(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월26일
(11) 등록번호 10-2786176
(24) 등록일자 2025년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/389 (2006.01) *C07C 19/08* (2006.01)
C09K 13/08 (2006.01) *C09K 5/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 17/389 (2013.01)
C07C 19/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7017610
(22) 출원일자(국제) 2020년11월26일
심사청구일자 2022년05월25일
(85) 번역문제출일자 2022년05월25일
(65) 공개번호 10-2022-0088480
(43) 공개일자 2022년06월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/044095
(87) 국제공개번호 WO 2021/107046
국제공개일자 2021년06월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-215296 2019년11월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP08206494 A*
JP3353894 B2*
JP2989925 B2
JP2003533447 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이킨 고교 가부시키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
(72) 발명자
에토우 유우스케
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
나카무라 신고
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
(유)한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 **불소계 탄화수소 화합물의 탈수 방법**

(57) 요 약

본 개시는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 탈수하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함하는, 탈수 방법.

(52) CPC특허분류
C09K 13/08 (2013.01)
C09K 5/04 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법으로서,

상기 불소계 탄화수소 화합물은, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)을 포함하고,

상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함하는, 탈수 방법.

청구항 2

불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법으로서,

상기 불소계 탄화수소 화합물은, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)을 포함하고,

상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함하는, 탈수 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 공정은, 탈수 후의 조성물에 있어서, 수분량을 3ppmwt 미만으로 하는, 탈수 방법.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

추가로, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 상기 제올라이트에 접촉시켜, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)을 제거하는 공정을 포함하는, 탈수 방법.

청구항 5

불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법으로서,

상기 불소계 탄화수소 화합물은, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)을 포함하고,

상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함하는, 제조 방법.

청구항 6

불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법으로서,

상기 불소계 탄화수소 화합물은, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)을 포함하고,

상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함하는, 제조 방법.

청구항 7

청구항 5 또는 청구항 6에 있어서,

상기 제올라이트에 접촉시킨 후의 조성물은, 수분량이 3ppmwt 미만인, 제조 방법.

청구항 8

청구항 5 또는 청구항 6에 있어서,

추가로, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 상기 제올라이트에 접촉시켜, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)을 제거하는 공정을 포함하는, 제조 방법.

청구항 9

실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)을 포함하는 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 접촉시켜, 당해 불소계 탄화수소 화합물에 포함되는 불순물을 제거하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 고순도 불소계 탄화수소 화합물의 제조 방법.

청구항 10

캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)을 포함하는 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 접촉시켜, 당해 불소계 탄화수소 화합물에 포함되는 불순물을 제거하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 고순도 불소계 탄화수소 화합물의 제조 방법.

청구항 11

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서,

상기 불순물은 물, 및, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 성분인, 제조 방법.

청구항 12

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서,

상기 불순물 제거 후의 불소계 탄화수소 화합물에 포함되는 수분 농도는, 수분량이 3ppmwt 미만인, 제조 방법.

청구항 13

불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로서,

상기 불소계 탄화수소 화합물은, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄(HFC-125), 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 화합물을 포함하고,

HFC-134의 함유량이 0.1ppmwt 이상, 3ppmwt 미만이며,

상기 조성물은, 에칭 가스로서 이용되는, 조성물.

청구항 14

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 불소계 탄화수소 화합물의 탈수 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 디플루오로메탄(HFC-32) 등의 불소계 탄화수소 화합물은, 반도체 제조 프로세스에 있어서의 에칭 가스로서, 널리 이용되고 있다.

[0003] 종래, HFC-32 등의 불소계 탄화수소 화합물은, A형 제올라이트를 이용하여, 수분을 흡착시켜, 탈수되고 있다(예를 들면, 특허 문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본국 특허 제5446710호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 개시는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 탈수하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 개시는, 이하의 구성을 포함한다.

[0007] 항 1.

[0008] 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법으로서,

[0009] 상기 불소계 탄화수소 화합물은, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄(HFC-125), 디플루오로메탄(HFC-32), 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 화합물이며,

[0010] 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함하는, 탈수 방법.

[0011] 항 2.

[0012] 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법으로서,

[0013] 상기 불소계 탄화수소 화합물은, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄(HFC-125), 디플루오로메탄(HFC-32), 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 화합물이며,

[0014] 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함하는, 탈수 방법.

