

(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  
2024年12月5日(05.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/247476 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 17/25 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)  
C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/013649
- (22) 国際出願日: 2024年4月2日(02.04.2024)
- (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 2023-089279 2023年5月30日(30.05.2023) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [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: 岩崎 耀 (IWASAKI, Hikaru); 〒1008405  
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 山田 拓 (YAMADA, Taku); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 大塚 哲央 (OTSUKA, Tetsuo); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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 HYDROFLUOROOLEFIN

(54) 発明の名称: ハイドロフルオロオレフィンの製造方法

(57) Abstract: This method for producing a hydrofluoroolefin includes bringing a mixture including a hydrofluorocarbon and at least one type of structure selected from the group consisting of  $CX^{A1}X^{A2}=CX^{A3}X^{A4}$ ,  $CX^{A5}\equiv CX^{A6}$ , and  $CX^{A7}X^{A8}X^{A9}-CX^{A10}X^{A11}X^{A12}$  into contact with a catalyst to obtain the hydrofluoroolefin by a dehydrofluorination reaction of the hydrofluorocarbon.  $X^{A1}-X^{A12}$  each independently represent a hydrogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, or a C1-8 hydrocarbon chain, at least one of  $X^{A1}-X^{A4}$  has at least one of a hydrogen atom and a chlorine atom, at least one of  $X^{A5}$  and  $X^{A6}$  has at least one of a hydrogen atom and a chlorine atom, and at least one of  $X^{A7}-X^{A12}$  has a halogen atom other than a fluorine atom.

(57) 要約: ハイドロフルオロカーボンと、 $CX^{A1}X^{A2}=CX^{A3}X^{A4}$ 、 $CX^{A5}\equiv CX^{A6}$ 、 $CX^{A7}X^{A8}X^{A9}-CX^{A10}X^{A11}X^{A12}$  からなる群より選択される少なくとも1種と、を含む混合物を触媒と接触させて、ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応によりハイドロフルオロオレフィンを得ることを含む、ハイドロフルオロオレフィンの製造方法。  $X^{A1}\sim X^{A12}$  はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、又は炭素数1~8の炭化水素鎖を表し、 $X^{A1}\sim X^{A4}$  の少なくとも1つが水素原子及び塩素原子の少なくとも一方を有し、 $X^{A5}$  及び  $X^{A6}$  の少なくとも一方が水素原子及び塩素原子の少なくとも一方を有し、 $X^{A7}\sim X^{A12}$  の少なくとも1つがフッ素原子以外のハロゲン原子を有する。

WO 2024/247476 A1

## 明 細 書

発明の名称：ハイドロフルオロオレフィンの製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、ハイドロフルオロオレフィンの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、地球温暖化係数の小さい化合物としてハイドロフルオロオレフィンが注目されている。

ハイドロフルオロオレフィンの製造方法としては、例えば、ハイドロフルオロカーบอนを金属酸化物等の触媒と接触させ、脱フッ化水素反応を生じさせることで、ハイドロフルオロオレフィンを得る方法が知られている（例えば特許文献1）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特許6432526号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、ハイドロフルオロカーบอนを金属触媒と接触させて脱フッ化水素する場合には、長時間の製造において転化率が低下する傾向にあった。

本発明の一実施形態における課題は、長時間の製造におけるハイドロフルオロカーบอนの転化率の低下が抑制されるハイドロフルオロオレフィンの製造方法を提供することにある。

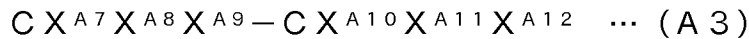
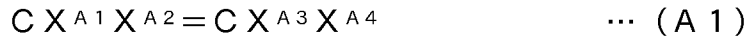
#### 課題を解決するための手段

[0005] 本開示には、以下の態様が含まれる。

<1>

ハイドロフルオロカーボンと、下記式（A1）で表される化合物、下記式（A2）で表される化合物、及び下記式（A3）で表される化合物からなる

群より選択される少なくとも1種である化合物Aと、を含む混合物を触媒と接触させて、前記ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応によりハイドロフルオロオレフィンを得ることを含む、ハイドロフルオロオレフィンの製造方法。



式(A1)及び(A2)中、 $X^{A1}$ 、 $X^{A2}$ 、 $X^{A3}$ 、 $X^{A4}$ 、 $X^{A5}$ 、及び $X^{A6}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、又はフッ素原子及び塩素原子の少なくとも一方で置換されてもよい炭素数1~8の炭化水素鎖を表し、 $X^{A1}$ 、 $X^{A2}$ 、 $X^{A3}$ 、及び $X^{A4}$ の少なくとも1つが水素原子及び塩素原子の少なくとも一方を有し、 $X^{A5}$ 及び $X^{A6}$ の少なくとも一方が水素原子及び塩素原子の少なくとも一方を有する。

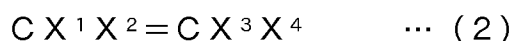
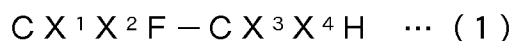
式(A3)中、 $X^{A7}$ 、 $X^{A8}$ 、 $X^{A9}$ 、 $X^{A10}$ 、 $X^{A11}$ 、及び $X^{A12}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1~8の炭化水素鎖を表し、 $X^{A7}$ 、 $X^{A8}$ 、 $X^{A9}$ 、 $X^{A10}$ 、 $X^{A11}$ 、及び $X^{A12}$ の少なくとも1つがフッ素原子以外のハロゲン原子を有する。

<2>

前記化合物Aは、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、及び1,1-ジクロロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種を含む、<1>に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

<3>

前記ハイドロフルオロカーボンは、下記式(1)で表される化合物であり、前記ハイドロフルオロオレフィンは、下記式(2)で表される化合物である、<1>又は<2>に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。



式（１）及び（２）中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ のうち少なくとも１つはフッ素原子であり、かつ、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ のうち少なくとも１つは水素原子である。

#### <4>

前記ハイドロフルオロカーボンは、１，１，１－トリフルオロエタン、１，１，２－トリフルオロエタン、１，１，２，２－テトラフルオロエタン、及び１，１，１，２－テトラフルオロエタンからなる群より選択される少なくとも１種であり、前記ハイドロフルオロオレフィン、１，２－ジフルオロエチレン、１，１－ジフルオロエチレン、及びトリフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも１種である、<3>に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

#### <5>

前記化合物Aは、下記式（B1）で表される化合物を含む、<3>又は<4>に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。



式（B1）中、 $X^{B1}$ 、 $X^{B2}$ 、 $X^{B3}$ 、及び $X^{B4}$ は、それぞれ独立して、式（１）及び（２）中の $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ に対応する基であり、式（１）及び（２）中の $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ がそれぞれ独立して水素原子である場合は水素原子であり、式（１）及び（２）中の $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ がそれぞれ独立してフッ素原子である場合は塩素原子である。

#### <6>

前記ハイドロフルオロカーボンは、１，１，２，２－テトラフルオロエタン及び１，１，１，２－テトラフルオロエタンからなる群より選択される少なくとも１種であり、前記化合物Aは、トリクロロエチレンである、<1>～<5>のいずれか１つに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

#### <7>

前記混合物に含まれる前記ハイドロフルオロカーボンに対する前記化合物

Aのモル比は、0.05~0.99である、<1>~<6>のいずれか1つに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

<8>

前記混合物と前記触媒とを、100~800℃の温度で接触させる、<1>~<7>のいずれか1つに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

<9>

前記混合物と前記触媒との接触時間は、0.1~100.0秒である、<1>~<8>のいずれか1つに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

<10>

前記混合物と前記触媒を接触させる前に、前記触媒を乾燥させることをさらに含む、<1>~<9>のいずれか1つに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

<11>

前記混合物における水の濃度は、500ppm未満である、<1>~<10>のいずれか1つに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

<12>

前記ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応により前記ハイドロフルオロオレフィン及びフッ化水素を生成する工程と、前記ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応により生成したフッ化水素に前記化合物Aが作用する工程と、を含む、<1>~<11>のいずれか1つに記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

<13>

前記ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応により生成したフッ化水素に前記化合物Aが作用する工程は、前記化合物Aが前記式(A1)で表される化合物又は前記式(A2)で表される化合物である場合、前記化合物Aにフッ化水素が付加するフッ化水素付加反応が生じる工程であり、前記化

化合物 A が前記式 (A 3) で表される化合物である場合、前記化合物 A が有するフッ素原子以外のハロゲン原子がフッ化水素のフッ素原子と交換されるハロゲン交換反応が生じる工程である、< 1 2 > に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

