	US 2931840 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 05 April 1960 (05.04.1960), examples I to IV (Family: none)	1-11

☒ 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
07 January, 2014 (07.01.14)

Date of mailing of the international search report
21 January, 2014 (21.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080324

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-526043 A (Daikin Industries, Ltd.), 25 October 2012 (25.10.2012), example 3 & US 2012/0065436 A1 & WO 2010/131760 A1	1-11
P,A	JP 2013-227244 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims; paragraph [0014] (Family: none)	1-11
P,A	JP 5149456 B1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 February 2013 (20.02.2013), claims (Family: none)	1-11
P,A	JP 5201284 B1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 June 2013 (05.06.2013), claims; paragraphs [0016], [0037] to [0038] (Family: none)	1-11
P,A	WO 2013/137409 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 September 2013 (19.09.2013), claims; examples (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C17/272(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C07C17/272, C07C21/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/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
Y	Han, Wenfeng et al, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, Vol. 49 No. 13, pp. 6010-6019 （特に 4.2 (pp. 6012-6013) , 図 3）	1-11
Y	JP 40-2132 B1 (新宮春男) 1965.02.04, 実施例 4（ファミリーなし）	1-11
Y	US 2931840 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1960.04.05, Example I-IV（ファミリーなし）	1-11

☒ 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矛盾するものではなく、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

0 7 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

中西 聡

4 H

5 2 8 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 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
Y	JP 2012-526043 A (ダイキン工業株式会社) 2012. 10. 25, 実施例 3 & US 2012/0065436 A1 & WO 2010/131760 A1	1-11
P, A	JP 2013-227244 A (旭硝子株式会社) 2013. 11. 07, 特許請求の範囲、段落【0014】 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 5149456 B1 (旭硝子株式会社) 2013. 02. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 5201284 B1 (旭硝子株式会社) 2013. 06. 05, 特許請求の範囲、段落【0016】、【0037】 - 【0038】 (ファミリーなし)	1-11
P, A	WO 2013/137409 A1 (旭硝子株式会社) 2013. 09. 19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-11