[0015] 항 3.

[0016] 상기 항 1 또는 항 2에 있어서,

[0017] 상기 공정은, 탈수 후의 조성물에 있어서, 수분량을 3ppmwt 미만으로 하는, 탈수 방법.

[0018] 항 4.

[0019] 상기 항 1 내지 항 3 중 어느 한 항에 있어서,

[0020] 추가로, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 상기 제올라이트에 접촉시켜, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)을 제거하는 공정을 포함하는, 탈수 방법.

[0021] 상기 공정은, 바람직하게는, 탈수 후의 조성물에 있어서, HFC-134의 함유량을 3ppmwt 미만으로 하는, 탈수 방법이다.

[0022] 또, HFC-134의 함유량(ppm)은, 예를 들면, 가스 크로마토그래피를 이용하여, 가스 크로마토그래피/질량 분석법(GC/MS)에 의해 질량 분석을 행하고, 이어서, NMR을 이용하여, NMR 스펙트럼에 의한 구조 해석을 행함으로써 측정하는 경우, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물에 포함되는 HFC-134의 함유량(체적)을, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 체적으로 나눈 체적분율, 즉 ppmvol(체적/체적)이 된다.

[0023] HFC-134의 함유량(ppm)을, 예를 들면, 3ppmvol 미만으로 바꿔 말할 수 있다.

[0024] 항 5.

[0025] 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법으로서,

[0026] 상기 불소계 탄화수소 화합물은, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄(HFC-125), 디플루오로메탄(HFC-32), 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 화합물이며,

[0027] 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함하는, 제조 방법.

[0028] 항 6.

[0029] 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법으로서,

[0030] 상기 불소계 탄화수소 화합물은, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄(HFC-125), 디플루오로메탄(HFC-32), 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 화합물이며,

[0031] 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함하는, 제조 방법.

[0032] 항 7.

[0033] 상기 항 5 또는 항 6에 있어서,

[0034] 상기 제올라이트에 접촉시킨 후의 조성물은, 수분량이 3ppmwt 미만인, 제조 방법.

[0035] 항 8.

[0036] 상기 항 5 내지 항 7 중 어느 한 항에 있어서,

[0037] 추가로, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 상기 제올라이트에 접촉시켜, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)을 제거하는 공정을 포함하는, 제조 방법.

[0038] 상기 제올라이트에 접촉시킨 후의 조성물은, 바람직하게는, HFC-134의 함유량이 3ppmwt 미만인, 제조 방법이다.

[0039] 항 9.

[0040] 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄(HFC-125), 디플루오로메탄(HFC-32), 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 접촉시켜, 당해 불소계 탄화수소 화합물에 포함되는 불순물을 제거하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 고순도 불소계 탄화수소 화합물의 제조 방법.

[0041] 항 10.

[0042] 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄(HFC-125), 디플루오로메탄(HFC-32), 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 접촉시켜, 당해 불소계 탄화수소 화합물에 포함되는 불순물을 제거하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 고순도 불소계 탄화수소 화합물의 제조 방법.

[0043] 항 11.

[0044] 상기 항 9 또는 항 10에 있어서,

[0045] 상기 불순물은 물, 및, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 성분인, 제조 방법.

[0046] 항 12.

[0047] 상기 항 9 내지 항 11 중 어느 한 항에 있어서,

[0048] 상기 불순물 제거 후의 불소계 탄화수소 화합물에 포함되는 수분 농도는, 수분량이 3ppmwt 미만인, 제조 방법.

[0049] 상기 불순물 제거 후의 불소계 탄화수소 화합물에 포함되는 HFC-134 농도는, 바람직하게는, HFC-134의 함유량이 3ppmwt 미만인, 제조 방법이다.

[0050] 항 13.

[0051] 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로서,

[0052] 상기 불소계 탄화수소 화합물은, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄(HFC-125), 디플루오로메탄(HFC-32), 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 화합물을 포함하고,

[0053] 수분량이 3ppmwt 미만인, 또는/및, HFC-134의 함유량이 3ppmwt 미만인, 조성물.

[0054] 항 14.

[0055] 상기 항 13에 있어서,

[0056] 에칭 가스, 냉매, 열이동 매체, 디포짓 가스, 유기 합성용 빌딩 블록, 또는, 클리닝 가스로서 이용되는, 조성물.

