

(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 12 月 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/208451 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 17/37 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/066319
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 19 日(19.06.2014)
- (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 2013-136610 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013) 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).

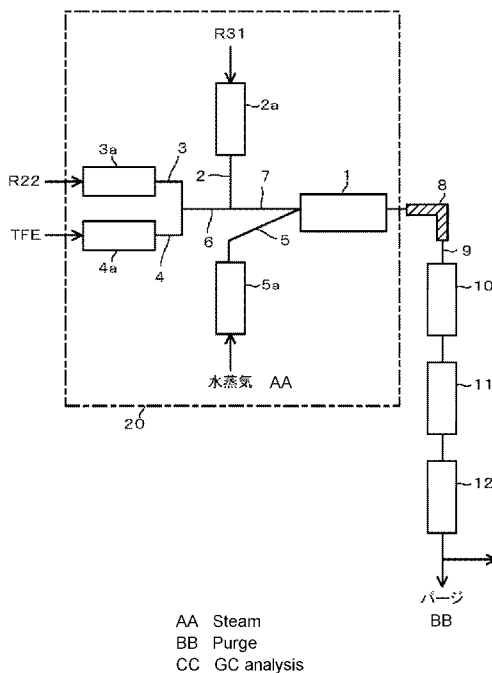
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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 TRIFLUOROETHYLENE

(54) 発明の名称: トリフルオロエチレンの製造方法



(57) Abstract: Provided is an economically advantageous method for efficiently and at a high purity producing HFO-1123, which is industrially useful, by means of a synthesis reaction that uses easily acquired starting materials, does not use a catalyst, and accompanies pyrolysis, in a manner such that the generation is suppressed of by-products difficult to separate by means of distillation from HFO-1123, particularly HFO-1132(E). The method for producing HFO-1123 from R31, R22, and TFE has (a) a step for supplying R31, R22, and TFE to a reaction vessel in a separate or pre-mixed manner, (b) a step for supplying a heat medium to the reaction vessel, and (c) a step for generating HFO-1123 by contacting R31, R22, TFE, and the heat medium together in the reaction vessel in the state of the temperature of within the reaction vessel being controlled to 400-950°C.

(57) 要約: 調達しやすい原料を使用し触媒を使用せずに熱分解を伴う合成反応で工業的に有用な HFO-1123 を、HFO-1123 との蒸留分離が難しい副生物、特に HFO-1132 (E) の生成を抑えて高純度にかつ効率よく製造する経済的に有利な方法の提供。 R31 と R22 と TFE から、HFO-1123 を製造する方法であって、(a) R31 と R22 と TFE 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) 熱媒体を反応器に供給する工程と、(c) 反応器内で、反応器内の温度を 400~950°C に制御した状態で、R31 と R22 と TFE と熱媒体とを接触させて HFO-1123 を生成させる工程と、を有する HFO-1123 の製造方法。

WO 2014/208451 A1

明 細 書

発明の名称：トリフルオロエチレンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、トリフルオロエチレンの製造方法に係り、クロロフルオロメタンとクロロジフルオロメタンとテトラフルオロエチレンを原料として、生産性よくトリフルオロエチレンを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 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。また、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。トリフルオロエチレン（HFO-1123）は、地球温暖化係数（GWP）が小さいため、温室効果ガスであるジフルオロメタン（HFC-32）や1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタン（HFC-125）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。

[0003] HFO-1123の製造方法としては、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）を、パラジウムまたは白金触媒の存在下で水素により還元する方法（例えば、特許文献1参照。）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）や1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134）を酸化アルミニウム等の担体に担持させた金属フッ化物等を触媒として脱フッ化水素させる方法（例えば、特許文献2参照。）、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンをパラジウム等の触媒の存在下で水素により還元する方法（例えば、特許文献3参照。）等が知られている。

[0004] しかしながら、特許文献1～3に記載の触媒プロセスを用いる製造方法では、触媒調製、触媒失活に伴う触媒充填反応器の触媒の入れ替え、触媒廃棄または再活性化、触媒充填反応器の高分子副生成物での目詰まりの可能性、および反応時間が長い等の経済的に不利な点が多い。また、特許文献1および特許文献3に示された方法ではいずれも、水素還元が過度に進行して生成する副生成物の生成量が多くなり、高純度のHFO-1123を十分に高い

収率で得ることができなかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開2012/000853号

特許文献2：特開2010-533151号

特許文献3：特開平9-104647号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らによれば、特許文献1および特許文献3に示された方法ではいずれも、水素還元が過度に進行して、E-1, 2-ジフルオロエチレン（HFO-1132（E））が生成することがわかった。この副生するHFO-1132（E）は、HFO-1123と沸点が非常に近く、したがって両者の蒸留精製分離が困難であることがわかった。

[0007] 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触媒を使用せずに熱分解を伴う合成反応で工業的に有用なHFO-1123を、HFO-1123との蒸留分離が難しい副生物、特にHFO-1132（E）の生成を抑えて高純度に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

[0008] 本発明は、クロロフルオロメタン（R31）とクロロジフルオロメタン（R22）とテトラフルオロエチレン（TFE）から、トリフルオロエチレン（HFO-1123）を製造する方法であって、

（a）前記R31と前記R22と前記TFE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、該反応器内の温度を400～950℃に制御した状態で、前記R31と前記R22と前記TFEと前記熱媒体とを接触させて

H F O - 1 1 2 3 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 1 2 3 の製造方法を提供する。