### 発明の効果

[0006] 本開示によれば、長時間の製造におけるハイドロフルオロカーボンの転化率の低下が抑制されるフルオロオレフィンの製造方法が提供される。

### 発明を実施するための形態

[0007] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

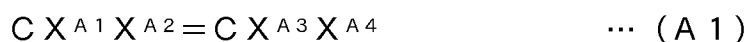
本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

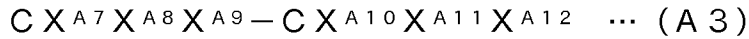
本開示において、2 以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、各成分の量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、複数種の物質の合計量を意味する。

[0008] [ハイドロフルオロオレフィンの製造方法]

本開示のハイドロフルオロオレフィンの製造方法は、ハイドロフルオロカーボンと、下記式 (A 1) で表される化合物、下記式 (A 2) で表される化合物、及び下記式 (A 3) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種である化合物 A と、を含む混合物を触媒と接触させて、前記ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応によりハイドロフルオロオレフィンを得ることを含む。





[0009] 式 (A1) 及び (A2) 中、 $X^{A1}$ 、 $X^{A2}$ 、 $X^{A3}$ 、 $X^{A4}$ 、 $X^{A5}$ 、及び $X^{A6}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、又はフッ素原子及び塩素原子の少なくとも一方で置換されてもよい炭素数 1～8 の炭化水素鎖を表し、 $X^{A1}$ 、 $X^{A2}$ 、 $X^{A3}$ 、及び $X^{A4}$  の少なくとも 1 つが水素原子及び塩素原子の少なくとも一方を有し、 $X^{A5}$  及び $X^{A6}$  の少なくとも一方が水素原子及び塩素原子の少なくとも一方を有する。

式 (A3) 中、 $X^{A7}$ 、 $X^{A8}$ 、 $X^{A9}$ 、 $X^{A10}$ 、 $X^{A11}$ 、及び $X^{A12}$  は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子で置換されてもよい炭素数 1～8 の炭化水素鎖を表し、 $X^{A7}$ 、 $X^{A8}$ 、 $X^{A9}$ 、 $X^{A10}$ 、 $X^{A11}$ 、及び $X^{A12}$  の少なくとも 1 つがフッ素原子以外のハロゲン原子を有する。

以下、ハイドロフルオロカーボンを「HFC」、ハイドロフルオロオレフィンを「HFO」、式 (A1) で表される化合物を「化合物 (A1)」、式 (A2) で表される化合物を「化合物 (A2)」、式 (A3) で表される化合物を「化合物 (A3)」、化合物 (A1)、化合物 (A2)、及び化合物 (A3) からなる群より選択される少なくとも 1 種を「化合物 A」ともいう。

[0010] 本開示の HFO の製造方法によれば、長時間の製造における HFC の転化率の低下が抑制される。この理由は定かではないが、以下のように推察される。

[0011] HFC の脱フッ化水素反応により HFO を得る反応では、フッ化水素が発生する。そして、発生したフッ化水素により、触媒活性が低下すると考えられる。具体的には、触媒がフッ化水素によりフッ素化し、触媒の組成が変化するとともに、触媒の結晶構造が変化する。また、生成した HFO 等がフッ化水素により分解し、触媒の表面に炭素が析出すること；脱フッ化水素反応により生成した HFO、三重結合を有する化合物等が触媒の表面において重合すること；等により、触媒の表面に炭素を含む成分が蓄積するコーキング現象が起こる。上記組成の変化、結晶構造の変化、及びコーキング現象が組

み合わさることで、触媒活性の低下が引き起こされていると考えられる。

[0012] これに対して、本発明者らは、HFC単体ではなく、HFCと化合物Aとを含む混合物を触媒に接触させることで、HFCの転化率の低下が抑制されることを見出した。これは、化合物Aがフッ化水素を消費することで、フッ化水素が触媒に作用することを抑制するためであると考えられる。例えば化合物Aが化合物(A1)又は化合物(A2)である場合、化合物Aのフッ化水素付加反応により、フッ化水素が化合物Aに取り込まれて消費される。また、化合物Aが化合物(A3)である場合、化合物Aが有するフッ素原子以外のハロゲン原子が、フッ化水素のフッ素原子と交換されるハロゲン交換反応が起こり、フッ化水素が消費される。このように、フッ化水素が消費されることで、触媒活性の低下が抑制される。具体的には、触媒に接触させたHFCの量に対する触媒活性の低下が抑えられる。それにより、HFCの転化率の低下が抑制され、触媒に接触させたHFCの量に対するHFC転化率の維持率が高くなると推測される。

[0013] 以下、本開示のHFOの製造方法の一実施形態について詳細に説明する。

[0014] (HFC)

本実施形態のHFOの製造方法では、原料として、HFCが用いられる。

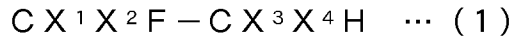
HFCは、炭素原子、水素原子、及びフッ素原子からなり、不飽和結合(例えば、二重結合、三重結合)を有さない化合物である。

HFCの炭素数としては、例えば2~10が挙げられ、触媒に接触させる際に気相の状態としやすい観点から、2~8が好ましく、2~5がより好ましい。

HFCの分子量としては、例えば40~600が挙げられ、触媒に接触させる際に気相の状態としやすい観点から、40~500が好ましく、40~250がより好ましい。

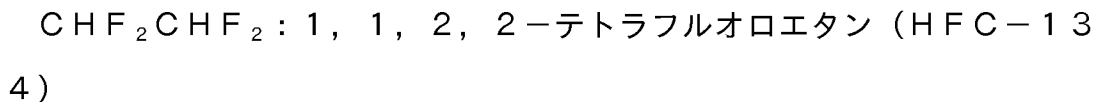
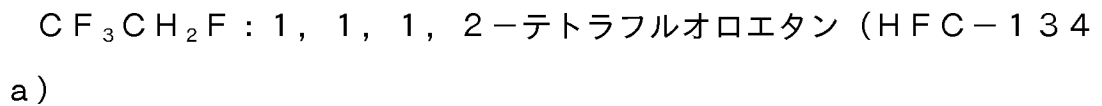
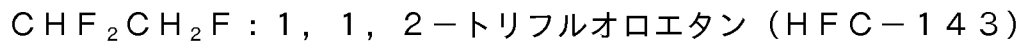
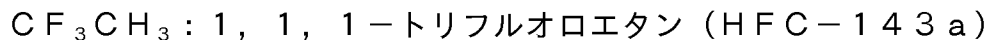
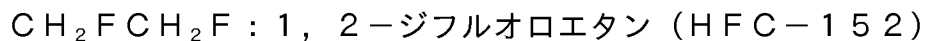
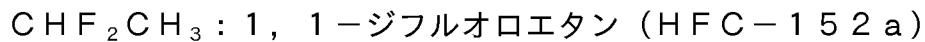
HFCの沸点としては、例えば-100~300℃が挙げられ、触媒に接触させる際に気相の状態としやすい観点から、-100~150℃が好ましく、-100~50℃がより好ましい。

[0015] HFCは、下記式(1)で表される化合物が好ましい。以下、式(1)で表される化合物を「化合物(1)」ともいう。



式(1)中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ のうち少なくとも1つはフッ素原子であり、かつ、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ のうち少なくとも1つは水素原子である。

[0016] 化合物(1)としては、以下の化合物が挙げられる。



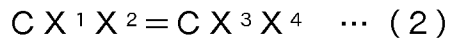
[0017] 中でも、HFCは、副反応が少なく副生成物の生成が抑制される観点から、HFC-143a、HFC-143、HFC-134a、及びHFC-134からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。また、1種のHFOが高い選択率で得られることから、HFCは、HFC-143及びHFC-134aからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、HFC-134aがより好ましい。

[0018] (HFO)

本実施形態のHFOの製造方法では、反応生成物として、用いたHFCに対応するHFOが得られる。HFOは、炭素原子、水素原子、及びフッ素原子からなり、二重結合を有する化合物である。

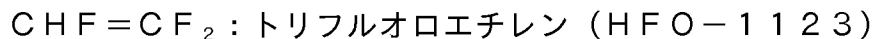
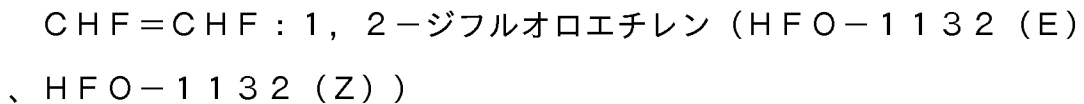
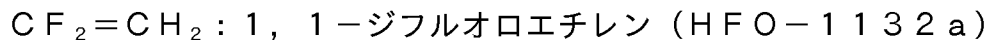
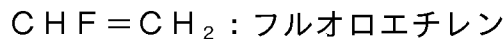
HFOの炭素数は、用いたHFCの炭素数と同じであり、例えば2~10が挙げられ、2~8が好ましく、2~5がより好ましい。