발명의 효과

[0057] 본 개시에 의하면, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 탈수하는 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 반도체 제조 프로세스에 있어서의 에칭 가스는 수분의 제거가 중요하다.

[0059] 본 발명자들은, 예의 연구를 행한 결과, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 탈수할 때에, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비(몰비)가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 것이나, 캐버자이트형 제올라이트에 접촉시킴으로써, 제올라이트에 흡착된 수분은, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 억제되어 있어, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터 양호하게 수분이 제거되는 것(탈수되는 것)을 찾아냈다.

[0060] 본 개시는, 이러한 지견에 의거하여, 더욱 연구를 거듭한 결과 완성된 것이다.

[0061] 본 개시는, 이하의 실시 형태를 포함한다.

[0062] (1) 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법

[0063] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법은, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함한다.

[0064] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법은, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함한다.

[0065] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법은, 바람직하게는, 추가로, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 상기 제올라이트에 접촉시켜, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)을 제거하는 공정을 포함한다.

[0066] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 상기 불소계 탄화수소 화합물은, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄(HFC-125), 디플루오로메탄(HFC-32), 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 화합물을 포함한다.

[0067] 본 개시에서는, 상기 공정은, 탈수 후의 조성물에 있어서, 수분량의 최대값은 10ppmwt(질량/질량) 정도이며, 수분량을, 바람직하게는 3ppmwt 미만으로 한다. 본 개시에서는, 탈수 후의 조성물에 있어서, 수분량의 최소값은 0.1ppmwt 정도이다.

[0068] 본 개시에서는, 상기 공정은, 탈수 후의 조성물에 있어서, HFC-134의 함유량의 최대값은 10ppmwt(질량/질량) 정도이며, HFC-134의 함유량을, 바람직하게는 3ppmwt 미만으로 한다. 본 개시에서는, 탈수 후의 조성물에 있어서, HFC-134의 함유량의 최소값은 0.1ppmwt 정도이다.

[0069] 본 개시에서는, 상기 공정은, 탈수 후의 조성물에 있어서, 보다 바람직하게는, 수분량은 3ppmwt 미만이며, HFC-134의 함유량은 3ppmwt 미만이다.

[0070] 본 개시에서는, 또, HFC-134의 함유량(ppm)은, 예를 들면, 가스 크로마토그래피를 이용하여, 가스 크로마토그래피/질량 분석법(GC/MS)에 의해 질량 분석을 행하고, 이어서, NMR을 이용하여, NMR 스펙트럼에 의한 구조 해석을 행함으로써 측정하는 경우, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물에 포함되는 HFC-134의 함유량(체적)을, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 체적으로 나눈 체적분율, 즉 ppmvol(체적/체적)이 된다.

[0071] HFC-134의 함유량(ppm)을, 예를 들면, 3ppmvol 미만으로 바꿔 말할 수 있다.

[0072] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법은, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 탈수할 때에, 특정한 제올라이트를 이용함으로써, 제올라이트에 흡착된 수분은, 시간이 경과해도, 제올라이트들의 방출이 억제되어 있어, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터 양호하게 수분이 제거된다는 이점, 더욱, 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터 양호하게 HFC-134가 제거된다는 이점이 있다.

[0073] (1-1) 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물

[0074] HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물은, 반도체의 제조에 있어서 산화규소 및 관련 재료를 위한 에칭 가스 등으로서 사용된다. 반도체 산업에서 사용되는 HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물은, 극히 고순도인 것이 요구된다. 반도체 제조 프로세스에 있어서의 에칭 가스는, 특히 수분의 제거가 중요하다.

[0075] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 상기 불소계 탄화수소 화합물은, HFC-134a, HFC-125, HFC-32, 및, HFO-1234yf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 화합물을 포함한다.

[0076] HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물에는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물의 제조 시에 혼입되는 불순물이 포함된다. 그 불순물로서는, 중간체, 이성체, 부생성물(예를 들면, 불화수소, 하이드로플루오로카본류, 하이드로클로로플루오로카본류, 클로로플루오로카본류, 플루오로알켄류 등) 등이 있다.

[0077] 또, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물에는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물의 사용 시에 혼입되는 불순물이 포함된다. HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을, 반도체 제조용 에칭 가스로서 사용하는 경우, 불순물로서, 물, HF 등의 산분, 플루오로카본, 비(非)응축 가스(N_2, CO_2, CO, CH_4, O_2) 등이 있다. 냉동기 냉매용으로서 사용하는 경우, 불순물로서, 물이 있다.