発明の効果

- [0009] 本発明の製造方法によれば、調達が容易な R 3 1 と R 2 2 と T F E とを原料として、特定の温度に制御された熱分解を伴う合成反応により、該原料を触媒を使用せずにそのまま反応させることで、地球温暖化係数（GWP）の小さい、新冷媒として工業的に有用な H F O - 1 1 2 3 を、効率よく製造することができる。
- [0010] 本発明の製造方法によれば、沸点が近いことから非常に分離しにくい副生物の生成を抑制し、純度の高い H F O - 1 1 2 3 を得ることができる。すなわち、副生物のなかでも R H F O - 1 1 3 2 （E）は、沸点が -51°C と H F O - 1 1 2 3 の沸点（ -54°C ）と極めて近いため、通常分離精製技術（蒸留等）では分離・精製が困難であるが、本発明の製造方法によれば、H F O - 1 1 3 2 （E）のような H F O - 1 1 2 3 との蒸留分離が難しい副生物の生成を抑えて高純度に製造することができる。
- [0011] 本発明の製造方法によれば、熱媒体を用いることで、製造（反応）条件の制御、特に温度条件の制御が容易であり、よって定量的な H F O - 1 1 2 3 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、ジフルオロカルベン（ $\text{F}_2\text{C}:$ ）を発生し得る副生物をリサイクルして原料成分として使用することも可能であり、工業的製造方法として有用である。
- [0012] したがって、本発明の製造方法は、例えば、高価な金属触媒や爆発性の高い水素を用いる従来の製造方法に比べて、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、経済的に有利である。さらに、上記のとおり H F O - 1 1 3 2 （E）のような H F O - 1 1 2 3 との蒸留分離が難しい副生物の生成を抑えられるため、特別な精製方法を採用することなく、加圧蒸留など公知の技術を用いた精製分離を行うことで、高純度の H F O - 1 1 2 3 を得られる点においても工業的製造方法として有用である。

図面の簡単な説明

[0013] [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他の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 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、R 3 1とR 2 2とT F Eとを用い、熱分解を伴う合成反応により、H F O－1 1 2 3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 3 1と前記R 2 2と前記T F E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、該反応器内の温度を4 0 0～9 5 0℃に制御した状態で、前記R 3 1と前記R 2 2と前記T F Eと前記熱媒体とを接触させてH F O－1 1 2 3を生成させる工程と、

を有する。

[0015] 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、原料であるR 3 1、R 2 2およびT F Eの反応器への供給と熱媒体の反応器への供給、反応器内での原料と熱媒体の接触および、H F O－1 1 2 3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。

[0016] バッチ式の製造においては、工程(a)におけるR 3 1、R 2 2およびT F Eの供給と工程(b)における熱媒体の供給とは、どちらが先であっても、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、内部温度を上記特定の温度範囲内に制御した反応器内で所定の時間接触すればよい。

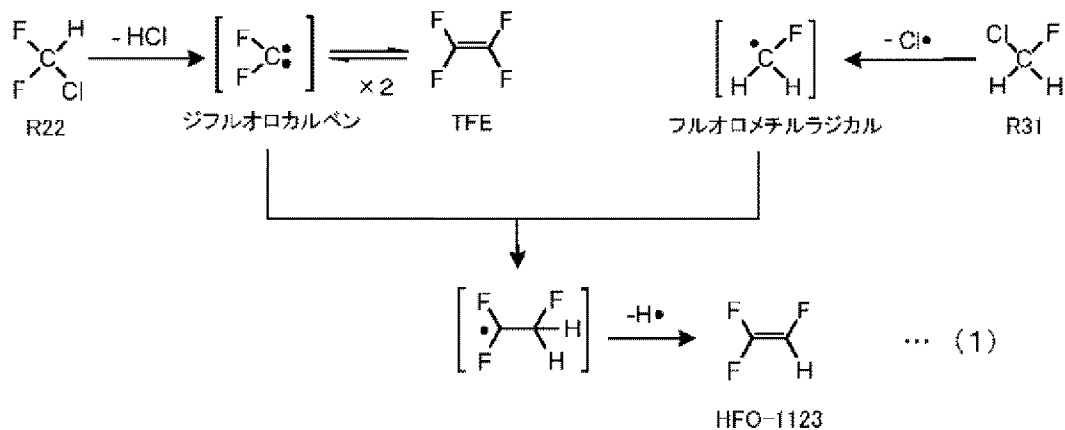
[0017] 本発明の製造方法は、製造効率の点で連続式の方法であるのが好ましい。以下、本発明の方法を連続式の製造に適用する実施形態について説明するが

、これに限定されない。なお、前記反応器から前記HFO-1123を含む反応混合物を取り出す工程を、以下、工程（d）という。したがって、上記連続的な製造方法においては、上記工程（a）、工程（b）、工程（c）および工程（d）は連続的に行われる。

[0018] <HFO-1123の生成反応>

本発明の製造方法における反応器内の主な反応を下記式（1）に示す。

[0019] [化1]



[0020] 上記式（1）に示されるとおり、原料であるR31、R22およびTFEは、反応器内で熱分解、脱塩化水素および脱塩素等の反応を生起して、反応中間体、例えば、ジフルオロカルベン（F₂C:）、フルオロメチルラジカル（H₂FC・）等を生成する。さらに、これら反応中間体と未反応原料化合物とを含む混合物中において、反応中間体同士や反応中間体と原料化合物とが直接付加反応して、または1種以上の他の中間体を経て、HFO-1123へと転化され则认为られる。本明細書においては、これら熱分解反応からHFO-1123の生成反応までを、熱分解を伴う合成反応という。

