

### 2.2.3 代替フロンの技術開発課題と解決策

代替フロンとしては、オゾン層を破壊する能力がフロンより著しく低い HCFCs、オゾン層を全く破壊しない HFCs がそれぞれの用途を考慮しながら開発された。製造技術は、その出発原料と反応形式、副生物や不純物の除去など精製方法などが主なものである。なお、主な出発原料は塩素化炭化水素である。

#### 課題 1：HCFC-141b、142b 等の製造技術の開発

1987 年 1,1,1-トリクロロエタンをフッ化水素でフッ素化する方法によって HCFC-141b、142b を製造する技術が開発された（特許 1576253）。また、塩化ビニリデンにフッ化水素を付加させ、フッ素化することによって製造する方法がソルベイによって開発された（特許 1523981）。精製方法としては、これらの製造で用いるフッ化水素を液相分離と蒸留によって取り除く技術が開発された（特許 1963791）。HCFC-141b、142b は化学的にはフロンほど安定ではなく、ベンゾトリアゾールなど安定化技術が開発された。

#### 課題 2：HCFC-123、HFC-125 等の製造技術の開発

冷媒として使用される HCFC-123、124 および HFC-125 は主にテトラクロロエチレンを原料とする技術が開発された。1982 年にはダイキン工業が CFCs を還元して HCFC-123 を製造する技術を開発した（特許 1459250）。また、HCFCs を経由して気相フッ素化法で製造する方法をデュボンが開発した（特許 2659253）。デュボンは HCFC-123、124、フッ化水素などの混合物から相分離と蒸留を組合せた分離・精製技術を開発した（特許 2815914）。

#### 課題 3：HCFC-225 の製造技術の開発

洗浄溶剤として用いられる HCFC-225 の製造技術は主に旭硝子が開発した。テトラフルオロエチレンに四塩化炭素やクロロホルムを付加させ、次いで触媒で HCFC-225 を得る技術を開発した（特許 2734670）。精製技術としては、ダイキン工業がクロロホルムの除去技術を開発した（特許 2050216）

#### 課題 4 および解決策：HFC-134a の製造技術の開発

冷媒、エアゾールの噴射剤、発泡剤として利用される HFC-134a は、1988 年デュボンがトリクロロエチレンから HCFC-133s を経由してガス相で製造する技術を開発（特許 1877667）した。1987 年に旭硝子がテトラクロロエチレンから CFC-114 を経て製造する技術を開発（特許 2551051）した。精製技術はフッ化水素の除去についてはソルベイが相分離と蒸留による分離法を開発した（特開平 5-255144）。また、オレフィンの除去技術は昭和電工などが開発した（特許 1995248）

以上のように用途分野に適した代替フロンの製造技術が開発され、実用化されている。代替フロンの今後の課題としては、従来大量に用いられていたフロンよりコストが高いことである。より効率の良い製造技術が望まれる。また、代替フロンである HCFCs は、モントリオール議定書で過渡的な物質とされ 2019 年末までに全廃することになっており、さらなる代替フロンの開発が望まれる。

図 2.2.3-1 代替フロンの製造技術開発課題と課題解決図 (1/2)