[0019] HFCとして化合物(1)を用いる場合、得られるHFOは下記式(2)で表される化合物である。以下、式(2)で表される化合物を「化合物(2)」ともいう。



式(2)中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ のうち少なくとも1つはフッ素原子であり、かつ、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ のうち少なくとも1つは水素原子である。

[0020] 化合物(2)としては、以下の化合物が挙げられる。



[0021] 中でも、HFOは、冷媒組成物としての有用性の観点から、HFO-1132、HFO-1132a、及びHFO-1123からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0022] 本実施形態のHFOの製造方法では、反応生成物として、用いたHFCに対応するHFOとともに、HFO以外のオレフィンが生成してもよい。

HFO以外のオレフィンとしては、例えばエチレンが挙げられる。

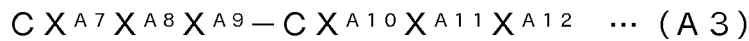
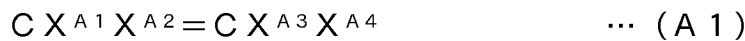
[0023] 本実施形態のHFOの製造方法では、反応がより選択的に進行する観点から、HFCは化合物(1)であり、HFOは化合物(2)であることが好ましい。

また、本実施形態のHFOの製造方法では、反応がより選択的に進行する観点から、HFCは、HFC-143a、HFC-143、HFC-134a、及びHFC-134からなる群より選択される少なくとも1種であり、HFOは、HFO-1132、HFO-1132a、及びHFO-1123からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0024] 特に、本実施形態のHFCOの製造方法において、反応がより選択的に進行する観点から、HFCがHFC-134aでありHFOがHFO-1123である場合、及びHFCがHFC-143でありHFOがHFO-1132である場合が好ましく、HFCがHFC-134aでありHFOがHFO-1123である場合がより好ましい。

[0025] (化合物A)

化合物Aは、下記式(A1)で表される化合物、下記式(A2)で表される化合物、及び下記式(A3)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種である。



式(A1)及び(A2)中、 $X^{A1}$ 、 $X^{A2}$ 、 $X^{A3}$ 、 $X^{A4}$ 、 $X^{A5}$ 、及び $X^{A6}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、又はフッ素原子及び塩素原子の少なくとも一方で置換されてもよい炭素数1~8の炭化水素鎖を表し、 $X^{A1}$ 、 $X^{A2}$ 、 $X^{A3}$ 、及び $X^{A4}$ の少なくとも1つが水素原子及び塩素原子の少なくとも一方を有し、 $X^{A5}$ 及び $X^{A6}$ の少なくとも一方が水素原子及び塩素原子の少なくとも一方を有する。 $X^{A1}$ 、 $X^{A2}$ 、 $X^{A3}$ 、及び $X^{A4}$ の少なくとも1つは、水素原子又は塩素原子を表すことが好ましく、塩素原子を表すことがより好ましい。 $X^{A5}$ 及び $X^{A6}$ の少なくとも一方は、水素原子又は塩素原子を表すことが好ましく、塩素原子を表すことがより好ましい。

式(A3)中、 $X^{A7}$ 、 $X^{A8}$ 、 $X^{A9}$ 、 $X^{A10}$ 、 $X^{A11}$ 、及び $X^{A12}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1~8の炭化水素鎖を表し、 $X^{A7}$ 、 $X^{A8}$ 、 $X^{A9}$ 、 $X^{A10}$ 、 $X^{A11}$ 、及び $X^{A12}$ の少なくとも1つがフッ素原子以外のハロゲン原子を有する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。 $X^{A7}$ 、 $X^{A8}$ 、 $X^{A9}$ 、 $X^{A10}$ 、 $X^{A11}$ 、及び $X^{A12}$ の少なくとも1つは、フッ素原子以外のハロゲン原子を表すことが好ましく、塩素原子を表す

ことがより好ましい。

[0026] 化合物(A1)及び化合物(A2)は、フッ化水素の付加反応が起こり得る化合物である。化合物(A1)及び化合物(A2)は、不飽和結合を有するため、フッ化水素の付加反応が起こりやすい。また、化合物(A1)及び化合物(A2)は、水素原子及び塩素原子の少なくとも一方を有するため、例えば式中の $X^{A1} \sim X^{A6}$ がすべてフッ素原子である場合に比べ、触媒上における不均化反応に起因するコーキングが抑制される。

式(A1)及び(A2)中の $X^{A1} \sim X^{A6}$ で表される炭化水素鎖は、炭素数1~8であり、非置換であってもよく、フッ素原子及び塩素原子の少なくとも一方で置換されてもよい。化合物(A1)及び化合物(A2)が有する水素原子及び塩素原子の少なくとも一方は、 $X^{A1} \sim X^{A6}$ で表される炭化水素鎖に含まれたものであってもよい。

つまり、化合物(A1)では、 $X^{A1}$ 、 $X^{A2}$ 、 $X^{A3}$ 、及び $X^{A4}$ の少なくとも1つは、水素原子、塩素原子、非置換の炭化水素鎖、又は塩素原子で置換された炭化水素鎖であり、水素原子又は塩素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

また、化合物(A2)では、 $X^{A5}$ 及び $X^{A6}$ の少なくとも一方は、水素原子、塩素原子、非置換の炭化水素鎖、又は塩素原子で置換された炭化水素鎖であり、水素原子又は塩素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

[0027] 化合物(A3)は、フッ化水素とのハロゲン交換反応が起こり得る化合物である。化合物(A3)は、フッ素原子以外のハロゲン原子を有するため、化合物(A3)が有するフッ素原子以外のハロゲン原子とフッ化水素が有するフッ素原子とが交換されるハロゲン交換反応が起こりやすい。フッ素原子以外のハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、塩素原子が好ましい。

式(A3)中の $X^{A7} \sim X^{A12}$ で表される炭化水素鎖は、炭素数1~8であり、非置換であってもよく、ハロゲン原子で置換されてもよい。化合物(A3)が有するフッ素原子以外のハロゲン原子は、 $X^{A7} \sim X^{A12}$ で表される炭化水

素鎖に含まれたものであってもよい。

つまり、化合物(A3)では、 $X^{A7}$ 、 $X^{A8}$ 、 $X^{A9}$ 、 $X^{A10}$ 、 $X^{A11}$ 、及び $X^{A12}$ の少なくとも1つは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子で置換された炭

化水素鎖、臭素原子で置換された炭化水素鎖、又はヨウ素原子で置換された炭化水素鎖であり、塩素原子又は塩素原子で置換された炭化水素鎖が好ましく、塩素原子がより好ましい。

[0028] 炭素数1～8の炭化水素鎖としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、及び炭素数2～8のアルキニル基が挙げられる。

炭素数1～8のアルキル基は、直鎖又は分岐鎖のいずれでもよく、環状であってもよい。炭素数1～8のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、2-メチルブチル基、n-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、シクロペンタン基、シクロヘキサン基、シクロヘプタン基、シクロオクタン基等が挙げられる。

[0029] 炭素数2～8のアルケニル基は、直鎖又は分岐鎖のいずれでもよく、環状であってもよい。炭素数2～8のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ペンテニル基、イソペンテニル基、ヘキセニル基、イソヘキセニル基、ヘプテニル基、イソヘプテニル基、オクテニル基、イソオクテニル基等が挙げられる。

炭素数2～8のアルキニル基は、直鎖又は分岐鎖のいずれでもよく、環状であってもよい。炭素数2～8のアルキニル基としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘ

キシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、シクロヘキシニル基、シクロヘプチニル基、シクロオクチニル基等が挙げられる。

[0030] 化合物(A1)の炭素数としては、例えば2~10が挙げられ、触媒に接触させやすい観点から、2~8が好ましく、2~6がより好ましい。化合物(A2)の炭素数としては、例えば2~10が挙げられ、触媒に接触させやすい観点から、2~8が好ましく、2~4がより好ましい。化合物(A3)の炭素数としては、例えば2~8が挙げられ、触媒に接触させやすい観点から、2~6が好ましく、2~4がより好ましい。