[0021] 本発明においては、このようにしてR31、R22およびTFEから、熱分解、脱塩化水素および脱塩素の反応により、触媒を使用せずに、HFO-1123を製造できる。本発明の製造方法は、触媒を使用しないことから、従来の触媒を使用する方法に比べて、効率的であり経済的に有利である。

[0022] また、本発明の製造方法においては、このような熱分解を伴う合成反応を、熱媒体を使用し、該反応を行う反応器内の温度を400～950℃に制御

した状態で行うことにより、HFO-1132 (E) のようなHFO-1123との蒸留分離が困難な副生物の生成を抑えて、目的物のHFO-1123を製造することができる。それにより、通常の精製方法により高純度のHFO-1123が得られる。

[0023] <原料>

本発明のHFO-1123の製造方法は、R31、R22およびTFEを原料として用いる。原料としては、上記3成分に加えて、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 ($F_2C:$) を発生し得る化合物 (ただし、R22とTFEを除く。)、例えば、ヘキサフルオロプロペン (HFP)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、オクタフルオロシクロブタン (RC318)、ヘキサフルオロプロペンオキサイド等を使用することができる。以下、 $F_2C:$ を発生し得る化合物 (ただし、R22とTFEを除く。) を「他の $F_2C:$ 源化合物」ともいう。

[0024] TFEの供給量とR22の供給量とのモル比 (以下、「モル比TFE/R22」と示す。) は、0.01~100の範囲が好ましい。モル比TFE/R22は、0.1~10の範囲がより好ましく、0.1~3の範囲が特に好ましい。なお、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本実施形態において、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。モル比TFE/R22が0.01以上であると、熱媒体との接触時間を短縮できる。また、モル比TFE/R22が100以下であると、より高い収率でHFO-1123を得ることができる。

[0025] また、R31の供給量と、上記R22の供給量と上記TFEの供給量の合計とのモル比 (以下、「モル比R31/(R22+TFE)」と示す。) は、0.01~100の範囲が好ましい。モル比R31/(R22+TFE) は、0.1~10の範囲がより好ましく、0.33~10の範囲が特に好ましい。モル比R31/(R22+TFE) が0.01~100であると、R31の転化率を上げ、HFO-1123をより高い収率で製造することができる。

きる。

[0026] 反応器に供給する R 3 1 の温度は、反応性の観点から 0 ~ 9 5 0 °C が好ましい。より反応性を高めるという観点からは、R 3 1 を反応器に導入する前に、2 5 °C ~ 9 0 0 °C がより好ましく、1 0 0 ~ 8 0 0 °C が特に好ましい。

[0027] また、反応器に供給する R 2 2 の温度は、より反応性を高めるという観点から 0 ~ 6 0 0 °C が好ましく、2 5 °C ~ 6 0 0 °C がより好ましく、1 0 0 ~ 5 0 0 °C が最も好ましい。

反応器に供給する T F E の温度は、より反応性を高めるという観点から 0 ~ 6 0 0 °C が好ましく、2 5 °C ~ 6 0 0 °C がより好ましく、1 0 0 ~ 5 0 0 °C が最も好ましい。

[0028] 他の F₂C : 源化合物を使用する場合には、R 2 2 および T F E と他の F₂C : 源化合物は、反応性がある程度高いがカーボン化はしにくい温度とするという観点から、それぞれ独立に反応器に供給することが好ましく、その温度は、0 ~ 6 0 0 °C が好ましく、2 5 ~ 6 0 0 °C がより好ましく、1 0 0 ~ 5 0 0 °C が最も好ましい。

[0029] ただし、反応器に供給する上記各原料成分の温度はそれぞれ、以下に説明する工程 (c) における反応器内の温度以下に設定される。

[0030] R 3 1、R 2 2 および T F E、さらに必要に応じて用いられる他の F₂C : 源化合物の各原料の反応器への供給は、別々であってもよいし、各原料を混合してから供給してもよい。各原料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ることが好ましい。例えば、R 2 2、T F E および必要に応じて用いられる他の F₂C : 源化合物とそれ以外とに分けて、各グループで各原料を混合し、グループごとに反応器に別々に供給してもよいし、全原料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、T F E および必要に応じて用いられる他の F₂C : 源化合物を混合し、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 R 3 1 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。

[0031] なお、R 3 1、R 2 2 および T F E、さらには必要に応じて用いられる他

の F_2C : 源化合物の各原料を、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・反応が進行する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 $600^{\circ}C$ 以下が好ましく、 $500^{\circ}C$ 以下がより好ましい。

[0032] <熱媒体>

本発明における熱媒体は、上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、具体的には反応温度 ($100 \sim 950^{\circ}C$) 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、二酸化炭素等が挙げられる。熱媒体としては、水蒸気、窒素および二酸化炭素からなる群から選ばれる少なくとも1種からなることが好ましく、水蒸気を50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混合物がより好ましい。各原料の熱媒体との接触による反応に伴い生成する塩化水素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50体積%以上が好ましく、100体積% (すなわち、水蒸気のみ) がより好ましい。

[0033] 熱媒体の供給量は、熱媒体および原料の供給量の合計量に対して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。熱媒体の供給量が20体積%以上であると、高沸物の生成や原料のカーボン化を抑制しながら、原料と熱媒体との接触による反応を進行させて、 $HFO-1123$ を十分に高い収率で製造できる。また、上記割合が98体積%以下であると、生産性が著しく低下することがなく、工業的に現実的なプロセスとなる。

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 $100 \sim 950^{\circ}C$ 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は $400 \sim 950^{\circ}C$ がより好ましく、 $500 \sim 950^{\circ}C$ が最も好ましい。