[0078] HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물에는, 물 이외의 불순물로서, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134)이 있다.

[0079] HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물에, 불순물로서, 물, 불화수소 등이 존재하면, 특히 불소 함유 화합물이 이중 결합 등의 반응성 부위를 갖고 있는 등의 이유로 화학적으로 불안정한 경우, 불소 함유 화합물의 변질(분해나 중합, 이성화 등)을 일으켜, 가일층의 순도의 저하를 초래한다는 악순환에 빠질 우려가 있다.

[0080] 본 개시에서는, 제올라이트에 의해 흡착 제거되는 불순물로서는, 특히 물을 포함하는 것이나, 불화수소를 포함하는 것, 탄화수소를 포함하는 것, 할로겐화 탄소 화합물을 포함하는 것, 할로겐화 탄화수소 화합물(HFC-134 등)을 포함하는 것, 당해 제올라이트에 접촉시키는 불소 함유 화합물의 이성체, 예를 들면 탄소-탄소 이중 결합의 위치 이성체, 환상 이성체 등을 포함하는 것이 있다.

[0081] 상기 불순물로서, 구체적으로는, 헵타플루오로부텐, 클로로헵타플루오로부텐, 요오드화메틸, 클로로트리플루오로에틸렌 등을 들 수 있다.

[0082] 반도체 산업에서는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 특히 수분의 제거가 중요하다.

[0083] (1-2) 제올라이트

[0084] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법은, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 특정한 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함한다.

[0085] 제올라이트(Zeolite)는, 점토 광물의 한 종이며, 규칙적인 채널(관 형상 세공)과 캐비티(공동)를 갖는 강직한 음이온성의 골격으로 이루어지는 알칼리 또는 알칼리 토류 금속을 포함하는 물 함유 알루미노규산염이다.

[0086] 제올라이트는, 일반적으로,

[0087] $(M^{I},M^{II}_{1/2})_m(Al_mSi_nO_{2(m+n)})\cdot xH_2O$, $(n\geq m)$

[0088] (M^{I} : Li^{+}, Na^{+}, K^{+} 등, M^{II} : Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} 등)

[0089] 의 조성으로 나타내어지고, 양이온이, 알루미노규산염의 골격의 음전하를 보상한다.

[0090] 제올라이트 중의 양이온의 종류에 특별히 제한은 없으며, 통상, H^{+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} 등이 이용된다.

[0091] 구조의 기본적인 단위는, SiO_4 혹은 AlO_4의 사면체 구조(아울러 TO_4 사면체)이며, 이들이 3차원 방향으로 무한으로 연속되어, 결정을 형성한다. 제올라이트에서는, 그 결정은, 다공질이며, 세공의 직경은, 통상, 0.2nm~1.0nm(2Å~10Å) 정도이다. 제올라이트에서는, 제올라이트의 세공 직경보다 큰 분자는, 진입할 수 없다는 분자체 작용(molecular sieve)을 갖는다. 제올라이트는, 그 골격 구조에서 유래하는 세공에 의한 분자체 효과에 더하여, 고체 산성, 이온 교환능, 촉매능, 흡착능 등의 특성을 갖고 있다.

[0092] 본 개시에서 HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 특정한 제올라이트에 접촉시키는 것이란, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을, 제올라이트를 충전한 칼럼 등에 통과시키는 것이나, 제올라이트를 충전한 용기에 충전하는 것을 의미한다.

[0093] 본 개시에서는, 사용하는 제올라이트의 사용 형태는, 특별히 제한은 없다. 제올라이트를 충전한 장치에, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 유통시켜도 되고, 또, 제올라이트를 충전한 용기에, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 충전하고, 소정 시간 경과 후에, 탈수 처리된 HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 뽑아내도 된다.

[0094] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법은, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 하기의 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정이나, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함한다.

[0095] 실리카알루미나 비(SiO_2/Al_2O_3 비)가 5 이상인 제올라이트

[0096] 본 개시에서는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있으며, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 점에서, 실리카알루미나 비(SiO_2/Al_2O_3 비)(몰비)가 5 이상인 제올라이트를 이용한다. 본 개시에서는, 이용하는 제올라이트의 SiO_2/Al_2O_3 비는, 바람직하게는 5.5 이상이며, 보다 바람직하게는 6 이상이다.