化合物(A1)の沸点としては、例えば-50~200℃が挙げられ、触媒に接触させやすい観点から、-50~150℃が好ましく、-50~120℃がより好ましい。化合物(A2)の沸点としては、例えば-100~200℃が挙げられ、触媒に接触させやすい観点から、-100~150℃が好ましく、-100~120℃がより好ましい。化合物(A3)の沸点としては、例えば-50~200℃が挙げられ、触媒に接触させやすい観点から、-50~150℃が好ましく、-50~120℃がより好ましい。

[0031] 化合物Aとしては、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン等が挙げられる。

化合物Aは、HFCの転化率低下を抑制する観点から、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、及び1,1-ジクロロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、及び1,1-ジクロロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0032] 本実施形態では、HFCが化合物(1)であり、HFOが化合物(2)であり、かつ、化合物Aが下記式(B1)で表される化合物を含むことが好ましい。



式 (B 1) 中、 $X^{B1}$ 、 $X^{B2}$ 、 $X^{B3}$ 、及び $X^{B4}$ は、それぞれ独立して、式 (1)

及び (2) 中の $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ に対応する基であり、式 (1) 及び (2) 中の $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ がそれぞれ独立して水素原子である場合は水素原子であり、式 (1) 及び (2) 中の $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ がそれぞれ独立してフッ素原子である場合は塩素原子である。

以下、式 (B 1) で表される化合物を「化合物 (B 1)」ともいう。

具体的には、例えば、HFCがHFC-134aであり、HFOがHFO-1123である場合、化合物 (B 1) としてはトリクロロエチレンが挙げられる。また、例えば、HFCがHFC-143であり、HFOがHFO-1132である場合、化合物 (B 1) としては1, 2-ジクロロエチレンが挙げられる。

なお、化合物 (B 1) は、触媒と接触する際の混合物に含まれていればよく、化合物 (B 1) の前駆体の反応により生成した化合物 (B 1) を含む混合物を触媒と接触させてもよい。具体的には、例えば、HFCとしてHFC-143、化合物 (B 1) として1, 2-ジクロロエチレンを用いる場合、HFC-143と1, 2-ジクロロエチレンの前駆体である1, 1, 2-トリクロロエタンとを含む混合物を調製し、1, 1, 2-トリクロロエタンの脱塩化水素反応により1, 2-ジクロロエチレンを生成させた混合物を触媒と接触させてもよい。

化合物Aが化合物 (B 1) を含むことで、HFCの脱フッ化水素反応により生成したフッ化水素が化合物 (B 1) と反応し、その反応生成物から、原料であるHFCが容易に得られる。化合物 (B 1) とフッ化水素との反応生成物がさらに反応することで原料であるHFCが容易に得られると、得られたHFCの脱フッ化水素反応により目的物であるHFOを得ることができ、化合物 (B 1) の有効利用が可能となる。

[0033] 本実施形態では、HFCの転化率低下を抑制する観点及び化合物Aの反応生成物からHFCを容易に得る観点から、HFCがHFC-134及びHF

C-134aからなる群より選択される少なくとも1種であり、化合物Aがトリクロロエチレンであることが好ましい。

[0034] HFCと化合物Aとを含む混合物において、HFCに対する化合物Aのモル比は、HFCの転化率の低下を抑制する観点から、0.05~0.99が好ましい。

HFCに対する化合物Aのモル比が上記下限値以上であることで、HFCの脱フッ化水素反応により生成したフッ化水素の消費が起こりやすくなり、HFCの転化率の低下が抑制される。その観点から、HFCに対する化合物Aのモル比は、0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましく、0.3以上がさらに好ましい。

HFCに対する化合物Aのモル比が上記上限値以下であることで、化合物Aが多すぎることによる脱フッ化水素反応の進行の阻害が抑制され、HFCの転化率の低下が抑制される。その観点から、HFCに対する化合物Aのモル比は、0.9以下が好ましく、0.8以下がより好ましく、0.7以下がさらに好ましい。

[0035] (その他の成分)

HFCと化合物Aとを含む混合物は、必要に応じてその他の成分を含んでもよい。

その他の成分としては、例えば、HFCを製造する際に得られた異性体、不均化生成物、不純物等のほか、不活性ガスが挙げられる。

不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン、オクタフルオロシクロブタン、二酸化炭素等が挙げられ、窒素が好ましい。混合物が不活性ガスを含む場合、不活性ガスに対するHFCのモル比としては、0.1~30が挙げられ、0.5~25であってもよい。

なお、本実施形態では、HFCの脱フッ化水素反応により生成したフッ化水素が化合物Aにより消費されるため、混合物が不活性ガスを含まなくてもよい。混合物中におけるHFCと化合物Aとの合計含有率は、混合物全体に対し、80モル%以上であってもよく、90モル%以上であってもよく、9

5モル%以上であってもよい。

[0036] (触媒)

本実施形態のHFCの製造方法では、HFCと化合物Aとを含む混合物を触媒と接触させる。

触媒としては、クロム、アルミニウム、銅、亜鉛、ジルコニウム、鉄、ニッケル、及びマグネシウムの酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、これらの無機塩、及びこれらの混合物が挙げられ、これらに限定されず、これらのいずれも場合によってはハロゲン化されていてよい。

触媒は、HFCの転化率の観点から、これらのなかでも、 $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Cr_2O_3/Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3/AlF_3$ 、 $NiCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$ 、 $NiCl_2/AlF_3$ 、及びこれらの混合物が好ましく挙げられ、より好ましくは、 $Al_2O_3$ が挙げられる。

$Al_2O_3$ としては、結晶構造の異なる $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、 $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\eta$ -アルミナ、ベーマイト、ギブサイト等が挙げられ、HFCの転化率低下を抑制する観点から、 $\alpha$ -アルミナが好ましい。

[0037] 触媒に含まれるアルミナの結晶構造は、X線回折法、言い換えるとXRD (X-Ray Diffractometer) によって得られる回折パターンにより確認できる。XRDとしては市販の装置が使用でき、例えばリガク社製の「SmartLab」が用いられる。回折パターンにおいて、 $d = 26.62$ 、 $35.21$ 、 $37.85$ 、 $43.43$ 、 $52.65$ 、 $57.61$  Åのピークが存在すれば、 $\alpha$ -アルミナが含まれていると判定できる。なお、この分析は、HFCと化合物Aとを含む混合物と接触させる直前の触媒又はHFCと化合物Aとを含む混合物と接触させる直前の触媒と同一の状態を再現した触媒に対して行うものとする。

[0038] 触媒が $\alpha$ -アルミナを含む場合、触媒における $\alpha$ -アルミナ結晶構造の含有量は、65質量%以上であってもよく、70質量%以上であってもよく、75質量%以上であってもよく、80質量%以上であってもよく、85質量%以上であってもよく、100質量%であってもよい。

触媒における $\alpha$ -アルミナ結晶構造の含有量は、XRDの結晶構造から、Rietveld解析を実施することによって確認できる。具体的には、触媒についてXRD測定を行うことにより得られたピークを、各アルミナ構造に由来する既知のピークモデルと比較し、Rietveld解析を実施することで、各結晶構造の質量割合を算出する。

[0039] 触媒の形態は特に限定されず、粉末であってもよく、ペレット状、球状であってもよい。

[0040] 反応器に充填する際の充填性、反応ガスの流通性に優れるため、触媒は、取り扱いの観点から球状又はペレット状などの成形体が好ましい。

成形体とは、粉末とは異なり、例えば、粉末を金型に入れ圧縮成形することにより得られるものである。

[0041] 触媒の比表面積は、例えば $0.1 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ が挙げられ、HFCの脱フッ化水素反応における反応効率及びフッ化水素と化合物Aとの作用効率の観点から、 $0.1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $1 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。上記比表面積はBET法により測定した値（BET比表面積）である。

[0042] 触媒の嵩密度は、例えば $0.4 \sim 1.5 \text{ g/mL}$ が挙げられ、HFOの製造効率及び反応効率の観点から、 $0.5 \sim 1.4 \text{ g/mL}$ が好ましく、 $0.6 \sim 1.3 \text{ g/mL}$ がより好ましく、 $0.7 \sim 1.2 \text{ g/mL}$ がさらに好ましい。

[0043] (反応条件)

本実施形態におけるフルオロオレフィンの製造は、気相で行ってもよく、液相で行ってもよい。汎用性の高い反応設備による製造を可能にする観点から、HFCが気相の状態に触媒と接触させることが好ましい。