[0034] <反応条件>

工程 (c) 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 $R31$ 、 $R22$ および TFE の温度以上の温度であり、かつ $400 \sim 950^{\circ}C$

である。反応器内の温度は、500～950℃が好ましく、600～950℃がより好ましい。反応器内の温度が400～950℃であると、原料と熱媒体との接触による反応においてR31の転化率（反応率）を高めるとともに、副生物、特にHFO-1132（E）の生成を抑制して、HFO-1123をより高い収率で得ることができる。

[0035] 反応器内の温度は、反応器に供給される上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、上記反応器内の温度が特に好ましい温度範囲（600～950℃）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。

[0036] 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。

[0037] 熱媒体と原料との反応器内での接触時間は、0.01～10秒間が好ましく、0.01～3.0秒間がより好ましい。接触時間が0.01～10秒間であると、HFO-1123等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、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。

[0038] 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。

[0039] <反応装置>

本発明において、HFO-1123の製造に使用される反応装置の一例を、図1および図2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の原料であるR31の供給ライン2、第2の原料である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、反

応器 1 における加熱手段の設置は必須ではない。

[0040] R 3 1 の供給ライン 2、R 2 2 の供給ライン 3 および T F E 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）2 a、3 a、4 a が設置されており、供給される各原料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、加熱水蒸気発生器 5 a 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）2 a、3 a、4 a を設置することが好ましい。

[0041] 反応装置 2 0 において、これらの供給ライン 2、3、4、5 はそれぞれ別々に反応器 1 に接続されていてもよいが、一部または全部の供給ラインは反応器 1 の手前で連結されて反応器 1 に接続されていてもよい。

[0042] 例えば、図 1 に示す反応装置 2 0 のように、それぞれの予熱器 3 a、4 a を経た後に R 2 2 の供給ライン 3 と T F E の供給ライン 4 とを連結するとともに、この連結された R 2 2 および T F E 原料供給ライン 6 に、予熱器 2 a を経た後の R 3 1 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 R 2 2 と T F E とを混合した後、これに予熱した R 3 1 をさらに混合して全ての原料が混合された原料混合物とし、この原料混合物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してもよい。なお、図 1 に示す反応装置 2 0 において、水蒸気は、原料混合供給ライン 7 とは別に、水蒸気の供給ライン 5 から反応器 1 に供給されるように構成されている。

[0043] また、図 2 に示す反応装置 2 0 のように、R 2 2 の供給ライン 3 と T F E の供給ライン 4 が連結された R 2 2 および T F E 原料供給ライン 6、R 3 1 の供給ライン 2、および水蒸気の供給ライン 5 がそれぞれ別々に反応器 1 に接続され、R 2 2 および T F E と、R 3 1 と、水蒸気とが別個に反応器 1 に供給されて反応器 1 の入り口付近でこれらが一体に混合されるように構成することもできる。

[0044] 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 1 0、アルカリ洗浄装置 1 1 および脱水塔 1 2 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、得られたガス中の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。なお、HFO-1123 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。

[0045] <出口ガス>

出口ガスには、目的生成物である HFO-1123 が含まれる。出口ガスに含有される原料成分 (TFE、R31、R22) および HFO-1123 以外の化合物としては、HFO-1132 (E/Z)、1,1-ジフルオロエチレン (VdF)、CTFE、1-クロロ-2,2-ジフルオロエチレン (HFO-1122)、E/Z-1,2-ジクロロフルオロエチレン (HFO-1122a (E/Z))、1,1,2-トリフルオロエタン (HFC-143)、メタン、E/Z-1-クロロ-2-フルオロエチレン (HFO-1131 (E/Z))、フルオロエチレン (HFO-1141)、3,3-ジフルオロプロペン (HFO-1252zf)、3,3,3-トリフルオロプロペン (HFO-1243zf)、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf)、E/Z-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234ze (E/Z))、HFP、E/Z-1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン (HFO-1225ye (E/Z))、1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン (HFO-1225zc)、HFC-125、HFC-134、HFC-134a、1,1,1-トリフルオロエタン (HFC-143a)、1-クロロ-1,2,2,2-テトラフルオロエタン (HFC-124)、1-クロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFC-124a)、1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロプロパン (HFC-227ca)、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン (HFC-227ea)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン (HFC-236fa)、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン (HFC-236ea)、ジク

ロロジフルオロメタン ($\text{CFC}-12$)、 $\text{HFC}-32$ 、トリフルオロメタン ($\text{HFC}-23$)、フルオロメタン ($\text{HFC}-41$)、クロロメタン、および $\text{RC}318$ 等が挙げられる。なお、上記において E/Z は E 体と Z 体の混合物を意味する。

[0046] これらの成分のうちで、メチル基 ($-\text{CH}_3$)、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$ 、 $=\text{CH}_2$) またはメチン基 ($\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{CH}=\text{}$) を有する化合物、具体的には、メタン、 VdF および $\text{HFC}-143\text{a}$ 等、およびフッ素原子 1 個と水素原子 1 個がひとつの炭素に結合した部分 ($-\text{CFH}-$ 、 $=\text{CFH}$) をもつ化合物、具体的には、 $\text{HFO}-1132$ (E/Z)、 $\text{HFC}-143$ 、 $\text{HFO}-1131$ (E/Z)、 $\text{HFO}-1141$ 、 $\text{HFO}-1123$ および $\text{HFO}-1225$ (ただし、 $\text{HFO}-1225$ は、 $\text{HFO}-1225\text{ye}$ (E/Z) および $\text{HFO}-1225\text{zc}$ を総称する。) 等は、原料成分の $\text{R}31$ に由来する化合物である。