[0097] 본 개시에서는, 이용하는 제올라이트의 SiO_2/Al_2O_3 비는, 바람직하게는 50 이하이고, 보다 바람직하게는 45 이하이며, 더욱 바람직하게는 40 이하이다.

[0098] 본 개시에서는, SiO_2/Al_2O_3 비가, 5보다 작으면, 제올라이트의 극성이 높아지고, 또, 50보다 크면, 제올라이트의 극성이 낮아지므로, SiO_2/Al_2O_3 비가 5~50인 제올라이트를 이용하는 것이 바람직하다.

[0099] 본 개시에서는, SiO_2/Al_2O_3 비가, 5보다 작으면, 제올라이트의 극성이 높아지고, 또, SiO_2/Al_2O_3 비가, 50보다 크

면, 제올라이트의 극성이 낮아지므로, SiO_2/Al_2O_3 비는 5~50인 제올라이트를 이용하는 것이 바람직하다.

[0100] (i) 캐버자이트형 제올라이트

[0101] 캐버자이트형(CHA형) 구조는, 3차원의 세공 구조를 갖고, 세공 직경은 약 0.38nm(3.8Å) 이며, 내부에 큰 케이지를 갖고 있다.

[0102] 본 개시에서는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있으며, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 점에서, 캐버자이트(Chabazite)형(CHA형) 제올라이트를 이용한다. 본 개시에서는, 시판되고 있는 것 중, 특정한 캐버자이트형 제올라이트를 이용할 수 있다.

[0103] 캐버자이트 그룹에는, 그멜리나이트(gmelinite)형, 에리오나이트형, 레비나이트형, 캐버자이트형 등이 있다.

[0104] 본 개시에서는, 캐버자이트형 제올라이트란 캐버자이트 그룹에 포함되는 것을 의미하고, 바람직하게는, 캐버자이트형, 그멜리나이트형, 에리오나이트형, 및 레비나이트형으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 형태를 갖는 제올라이트를 바람직하게 이용한다. 본 개시에서는, 캐버자이트형 제올라이트로서, 보다 바람직하게는, 캐버자이트형 제올라이트, 또는, 캐버자이트형과, 다른 캐버자이트 그룹으로서, 그멜리나이트형, 에리오나이트형, 레비나이트형 등이 포함되는 혼합 제올라이트(합성 제올라이트)를 이용하고, 더욱 바람직하게는, 캐버자이트형과, 다른 캐버자이트 그룹으로서, 에리오나이트형이 포함되는 혼합 제올라이트(합성 제올라이트)를 이용한다.

[0105] 본 개시에서는, 구체적으로는, 캐버자이트형 제올라이트로서, 결정계는, 천연 광물의 캐버자이트와 에리오나이트의 혼합물이며, 즉, 캐버자이트형의 합성 제올라이트(캐버자이트형 제올라이트)와 에리오나이트형의 합성 제올라이트(에리오나이트형 제올라이트)의 혼합물의 합성 제올라이트를 바람직하게 이용한다.

[0106] 천연 광물의 캐버자이트의 실리카/알루미나 비(SiO_2/Al_2O_3)는, 일반적으로 2 정도이지만, 합성 캐버자이트형 제올라이트의 실리카/알루미나 비(SiO_2/Al_2O_3)는, 6.1~6.7 정도이다.

[0107] (ii) 모데나이트형 제올라이트

[0108] 모데나이트(mordenite)는, 모덴비석이라고도 칭해지며, 화학식은, $(Ca,K_2,Na_2)[AlSi_5O_{12}]_2 \cdot 7H_2O$이며, 규산염 광물이다. 모데나이트형의 모데나이트 구조는, 일반적으로, SiO_4와 AlO_4가 산소를 공유하여 결합한 산소 12원환과 8원환으로 이루어지는 세공 구조를 갖는 제올라이트이고, 그 세공 직경은 산소 12원환이 0.67nm×0.70nm 정도이며, 산소 8원환이 0.29nm×0.57nm 정도이다.

[0109] 본 개시에서는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있으며, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 점에서, 모데나이트형 제올라이트를 이용한다. 본 개시에서는, 시판되고 있는 것 중, 특정한 모데나이트형 제올라이트를 이용할 수 있다.