[0044] 混合物と触媒とを接触させる反応器としては、後述する温度及び圧力に耐えられるものであればよく、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、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、ステンレス鋼、鉄、ニッケル、鉄又はニッケルを主成分とする合金

等が挙げられる。反応器は、反応器内を加熱する電気ヒータ等の加熱手段を備えていてもよい。

[0045] 触媒は、固定床型、流動床型、移動床型のいずれの形式で収容されてもよい。固定床型である場合、水平固定床型及び垂直固定床型のいずれであってもよい。

[0046] また、反応形式は、流通式であってもよく、バッチ式であってもよい。

[0047] 固定床反応器では、反応流体の圧力損失を少なくするため、触媒担持担体の各種成型体が充填される。また、固定床反応器と同様に触媒を充填し、その重力により移動させ、反応器の下から抜き出して再生したりする方式を移動床という。流動床反応器では、反応流体によって触媒層があたかも流体のような特性を示すような操作を行うため、触媒粒子は、反応流体中に懸濁され反応器内を移動する。触媒の形状の選択肢が広く、触媒の摩耗が抑制できる点で、固定床反応器が好ましい。固定床反応器としては、管型反応器と槽型反応器があり、反応温度の制御しやすさから管型反応器が好ましい。さらに、管径の小さい反応管を多数並列に配置し、外側に熱媒体を循環させる多管熱交換式反応などが採用できる。なお、反応器を複数直列に設ける場合、複数の触媒層が設けられることになる。触媒層は、少なくとも一段あればよく、二段以上あってもよい。

[0048] HFCの転化率を向上させる観点から、本実施形態では、固定床反応器（特に、垂直固定床型の反応器）を用いた流通式で行うことが好ましい。

[0049] 本実施形態では、混合物と触媒とを、100～800℃の温度で接触させることが好ましく、300～800℃の温度で接触させることがより好ましく、400～700℃の温度で接触させることがさらに好ましく、400～600℃の温度で接触させることが特に好ましい。接触温度が100℃以上であると、HFCの脱フッ化水素反応が適切に進行し、HFCの転化率が向上する。一方、接触温度が800℃以下であると、HFCの炭素-炭素結合切断による選択率の低下、生成物（不飽和化合物）の不均化反応を抑制できる。

[0050] 脱フッ化水素反応は一般的には吸熱反応であることから、反応温度を適切に維持することでHFCの転化率の低下を抑制できる。触媒層中の反応温度が上がると、原料の転化率が上昇する。そのため、高いHFCの転化率を維持できるよう、触媒層中の反応温度を所望の温度に保つことが好ましい。触媒層中の反応温度を所望の温度に保つには、例えば、触媒層を熱媒等で外部から加熱する方法が挙げられる。触媒は通常、反応の進行に伴い経時的に劣化する。触媒劣化による原料の転化率低下が生じた際にも、熱媒等で触媒層を加熱し、反応温度を適切に維持するか又は上昇させることでHFCの転化率の低下を抑制できる。触媒層の温度を維持するか又は上昇させる際は、急速な触媒の劣化を抑制するために、温度上昇幅を50℃以下とすることが好ましい。

反応域は、反応開始当初、上記混合物である原料ガスの導入部から始まる。原料ガスの導入部の触媒が反応の進行に伴い経時的に劣化すると、反応域は、ガスの流れ方向の下流側に移動することになる。反応域の下流側近傍には、反応域で生成した温度の低い生成ガスが流れこむため、該下流側近傍は、通常、触媒層の中でも最も低温になっている。本実施形態では、この最も低温になっている触媒層の領域の温度を「触媒層の最低温度」という。該下流側近傍からさらに下流側の温度は、通常、反応域から離れるにつれ、触媒層の最低温度よりも高くなっている。

[0051] 本実施形態において、HFCと化合物Aとを含む混合物である原料ガスは、常温のまま反応器に供給してもよい。しかし、原料ガスは反応器に供給する前に適切に加熱（予熱）することが好ましい。予熱を行う場合、原料ガスは80～600℃の温度に加熱してから反応器に供給することが好ましい。80℃以上に予熱すると、反応器の内温が低下しにくく、設定したHFCの転化率を達成しやすい。また、600℃以下に予熱すると、反応器の内温が上昇しにくく、望ましくない反応が抑制され、選択率が向上する。

[0052] 本実施形態における脱フッ化水素反応は、分子が増加する反応であるため、圧力を上げると正反応が不利になる。

HFCと化合物Aとを含む混合物と触媒とを接触させる際の圧力は特に限定されないが、HFCの転化率を向上させる観点から、 $-0.05 \sim 2 \text{ MPa}$ が好ましく、 $-0.01 \sim 1 \text{ MPa}$ がより好ましく、常圧 $\sim 0.5 \text{ MPa}$ がさらに好ましい。

本開示において、圧力は、ゲージ圧を意味する。

[0053] 混合物と触媒との接触時間は、 $0.1 \sim 100.0$ 秒が好ましく、 $0.5 \sim 100.0$ 秒がより好ましく、 $1.0 \sim 50.0$ 秒がさらに好ましく、 $1.0 \sim 20.0$ 秒が特に好ましい。

[0054] 上記接触時間（秒）は、以下の式を用いて算出される。

$$\text{接触時間（秒）} = [\text{反応器における触媒が充填されている長さ（cm）}] / [\text{線速度（cm／秒）}]$$

線速度は、単位時間あたりに、混合物が触媒を通過する速度を意味する。

[0055] また、混合物に含まれるHFCと触媒との接触時間（ $\text{g} \cdot \text{秒} / \text{mL}$ ）は、 $1 \sim 200 \text{ g} \cdot \text{秒} / \text{mL}$ が好ましく、 $5 \sim 175 \text{ g} \cdot \text{秒} / \text{mL}$ がより好ましく、 $7 \sim 150 \text{ g} \cdot \text{秒} / \text{mL}$ がさらに好ましく、 $10 \sim 125 \text{ g} \cdot \text{秒} / \text{mL}$ が特に好ましい。接触時間（ $\text{g} \cdot \text{秒} / \text{mL}$ ）が $1 \text{ g} \cdot \text{秒} / \text{mL}$ 以上であると、HFCの転化率が向上する。接触時間（ $\text{g} \cdot \text{秒} / \text{mL}$ ）が $200 \text{ g} \cdot \text{秒} / \text{mL}$ 以下であると、設備コストを抑制できる。

[0056] 上記接触時間（ $\text{g} \cdot \text{秒} / \text{mL}$ ）は、以下の式を用いて算出される。

$$\text{接触時間（g} \cdot \text{秒} / \text{mL）} = [\text{触媒の充填量（g）}] / [\text{HFCの流量（mL／秒）}]$$

[0057] HFCの転化率の低下をより抑制する観点から、混合物と触媒とを、水の存在下、気相で接触させ、水の濃度が、混合物である原料ガスの全量に対して、 $500 \text{ ppm}$ 未満であることが好ましい。

本実施形態では、触媒の表面のルイス酸点が活性点となることにより進行すると考えられる。水の存在下、気相で脱フッ化水素反応を行うことにより、触媒の表面のルイス酸点に水が吸着する。水の濃度を、混合物である原料ガスの全量に対して、 $500 \text{ ppm}$ 未満にすることにより、触媒の表面のル

イス酸点が潰れてブレンステッド酸点に似た構造を形成し、触媒の活性の低下が抑制されると推測される。

水の濃度を測定する一般的な手法としては、市販のカールフッシャー水分測定器を使用する方法が挙げられる。水の濃度は混合物の全量に対して500 ppm未満であることにより、HFCの転化率が高くなり、かつ、高い選択率で、目的生成物が得られる。水の濃度は、転化率をより一層向上させ、目的化合物をより一層高い選択率で得られる点から、300 ppm以下が好ましく、100 ppm以下がより好ましく、50 ppm以下がさらに好ましく、10 ppm以下が特に好ましい。水の濃度は低い方が好ましいが、HFCの脱水処理のコストを低減し、工程管理を容易にする観点から、0.5 ppm以上が好ましく、1 ppm以上がより好ましい。

[0058] 上記水の濃度は、混合物である原料ガスと触媒とを接触させる際の原料ガスに含まれる水の含有量である。なお、水の濃度は、反応器に流入させる前の原料ガスに含まれる水の含有量に置き換えてもよい。

[0059] 本実施形態では、混合物である原料ガスと触媒を接触させる前に、触媒を乾燥させる工程をさらに含むことが好ましい。触媒を乾燥させることにより、触媒に含まれる水が除去され、HFCに対する反応性が高まり、HFCの転化率が向上する。