[0047] また、フッ素原子 2 個以上がひとつの炭素に結合した部分をもつ化合物、具体的には、 HFP 、 CTFE 、 $\text{HFO}-1123$ 、 $\text{HFO}-1225$ 、 $\text{RC}318$ および VdF 等は、いずれも原料成分のうちの $\text{R}22$ および／または TFE に由来する化合物である。 $\text{HFO}-1123$ は、 $\text{R}22$ および／または TFE に由来する化合物であるとともに、 $\text{R}31$ に由来する化合物でもある。

[0048] 出口ガスに含まれる $\text{HFO}-1123$ 以外の上記成分は、蒸留等の既知の手段により、望まれる程度に除去できる。本発明の製造方法によれば、特に、 $\text{HFO}-1132$ (E) 等の $\text{HFO}-1123$ と沸点の近い副生物の生成が抑制できることから、特別な精製方法や装置を用いることなく、一般的な蒸留装置等により、高純度に精製された $\text{HFO}-1123$ が製造できる。

[0049] また、出口ガスから分離された $\text{R}22$ 、 TFE 、 $\text{R}31$ は、原料の一部としてリサイクルができる。さらに、 HFP 、 CTFE 、および $\text{RC}318$ は、 F_2C ：源化合物であり、原料の一部としてリサイクルできる。

[0050] なお、 VdF 、 TFE 、 HFP 、 CTFE 等は、必要に応じて、 PVdF

(VdF重合体)、PTFE (TFE重合体)、FEP (TFE-HFP共重合体)、VdF-HFP共重合体、PCTFE (CTFE重合体)、ECTFE (エチレン-CTFE共重合体)等のフッ素樹脂の原料として使用できる。

実施例

[0051] 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。例1～6が実施例であり、例7が比較例である。

[0052] [例1]

図1に示す反応装置を用い、R31とR22とTFEとからなる原料ガスから、以下に示すようにして粗HFO-1123を得た。

[0053] 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の予熱器2aに、R31を連続的に導入し、R31を300℃に予熱（プレヒート）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の予熱器3aに、R22を連続的に導入し、R22を300℃に予熱した。さらに、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の予熱器4aに、TFEを連続的に導入し、TFEを300℃に予熱した。

[0054] 炉内温度850℃に設定した電気炉である加熱蒸気発生器5aによって加熱されたスチーム（水蒸気）を、0.04MPaで内温850℃に管理された反応器1に供給した。さらに、予熱されたこれらの原料ガス成分（R31、R22およびTFE）を、原料成分の供給量のモル比が、 $R31/R22/TFE = 75/25/25$ 、すなわち、 $R31/(R22+TFE) = 75/50 = 1.50$ となり、かつ水蒸気と原料ガス全体との供給量の体積比が、 $水蒸気/(R31+R22+TFE) = 90/10$ 、すなわち、 $水蒸気/(R31+R22+TFE+水蒸気) \times 100 = 90$ 体積%、となるようにして反応器1に供給した。なお、反応器1は、内圧（ゲージ圧）0.04MPa、内温850℃の状態に管理した。以下、圧力はいずれもゲージ圧とする。

[0055] なお、上記において R 2 2 と T F E の合計量に対する T F E の割合はモル比で、 $T F E / (R 2 2 + T F E) = 2 5 / 5 0 = 0.5$ である。また、上記原料成分のモル比 ($R 3 1 / R 2 2 / T F E$) を当量比に換算すると、 $R 3 1 / (R 2 2 + T F E \times 2) = 7 5 / 7 5 = 1.00$ である。

[0056] こうして、反応器 1 内の原料ガスの滞留時間が 0.1 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 1 の出口より取り出した。反応器 1 内温度の実測値は 850℃であり、反応器 1 内圧力の実測値は 0.04 MPa であった。なお、反応器 1 の出口より取り出された反応混合物ガスには、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。

[0057] 次に、反応器 1 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、ガスクロマトグラフィで分析して、得られた出口ガスに含まれるガス成分のモル組成を計算した。これらの結果を、反応の条件とともに表 1 に示す。

なお、R 3 1、R 2 2 および T F E の予熱温度は、予熱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。

[0058] また、ガスクロマトグラフィでの分析で得られた出口ガスのモル組成を基にして、R 3 1 の収率 (%) と転化率（反応率）(%)、R 3 1 由来の各成分の選択率 (%) および、 $H F O - 1 1 2 3 / H F O - 1 1 3 2 (E)$ (モル比) をそれぞれ求めた。これらの結果を表 1 に示す。

[0059] なお、上記値は、それぞれ以下のことを意味するものである。

(R 3 1 の収率)

出口ガス中の R 3 1 由来成分（メチル基 ($-CH_3$)、メチレン基 ($-CH_2-$ 、 $=CH_2$) またはメチン基 ($\equiv CH$ 、 $-CH=$) を有する化合物、およびフッ素原子 1 個と水素原子 1 個がひとつの炭素に結合した部分 ($-CFH-$ 、 $=CFH$) をもつ化合物) のうちで、R 3 1 の占める割合（モル%）を

いう。

[0060] (R 3 1 転化率 (反応率))

出口ガス中のR 3 1 由来成分のうちで、R 3 1 の占める割合 (R 3 1 の収率) がX %であるとき、(100 - X) %をR 3 1 の転化率 (反応率) という。反応したR 3 1 の割合 (モル%) を意味する。

[0061] (R 3 1 由来の各成分の選択率)