出願年

'76

'89

年月は出願月または優先権主張月

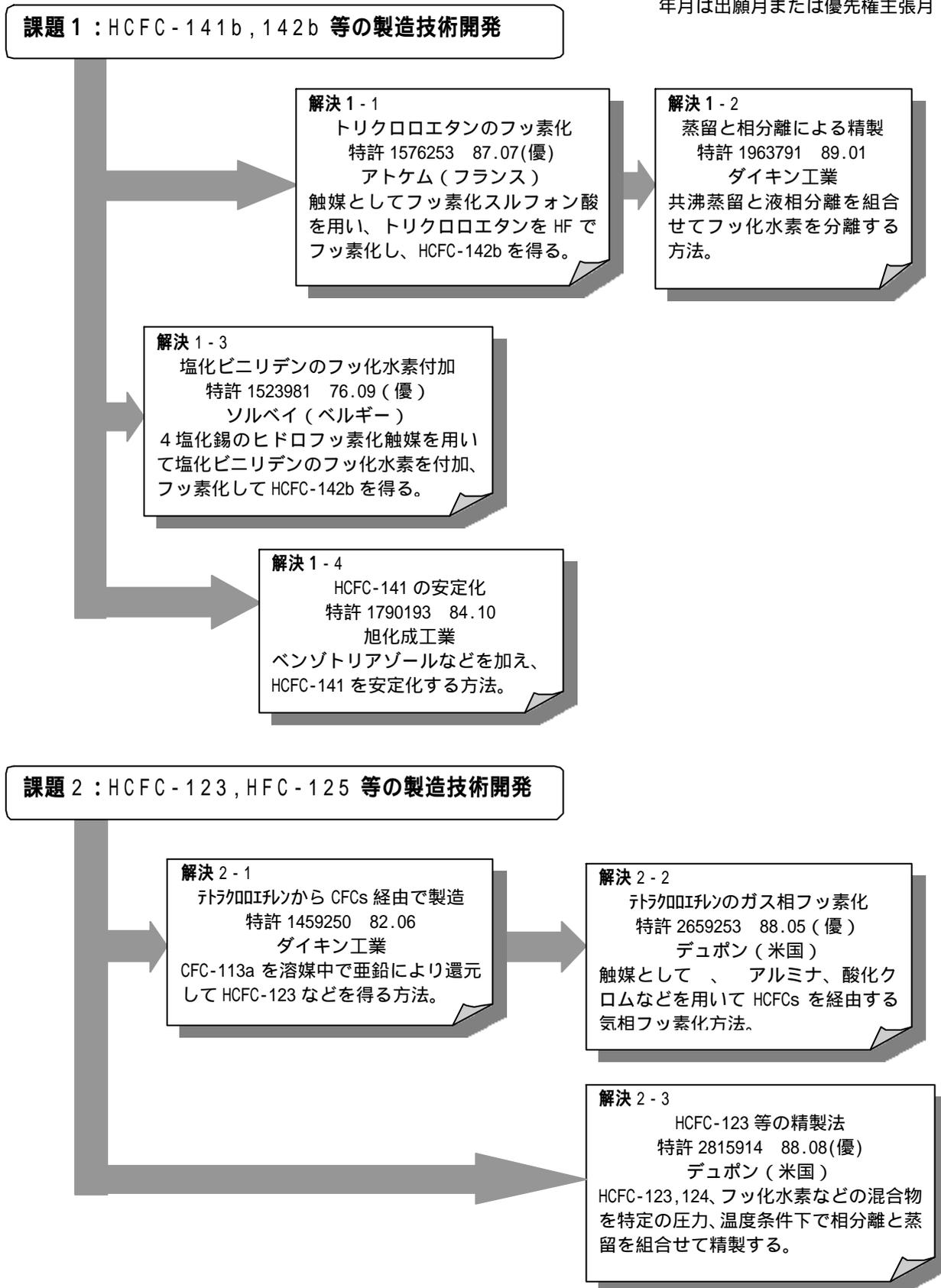


図 2.2.3-1 代替フロンの製造技術開発課題と課題解決図 (2/2)

出願年

'87

'91

年月は出願月または優先権主張月

**課題 3 : HCFC-225 の製造技術開発**

**解決 3-1**

テトラフルオロエチレンへの付加による製造法  
 特許 2734670 89.08  
 旭硝子  
 テトラフルオロエチレンに四塩化炭素を付加させた反応物をフッ素化し、特定の触媒で HCFC-225 を製造する。

**解決 3-2**

HCFC-225 の精製法  
 特許 2050216 90.08  
 ダイキン工業  
 HCFC-225 に含まれるクロロホルムを塩化アルミなどの触媒の存在下で、TFE と HCFC-22 を反応させて除去する。

**課題 4 : HFC-134a の製造技術開発**

**解決 4-1**

HCFC-133a のフッ素化による製造法  
 特許 1877667 88.02 (優)  
 デュボン (米国)  
 HCFC-133a を気相条件下で、特定の触媒、フッ化水素、酸素の存在下で接触させ、HFC-134a を得る方法。

**解決 4-2**

HFC-134a の精製法  
 特開平 5-255144 91.11 (優)  
 ソルベイ (ベルギー)  
 HCFC-133a とフッ化水素の混合物を相分離と蒸留によって分離する。

**解決 4-3**

CFC-114 等のフッ素化による製法  
 特許 2551051 87.11  
 旭硝子  
 テトラクロロエチレンから CFC-114 を得、特定の水素化触媒を用いて HFC-134a を製造する方法。

**解決 4-4**

HFC-134a の精製法  
 特許 1995248 89.04  
 昭和電工  
 オレフィンや CFCs を白金族触媒などで水素化して分離・除去する。