[0060] 触媒を乾燥させる方法は特に限定されず、反応器に触媒を充填させる前に乾燥させてもよく、反応器に触媒を充填させた後に乾燥させてもよい。反応器に触媒を充填させた後に乾燥させる場合には、触媒の乾燥と共に、反応器の予熱も行えるため、好ましい。具体的には、反応器に触媒を充填し、不活性ガスを流通しながら、反応器を加熱することで、触媒を乾燥させることが好ましい。

[0061] 本実施形態のHFOの製造方法は、酸化剤の存在下で行ってもよい。酸化剤は、転化率が高く、目的化合物を高い選択率で得られる点から、酸素、塩素、臭素、又はヨウ素が好ましい。中でも、酸素がより好ましい。本開示において、酸化剤の濃度は、原料ガスに対して、0.01～21モル%が好ま

しい。酸化剤の濃度は、転化率をより向上し、より高い選択率で目的化合物を得る点から、原料化合物に対して、1～20モル%がより好ましく、5～18モル%がさらに好ましく、7.5～16モル%が特に好ましい。

[0062] 本開示において、転化率は、反応器に供給した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に含まれる原料化合物の反応生成物の合計モル量の割合（モル%）を意味する。

具体的に、転化率は、例えば、混合物である原料ガスと触媒とを接触させてから1時間経過時の転化率が挙げられる。1時間経過時のHFCの転化率は、生産性の観点から、2%以上が好ましく、3%以上がさらに好ましく、5%以上が特に好ましく、7%以上が最も好ましい。1時間経過時のHFCの転化率は、触媒の活性を維持する観点から、30%以下であってもよく、25%以下であってもよく、20%以下であってもよく、15%以下であってもよく、13%以下であってもよい。

[0063] 本開示において、選択率は、反応器出口ガスに含まれる原料化合物の反応生成物の合計モル量に対する、反応器出口ガスに含まれる目的生成物のモル量の割合（モル%）を意味する。

具体的に、選択率は、例えば、混合物である原料ガスと触媒とを接触させてから1時間経過時の選択率が挙げられる。

選択率は反応後の精製工程が不要になることから100%が好ましいが、望ましい転化率を得るための反応温度領域では副反応も生じうる。廃棄物の量を低減させ、反応後の精製工程のエネルギー負荷を少なくし、触媒寿命を長くできるため、選択率は高い方が好ましい。1時間経過時のHFOの選択率は90%以上が好ましく、93%以上がより好ましく、95%以上がさらに好ましい。

特に、本実施形態では、HFCとしてHFC-134aを用いることにより、高い選択率でHFO-1123が得られる。

[0064] HFCとしてHFC-134aを用い、目的生成物がHFO-1123である場合、反応器出口ガスに含まれる原料化合物であるHFCの反応生成物

のうち目的生成物以外の化合物としては、例えば、HFC-134、1, 1-ジフルオロエチレン (VdF)、E/Z-1, 2-ジフルオロエチレン (E/Z-HFO-1132)、フッ化水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水等が挙げられる。

[0065] 本実施形態におけるHFOの製造方法では、HFCの脱フッ化水素反応によりHFO及びフッ化水素を生成する工程と、HFCの脱フッ化水素反応により生成したフッ化水素に化合物Aが作用する工程と、を含んでもよい。HFCの脱フッ化水素反応の反応場において、脱フッ化水素反応により生成したフッ化水素に化合物Aが作用することで、フッ化水素が消費され、反応場に存在するフッ化水素の量が減少する。上記HFCの脱フッ化水素反応によりHFO及びフッ化水素を生成する工程と、上記HFCの脱フッ化水素反応により生成したフッ化水素に化合物Aが作用する工程とは、同一の反応器内で進行することが好ましく、時間的に重複して進行することが好ましい。

フッ化水素に化合物Aが作用する工程では、フッ化水素と化合物Aとの化学反応が起こっていてもよい。例えば化合物Aが化合物(A1)又は化合物(A2)である場合、化合物Aにフッ化水素が付加するフッ化水素付加反応が起こっていてもよい。また、例えば化合物Aが化合物(A3)である場合、化合物Aが有するフッ素原子以外のハロゲン原子がフッ化水素のフッ素原子と交換されるハロゲン交換反応が起こっていてもよい。

フッ化水素と化合物Aとの化学反応における1時間経過時の化合物Aの転化率としては、例えば1%以上が挙げられ、5%以上であってもよく、10%以上であってもよい。

フッ化水素に化合物Aが作用する工程では、フッ化水素と化合物Aとの化学反応に限らず、フッ化水素の化合物Aへの吸着が起こっていてもよく、フッ化水素が触媒に接触することを化合物Aが阻害していてもよい。

[0066] 本実施形態によれば、多量の原料(例えば、1.2モル以上のHFC)を触媒に接触させても転化率の低下が抑制される。初期(例えば0.04モルのHFCを触媒に接触させたとき)の転化率に対する、1.2モルのHFC

を触媒に接触させた後の転化率の割合、つまり転化率維持率は、80%以上が好ましく、85%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。

## 実施例

[0067] 以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0068] [例1]

$\alpha$ -アルミナ（製品名「FGL-40」、岩谷化学工業社製、比表面積： $2.7\text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度： $1.0\text{ g/ml}$ 、 $\alpha$ -アルミナ結晶構造の含有量：65質量%以上）を0.88g秤量し、触媒とした。内径1.02cm、長さ30cmのステンレス鋼（SUS304）製の反応管に、触媒を、充填層体積 $1.0\text{ cm}^3$ （充填層高さ：1.3cm）となるように充填して管状電気炉内に設置し、窒素を流通しながら触媒充填部を管状炉で $475^\circ\text{C}$ に加熱して触媒を脱水した。

[0069] その後、トリクロロエチレン/HFC-134aの0.5/1（モル/モル）混合ガス1を接触時間1.0秒で、温度を $450^\circ\text{C}$ とした触媒に流通することでHFO-1123への脱HF反応を、大気圧下において15時間実施した。

ついで、混合ガス1の代わりに、トリクロロエタン/HFC-134aの0.4/1（モル/モル）混合ガス2を接触時間1.0秒で、温度を $500^\circ\text{C}$ とした触媒に流通することでHFO-1123への脱HF反応を、大気圧下において14時間実施した。

混合ガス1及び混合ガス2の流通における、HFC-134aの流量はいずれも $15.0\text{ Nm}^3/\text{分}$ であり、触媒 $1\text{ m}^3$ あたりかつ1時間あたりのHFC-134aの流通量（つまり原料負荷）はいずれも $4099\text{ kg/hr}/\text{m}^3$ であった。計29時間の混合ガス1及び混合ガス2の流通におけるHFC-134aの総流量は1.2モルであった。

なお、混合ガス1及び混合ガス2の水の濃度を、カールフィッシャー水分測定装置で測定したところ、いずれも $500\text{ ppm}$ 未満であった。

[0070] 反応開始から1時間後及び計29時間の反応終了後に、反応器の出口から取り出した生成ガス（以下、「反応器出口ガス」ともいう）を、ガスクロマトグラフで分析した。具体的に、ガスクロマトグラフ（製品名「GC6850」、Agilent社製）にカラム（製品名「DB-1301」、Agilent社製、長さ60m、内径0.25mm、膜厚1 $\mu$ m）を取り付けて分析した。反応器出口ガスのエリア面積比率（GC Area%）から算出したモル量を用いて、HFC-134aの転化率、HFO-1123の選択率、化合物Aとして用いたトリクロロエチレン及びトリクロロエタンの転化率、並びにトリクロロエチレンのフッ化水素付加体及びトリクロロエタンのハロゲン交換反応生成物の選択率を算出した。

[0071] (HFC-134aの転化率)

反応器に供給したHFC-134aのモル量 $M_{134a}$ に対する、反応器出口ガスに含まれるHFC-134aの反応生成物の合計モル量 $M_1$ の割合（モル%）を、HFC-134aの転化率とした。なお、HFC-134aの反応生成物の合計モル量 $M_1$ は、反応器に供給したHFC-134aのモル量 $M_{134a}$ から、反応器出口ガスに含まれるHFC-134aのモル量 $M_2$ を差し引くことで算出した。また、反応終了後における転化率を1時間後における転化率で除することで、転化率維持率を算出した。結果を表1に示す。

$$\text{HFC-134aの転化率 (\%)} = (M_1 / M_{134a}) \times 100$$

$$M_1 = M_{134a} - M_2$$

[0072] (HFO-1123の選択率)