反応したR 3 1 のうちで、R 3 1 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 3 1 由来の各成分の収率」/「R 3 1 の転化率 (反応率)」で求められる。なお、R 3 1 由来の各成分の収率は、出口ガス中のR 3 1 由来成分のうちのR 3 1 以外の各成分の占める割合 (モル%) をいう。

[0062] (H F O - 1 1 2 3 / H F O - 1 1 3 2 (E))

出口ガス中のH F O - 1 1 3 2 (E) の存在比に対するH F O - 1 1 2 3 の存在比の割合である。「H F O - 1 1 2 3 の出口ガスモル組成」/「H F O - 1 1 3 2 (E) の出口ガスモル組成」で求められる。出口ガス中にH F O - 1 1 2 3 がH F O - 1 1 3 2 (E) に対してどのくらいの割合 (モル比) で存在しているかを表す。

[0063] [例2]

スチームを加熱する電気炉の設定温度を800℃とし、反応器の内温を800℃に管理した以外は例1と同様な条件で反応を行なわせた。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例1と同様に処理した後、得られた出口ガスを例1と同様に分析した。結果を反応の条件とともに表1に示す。

[0064] [例3]

スチームを加熱する電気炉の設定温度を750℃とし、反応器の内温を750℃に管理した以外は例1と同様な条件で反応を行なわせた。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例1と同様に処理した後、得られた出口ガスを例1と同様に分析した。結果を反応の条件とともに表1に

示す。

[0065] [例 4]

反応器内の原料ガスの滞留時間が 0.2 秒間となるように、原料ガスの流量を制御した以外は例 3 と同様な条件で反応を行なわせた。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例 1 と同様に処理した後、得られた出口ガスを例 1 と同様に分析した。結果を反応の条件とともに表 1 に示す。

[0066] [例 5]

スチームを加熱する電気炉の設定温度を 650℃とし、反応器の内温を 650℃に管理し、反応器内の原料ガスの滞留時間が 0.5 秒間となるように、原料ガスの流量を制御した以外は例 1 と同様な条件で反応を行なわせた。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例 1 と同様に処理した後、得られた出口ガスを例 1 と同様に分析した。結果を反応の条件とともに表 1 に示す。

[0067] [例 6]

スチームを加熱する電気炉の設定温度を 600℃とし、反応器の内温を 600℃に管理した以外は例 5 と同様な条件で反応を行なわせた。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例 1 と同様に処理した後、得られた出口ガスを例 1 と同様に分析した。結果を反応の条件とともに表 1 に示す。

[0068] [例 7]

スチームを加熱する電気炉の設定温度を 980℃とし、反応器の内温を 980℃に管理した以外は例 4 と同様な条件で反応を行なわせた。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例 1 と同様に処理した後、得られた出口ガスを例 1 と同様に分析した。結果を反応の条件とともに表 1 に示す。

[0069]

[表1]

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
製造条件	反応器内温度 [°C]	850	800	750	750	650	600	980
	反応器内圧力 (ゲージ圧) [MPa]	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	滞留時間 [秒]	0.10	0.10	0.10	0.20	0.50	0.50	0.20
	R31/(R22+TFE) (モル比)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
	TFE/R22 (モル比)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	熱媒体(水蒸気)/(R31+TFE+R22+水蒸気)×100 [体積%]	90	90	90	90	90	90	90
	出口ガスモル組成 [モル%]	17.68	26.29	27.16	30.88	26.55	32.35	1.52
	TFE	0.31	0.20	0.10	0.22	0.03	0.02	0.95
	HFP	0.23	0.31	0.20	0.55	0.76	0.40	0.00
	RC318	8.24	3.20	1.12	2.74	0.60	0.24	15.61
出口ガス分析結果	HFO-1123	0.49	0.11	0.03	0.09	0.00	0.00	2.50
	HFO-1132(E)	4.64	6.50	9.17	6.14	13.45	23.16	0.25
	R22	49.24	55.60	59.27	53.17	54.87	41.11	23.81
	R31	19.16	7.78	2.95	6.22	3.74	2.73	55.36
	その他	69.40	86.39	94.75	87.88	96.06	97.85	26.36
	R31収率 [%]	30.60	13.61	5.25	12.12	3.94	2.15	73.64
	R31転化率 (=R31反応率) [%]	37.98	36.58	34.12	37.43	26.79	26.07	17.28
	HFO-1123	1.60	0.83	0.54	0.75	0.00	0.00	5.54
	HFO-1132(E)	60.42	62.59	65.34	61.83	73.21	73.93	77.18
	その他	16.8	28.4	39.6	30.4	∞	∞	6.24
	HFO-1123/HFO-1132(E) (モル比)							

産業上の利用可能性

[0070] 本発明の製造方法によれば、調達が容易なR 3 1とR 2 2とT F Eを原料として、特定の温度に制御された熱分解を伴う合成反応により、該原料を触媒を使用せずにそのまま反応させることで、地球温暖化係数（G W P）の小さい、新冷媒として有用なH F O－1 1 2 3を、効率よくかつH F O－1 1 3 2（E）のようなH F O－1 1 2 3との蒸留分離が難しい副生物の生成を抑えて高純度に製造することができる。

なお、2 0 1 3年6月2 8日に出願された日本特許出願2 0 1 3－1 3 6 6 1 0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

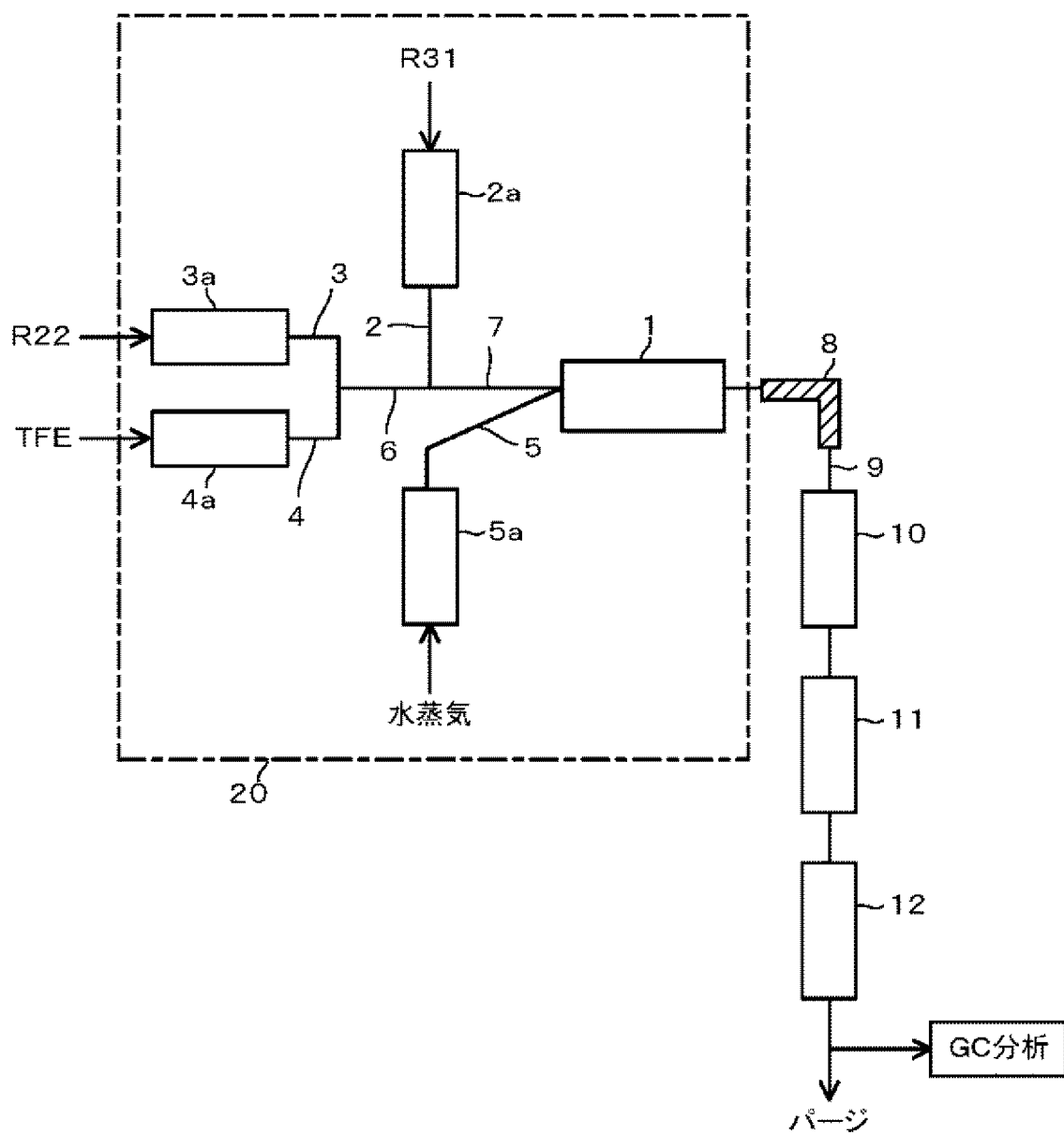
[0071] 1…反応器、2…R 3 1の供給ライン、3…R 2 2の供給ライン、4…T F Eの供給ライン、5…水蒸気の供給ライン、2 a、3 a、4 a…予熱器（プレヒータ）、5 a…加熱水蒸気発生器、6…R 2 2およびT F E原料供給ライン、7…原料混合供給ライン、8…冷却手段、9…出口ライン、1 0…蒸気および酸性液回収槽、1 1…アルカリ洗浄装置、1 2…脱水塔、2 0…反応装置。