反応器出口ガスに含まれるHFC-134aの反応生成物の合計モル量 $M_1$ に対する、反応器出口ガスに含まれるHFO-1123のモル量 $M_{1123}$ の割合（モル%）を、HFO-1123の選択率とした。結果を表1に示す。

$$\text{HFO-1123の選択率 (\%)} = (M_{1123} / M_1) \times 100$$

[0073] (化合物Aの転化率)

反応器に供給した化合物Aのモル量 $M_A$ に対する、反応器出口ガスに含まれる化合物Aの反応生成物の合計モル量 $M_3$ の割合（モル%）を、化合物Aの

転化率とした。なお、化合物Aの反応生成物の合計モル量M3は、反応器に供給した化合物Aのモル量M<sub>A</sub>から、反応器出口ガスに含まれる化合物Aのモル量M4を差し引くことで算出した。その結果、反応開始から1時間後における化合物Aの転化率は98.9%、反応終了後における化合物Aの転化率は100%であった。

$$\text{化合物Aの転化率 (\%)} = (M3 / M_A) \times 100$$

$$M3 = M_A - M4$$

[0074] (化合物Aのフッ化水素付加体又はハロゲン交換反応生成物の選択率)

反応器出口ガスに含まれる化合物Aの反応生成物の合計モル量M3に対する、反応器出口ガスに含まれる化合物Aのフッ化水素付加体又はハロゲン交換反応生成物のモル量M<sub>B</sub>の割合(モル%)を、化合物Aのフッ化水素付加体又はハロゲン交換反応生成物の選択率とした。その結果、反応開始から1時間後における化合物Aであるトリクロロエチレンのフッ化水素付加体の選択率は0.47%、反応終了後における化合物Aであるトリクロロエタンのハロゲン交換反応生成物の選択率は11.6%であった。

$$\begin{aligned} &\text{化合物Aのフッ化水素付加体又はハロゲン交換反応生成物の選択率 (\%)} \\ &= (M_B / M3) \times 100 \end{aligned}$$

[0075] 計29時間の反応終了後において、HFO-1123の生成量からフッ化水素の生成量を算出した。結果を表1(表1中の「HFモル量」)に示す。

計29時間の反応終了後における触媒を、XRF分析装置(蛍光X線分析装置、例えば、株式会社リガク製の走査型蛍光X線分析装置、ZSX Primus II)により、X線出力50kV、72mA、測定面積20mmφ、測定時間30分の条件で、定性及び定量分析測定することで、生成したフッ化水素1gあたりの触媒のフッ素化割合を算出した。

具体的には、測定領域に存在する全ての元素における原子の量を測定し、各元素における原子の量をそれぞれ質量に換算し、これらの結果から、測定領域に存在する全ての元素の質量に対する各元素の質量の百分率を算出し、生成したフッ化水素1gあたりの触媒のフッ素化割合を求めた。

結果を表1（表1中の「触媒F化割合」）に示す。

[0076] 計29時間の反応終了後における触媒を、上記触媒のフッ素化割合と同様の方法で測定することで、コーキング現象により触媒に堆積した炭素堆積量を算出した。結果を表1（表1中の「触媒コーク量」）に示す。また、上記炭素堆積量をHFO-1123の生成量で除することで、HFO-1123の生成量1gあたりの炭素堆積量を算出した。結果を表1（表1中の「触媒コーク堆積割合」）に示す。

[0077] [例2]

例1と同じ触媒を、例1と同様にして、反応管に設置し触媒の脱水を行った。

その後、HFC-134a単独ガス3を接触時間3.9秒で、温度を450℃とした触媒に流通することでHFO-1123への脱HF反応を、大気圧下において95時間実施した。

単独ガス3の流通における、HFC-134aの流量は4.6Nm<sup>3</sup>/分であり、触媒1m<sup>3</sup>あたりかつ1時間あたりのHFC-134aの流通量（つまり原料負荷）は、1257kg/hr/m<sup>3</sup>であった。また、計95時間の単独ガス3の流通におけるHFC-134aの総流量は1.2モルであった。

なお、単独ガス3の水の濃度を、カールフィッシャー水分測定装置で測定したところ、5.5ppm未満であった。

例1と同様にして、フッ化水素の生成量（HFモル量）、フッ化水素1gあたりの触媒のフッ素化割合（触媒F化割合）、炭素堆積量（触媒コーク量）、HFO-1123の生成量1gあたりの炭素堆積量（触媒コーク堆積割合）、HFC-134aの転化率、HFC-134aの転化率維持率、及びHFO-1123の選択率を求めた。結果を表1に示す。

[0078] [例3]

γ-アルミナ（製品名「N612N」、日揮触媒化成社製、比表面積：190m<sup>2</sup>/g、嵩密度：0.70g/ml）を触媒として用いた。触媒を、例

1と同様にして、反応管に設置し触媒の脱水を行った。

その後、窒素/HFC-134aの0.25/1（モル/モル）混合ガス4を接触時間4.5秒で、温度を450℃とした触媒に流通することでHFO-1123への脱HF反応を、大気圧下において49時間実施した。

混合ガス4の流通における、HFC-134aの流量はいずれも4.6Nm<sup>3</sup>/分であり、触媒1m<sup>3</sup>あたりかつ1時間あたりのHFC-134aの流通量（つまり原料負荷）は、1257kg/hr/m<sup>3</sup>であった。また、計49時間の混合ガス4の流通におけるHFC-134aの総流量は0.60モルであった。

なお、単独ガス4の水の濃度を、カールフィッシャー水分測定装置で測定したところ、6.9ppmであった。

例1と同様にして、フッ化水素の生成量（HFモル量）、フッ化水素1gあたりの触媒のフッ素化割合（触媒F化割合）、炭素堆積量（触媒コーク量）、HFO-1123の生成量1gあたりの炭素堆積量（触媒コーク堆積割合）、HFC-134aの転化率、HFC-134aの転化率維持率、及びHFO-1123の選択率を求めた。結果を表1に示す。

[0079]

[表1]

		例 1	例 2	例 3
条件	触媒種類	$\alpha$ -アルミナ	$\alpha$ -アルミナ	$\gamma$ -アルミナ
	原料ガス	トリクロロエチレン/HFC-134a トリクロロエタン/HFC-134a	HFC-134a	窒素/HFC-134a
	HFC-134aの総流量 (モル)	1.2	1.2	0.60
触媒	HFモル量 (モル)	0.13	0.050	0.046
	触媒F化割合 (g/HF-g)	0	0.46	0.84
	触媒コーク量 (g)	0.0099	0.0450	0.1500
	触媒コーク堆積割合 (g/1123-g)	0.00018	0.00900	0.03900
反応	HFC-134a転化率 1時間後 (%)	8.9	7.9	23
	HFC-134a転化率 反応終了後 (%)	11	6.1	5.8
	HFC-134a転化率 維持率 (%)	125	77	26
	HFO-1123選択率 1時間後 (%)	100	95.1	96.2
	HFO-1123選択率 反応終了後 (%)	92.3	98.5	99.4

[0080] 例1は実施例であり、例2～例3は比較例である。

表1に示すように、例1では、HFCと化合物Aとの混合物を触媒に接触させることで、長時間の製造を行ってもHFCの転化率維持率が高く、転化率の低下が抑制されることが分かった。

また、例1では、例2及び例3に比べて、フッ化水素1gあたりの触媒のフッ素化割合（触媒F化割合）が低く、かつ、炭素堆積量（触媒コーク量）及びHFO-1123の生成量1gあたりの炭素堆積量（触媒コーク堆積割合）が低かった。このことから、例1では、触媒のフッ素化及び炭素の堆積が抑制されていることが、転化率維持率の向上に寄与しているものと推測される。

[0081] なお、例1では、トリクロロエチレン/HFC-134aの混合ガス1を

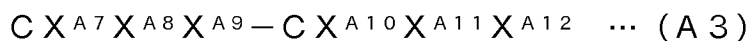
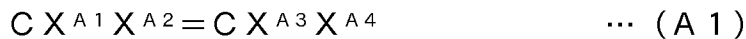
15時間流通させた後にトリクロロエタン／HFC-134aの混合ガス2を14時間流通させている。仮に、混合ガス1の流通時に触媒のフッ素化及びコーキング現象が発生した場合、混合ガス2の流通時にフッ素化量及び炭素堆積量が減ることは理論上無い。そのため、例1の結果から、トリクロロエチレン及びトリクロロエタンのいずれも、触媒のフッ素化及び炭素の堆積を抑制する効果があることが推測される。

[0082] 2023年5月30日に出願された日本国特許出願第2023-089279号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

## 請求の範囲

### [請求項1]

ハイドロフルオロカーボンと、下記式 (A 1) で表される化合物、下記式 (A 2) で表される化合物、及び下記式 (A 3) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種である化合物Aと、を含む混合物を触媒と接触させて、前記ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応によりハイドロフルオロオレフィンを得ることを含む、ハイドロフルオロオレフィンの製造方法。



式 (A 1) 及び (A 2) 中、 $X^{A1}$ 、 $X^{A2}$ 、 $X^{A3}$ 、 $X^{A4}$ 、 $X^{A5}$ 、及び $X^{A6}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、又はフッ素原子及び塩素原子の少なくとも一方で置換されてもよい炭素数1～8の炭化水素鎖を表し、 $X^{A1}$ 、 $X^{A2}$ 、 $X^{A3}$ 、及び $X^{A4}$ の少なくとも1つが水素原子及び塩素原子の少なくとも一方を有し、 $X^{A5}$ 及び $X^{A6}$ の少なくとも一方が水素原子及び塩素原子の少なくとも一方を有する。

式 (A 3) 中、 $X^{A7}$ 、 $X^{A8}$ 、 $X^{A9}$ 、 $X^{A10}$ 、 $X^{A11}$ 、及び $X^{A12}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1～8の炭化水素鎖を表し、 $X^{A7}$ 、 $X^{A8}$ 、 $X^{A9}$ 、 $X^{A10}$ 、 $X^{A11}$ 、及び $X^{A12}$ の少なくとも1つがフッ素原子以外のハロゲン原子を有する。

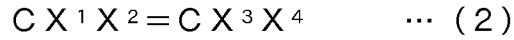
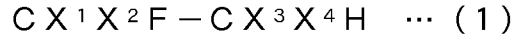
### [請求項2]

前記化合物Aは、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン、及び1, 1-ジクロロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

### [請求項3]

前記ハイドロフルオロカーボンは、下記式 (1) で表される化合物であり、前記ハイドロフルオロオレフィンは、下記式 (2) で表され

る化合物である、請求項1又は2に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。



式(1)及び(2)中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ のうち少なくとも1つはフッ素原子であり、かつ、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ のうち少なくとも1つは水素原子である。

[請求項4]

前記ハイドロフルオロカーボンは、1, 1, 1-トリフルオロエタン、1, 1, 2-トリフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、及び1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンからなる群より選択される少なくとも1種であり、前記ハイドロフルオロオレフィンは、1, 2-ジフルオロエチレン、1, 1-ジフルオロエチレン、及びトリフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項3に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項5]

前記化合物Aは、下記式(B1)で表される化合物を含む、請求項3に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。



式(B1)中、 $X^{B1}$ 、 $X^{B2}$ 、 $X^{B3}$ 、及び $X^{B4}$ は、それぞれ独立して、式(1)及び(2)中の $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ に対応する基であり、式(1)及び(2)中の $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ がそれぞれ独立して水素原子である場合は水素原子であり、式(1)及び(2)中の $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ がそれぞれ独立してフッ素原子である場合は塩素原子である。

[請求項6]

前記ハイドロフルオロカーボンは、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン及び1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンからなる群より選択される少なくとも1種であり、前記化合物Aは、トリクロロエチ

レンである、請求項 1 又は 2 に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項7] 前記混合物に含まれる前記ハイドロフルオロカーボンに対する前記化合物 A のモル比は、0.05～0.99 である、請求項 1 又は 2 に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項8] 前記混合物と前記触媒とを、100～800℃の温度で接触させる、請求項 1 又は 2 に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項9] 前記混合物と前記触媒との接触時間は、0.1～100.0 秒である、請求項 1 又は 2 に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項10] 前記混合物と前記触媒を接触させる前に、前記触媒を乾燥させることをさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項11] 前記混合物における水の濃度は、500 ppm 未満である、請求項 1 又は 2 に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項12] 前記ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応により前記ハイドロフルオロオレフィン及びフッ化水素を生成する工程と、前記ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応により生成したフッ化水素に前記化合物 A が作用する工程と、を含む、請求項 1 又は 2 に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法。

[請求項13] 前記ハイドロフルオロカーボンの脱フッ化水素反応により生成したフッ化水素に前記化合物 A が作用する工程は、前記化合物 A が前記式 (A1) で表される化合物又は前記式 (A2) で表される化合物である場合、前記化合物 A にフッ化水素が付加するフッ化水素付加反応が生じる工程であり、前記化合物 A が前記式 (A3) で表される化合物である場合、前記化合物 A が有するフッ素原子以外のハロゲン原子がフッ化水素のフッ素原子と交換されるハロゲン交換反応が生じる工程である、請求項 1 2 に記載のハイドロフルオロオレフィンの製造方法

o

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/013649

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C07C 17/25(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i FI: C07C17/25; C07C21/18; C07B61/00 300		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C17/25; C07B61/00; C07C21/18		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/216239 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14 November 2019 (2019-11-14) paragraphs [0001], [0011], [0039]-[0044], [0049], [0050], [0053], [0054], [0056], [0057], [0059], [0061]	1-5, 7-13
Y		1-13
X	WO 2019/216175 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14 November 2019 (2019-11-14) paragraphs [0001], [0009], [0020]-[0055], [0059]-[0062], [0081]-[0118], [0120]-[0126]	1-4, 7-13
Y		1-13
Y	JP 06-072915 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 15 March 1994 (1994-03-15) paragraphs [0001], [0002], [0005], [0008], [0016]	1-13
Y	WO 2015/115549 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 06 August 2015 (2015-08-06) paragraphs [0001]-[0003], [0007], [0014], [0018], [0019], [0045]-[0059]	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>12 June 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>25 June 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/013649**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/216239	A1	14 November 2019	US 2021/0163381 A1 paragraphs [0001], [0015], [0043]-[0048], [0053]-[0056], [0059], [0060], [0062], [0063], [0065], [0067] EP 3792236 A1	
WO	2019/216175	A1	14 November 2019	US 2021/0253502 A1 paragraphs [0001], [0027], [0039]-[0074], [0078]-[0081], [0100]-[0138], [0140]-[0143] EP 3792237 A1	
JP	06-072915	A	15 March 1994	US 5334786 A columns 1-3 EP 0446869 A1	
WO	2015/115549	A1	06 August 2015	US 2016/0332937 A1 paragraphs [0001]-[0004], [0013], [0028], [0032], [0033], [0066]-[0079] EP 3100997 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 17/25(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i FI: C07C17/25; C07C21/18; C07B61/00 300		
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）） C07C17/25; C07B61/00; 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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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）		
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	WO 2019/216239 A1 (ダイキン工業株式会社) 14.11.2019 (2019-11-14) [0001]、[0011]、[0039]～[0044]、[0049]、 [0050]、[0053]、[0054]、[0056]、[0057]、 [0059]、[0061]	1-5, 7-13
Y		1-13
X	WO 2019/216175 A1 (ダイキン工業株式会社) 14.11.2019 (2019-11-14) [0001]、[0009]、[0020]～[0055]、[0059]～ [0062]、[0081]～[0118]、[0120]～[0126]	1-4, 7-13
Y		1-13
Y	JP 06-072915 A (ダイキン工業株式会社) 15.03.1994 (1994-03-15) [0001]、[0002]、[0005]、[0008]、[0016]	1-13
Y	WO 2015/115549 A1 (旭硝子株式会社) 06.08.2015 (2015-08-06) [0001]～[0003]、[0007]、[0014]、[0018]、 [0019]、[0045]～[0059]	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 12.06.2024	国際調査報告の発送日 25.06.2024	
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） 小森 潔 4H 3762 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/JP2024/013649

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/216239	A1	14.11.2019	US	2021/0163381	A1	
				[0001], [0015], [0043]- [0048], [0053]-[0056], [0059], [0060], [0062], [0063], [0065], [0067]			
				EP	3792236	A1	
-----							
WO	2019/216175	A1	14.11.2019	US	2021/0253502	A1	
				[0001], [0027], [0039]- [0074], [0078]-[0081], [0100]-[0138], [0140]- [0143]			
				EP	3792237	A1	
-----							
JP	06-072915	A	15.03.1994	US	5334786	A	
				column 1-column 3			
				EP	0446869	A1	
-----							
WO	2015/115549	A1	06.08.2015	US	2016/0332937	A1	
				[0001]-[0004], [0013], [0028], [0032], [0033], [0066]-[0079]			
				EP	3100997	A1	
-----							