請求の範囲

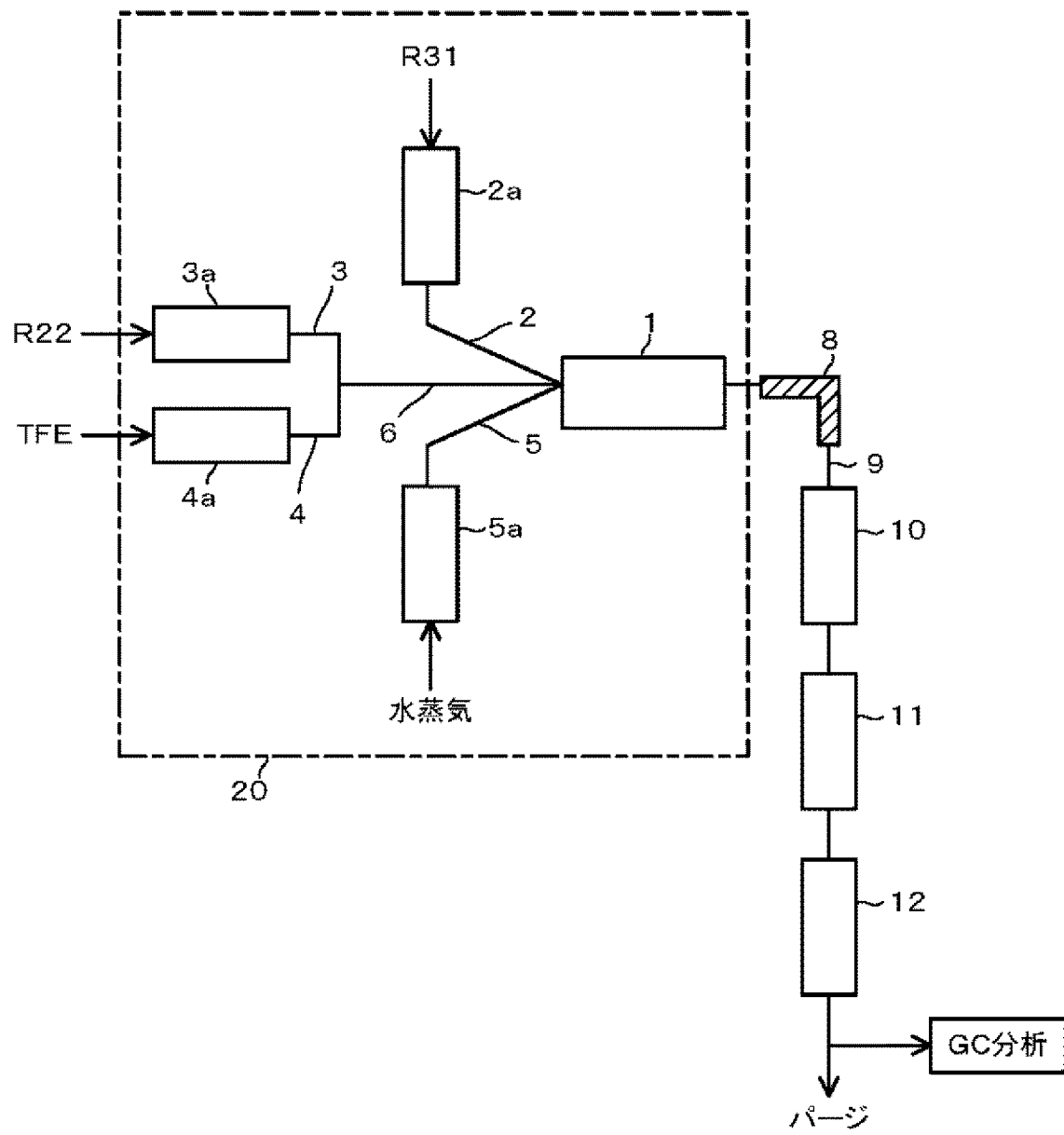
- [請求項1] クロロフルオロメタンとクロロジフルオロメタンとテトラフルオロエチレンから、トリフルオロエチレンを製造する方法であって、
- (a) 前記クロロフルオロメタンと前記クロロジフルオロメタンと前記テトラフルオロエチレンとを、予め混合してまたは別々に反応器に供給する工程と、
- (b) 熱媒体を前記反応器に供給する工程と、
- (c) 前記反応器内で、該反応器内の温度を400～950℃に制御した状態で、前記クロロフルオロメタンと前記クロロジフルオロメタンと前記テトラフルオロエチレンと前記熱媒体とを接触させてトリフルオロエチレンを生成させる工程と、
- を有することを特徴とするトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項2] 前記テトラフルオロエチレンの供給量が、前記クロロジフルオロメタンの1モルに対して0.01～100モルである、請求項1に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項3] 前記クロロフルオロメタンの供給量が、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の合計1モルに対して0.01～100モルである、請求項1または2に記載のトリ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クロロフルオロメタンの温度が0～950℃である、請求項1～3のいずれか1項に記載のトリ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項に記載のトリ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0～600℃である、請求項1～5のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。

- [請求項7] 前記反応器に供給する前記熱媒体の温度が100～950℃である、請求項1～6のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項8] 前記熱媒体が、水蒸気、窒素および二酸化炭素からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる、請求項1～7のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項9] 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1～8のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項10] 工程(c)における接触時間が、0.01～10秒間である、請求項1～9のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項11] 工程(c)における前記反応器内の圧力が、ゲージ圧で0～2 MPaである、請求項1～10のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。
- [請求項12] 前記反応器への原料の供給から前記反応器からの反応混合物の取り出しまでを連続的に行う、請求項1～11のいずれか1項に記載のトリフルオロエチレンの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C17/37(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)

C07C17/37, 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/CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-201877 A (Daikin Industries, Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), (Family: none)	1-12
A	JP 2010-533151 A (Solvay Fluor GmbH), 21 October 2010 (21.10.2010), & US 2010/0191024 A1 & WO 2009/010472 A1	1-12
A	JP 9-104647 A (Solvay), 22 April 1997 (22.04.1997), & EP 747337 A1	1-12
P, A	WO 2013/146709 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 September, 2014 (01.09.14)

Date of mailing of the international search report
09 September, 2014 (09.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07C17/37(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. C07C17/37, 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/CASREACT(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
A	JP 2011-201877 A（ダイキン工業株式会社）2011.10.13,（ファミリーなし）	1 - 1 2
A	JP 2010-533151 A（ゾルフアイ フルーオル ゲゼルシャフト ミ ット ベシユレンクテル ハフツング）2010.10.21, & US 2010/0191024 A1 & WO 2009/010472 A1	1 - 1 2
A	JP 9-104647 A（ソルヴェイ）1997.04.22, & EP 747337 A1	1 - 1 2
☒ 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 1 . 0 9 . 2 0 1 4	国際調査報告の発送日 0 9 . 0 9 . 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） 井上 千弥子 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3	4 H 9 3 5 6

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
P A	WO 2013/146709 A1 (旭硝子株式会社) 2013. 10. 03, (ファミリーなし)	1 - 1 2