[0110] (iii) 베타형 제올라이트

[0111] 베타형 제올라이트는, Si 및 Al을 포함하는 결정성 알루미노규산염의 1종으로서, 산소 12원환의 세공을 포함하는 3차원의 세공 구조를 갖고 있다.

[0112] 본 개시에서는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있으며, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 점에서, 베타형 제올라이트를 이용한다. 본 개시에서는, 시판되고 있는 것 중, 특정한 베타형 제올라이트를 이용할 수 있다.

[0113] (iv) Y형 제올라이트

[0114] Y형 제올라이트는, 직경 0.74nm 정도의 세공 입구를 갖고, 시판의 제올라이트 중에서는 가장 큰 세공을 갖는 제올라이트이다.

[0115] 본 개시에서는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있으며, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 점에서, Y형 제올라이트를 이용한다. 본 개시에서는, 시판되고 있는 것 중, 특정한 Y형 제올라이트를 이용할 수 있다.

[0116] 제올라이트의 세공 직경

[0117] 본 개시에서는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있으며, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 점에서, 바람직하게는 3Å~15Å의 평균 세공 직경을 갖는 제올라이트를 이용한다. 본 개시에서는, 이용하는 제올라이트의 평균 세공 직경은, 보다 바람직하게는 4Å~12Å이며, 특히 바람직하게는 5Å~10Å의 평균 세공 직경을 갖는 제올라이트이다.

[0118] 본 개시에서는, 제올라이트는, 바람직하게는 다공질이다.

[0119] 본 개시에서는, 이용하는 제올라이트의 평균 세공 직경이 3Å~15Å임으로써, 조성물에 포함되는 불소계 탄화수소 화합물이, 바람직하게는 탄소수 2 화합물(C2 화합물)~탄소수 8 화합물(C8 화합물)일 때에, 보다 바람직하게는 C2 화합물~C4 화합물일 때에, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있는 이점, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 이점이 있다.

[0120] 제올라이트의 카티온종

[0121] 본 개시에서는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있으며, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 점에서, 제올라이트의 카티온종(양이온종)은, 바람직하게는, H^+, Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} 등이며, 더욱 바람직하게는, H^+, Na^+ 등인 카티온종의 제올라이트를 바람직하게 이용할 수 있다.

[0122] 본 개시에서는, 제올라이트 중의 양이온은, 물과의 정전 상호작용을 함으로써 탈수 처리를 효율적으로 행할 수 있다.

[0123] 제올라이트의 비표면적

[0124] 본 개시에서는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있으며, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 점에서, 제올라이트의 BET법에 의해 측정한 비표면적(이하, BET 비표면적이라고도 칭한다.)은, 바람직하게는 $50m^2/g$~$3,000m^2/g$이고, 보다 바람직하게는 $100m^2/g$~$1,000m^2/g$이며, 더욱 바람직하게는 $200m^2/g$~$800m^2/g$이고, 특히 바람직하게는 $250m^2/g$~$700m^2/g$이다.

[0125] 본 개시에서는, 제올라이트의 촉매의 BET 비표면적이 이러한 범위에 있는 경우, 제올라이트의 입자의 밀도가 너무 작은 경우가 없기 때문에, 탈수 처리를 효율적으로 행할 수 있는 이점, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 이점이 있다.

[0126] 제올라이트의 성상(性狀)

[0127] 본 개시에서 사용하는 제올라이트는, 바람직하게는 다공질이다.

[0128] 본 개시에서는, 사용하는 제올라이트는, 분말 형상, 과립 형상, 또는 펠릿 형상으로 이용해도 되고, 성형체로 하여 이용해도 된다. 사용하는 제올라이트는, 공업적으로는 성형체로서 이용하는 것이 바람직하다. 성형체의 형상에 특별히 제한은 없는데, 예를 들면 직경 0.5㎜~5㎜ 정도, 길이 1㎜~15㎜ 정도의 원기둥 형상, 혹은 직경 0.5㎜~10㎜ 정도의 구 형상의 것을 이용하는 것이 바람직하다.

[0129] 본 개시에서는, 제올라이트의 성형체의 제조 방법에 특별히 제한은 없으며, 예를 들면 바인더로서 카올린계 점

토를 이용하는 종래 공지의 방법을 채용할 수 있다.

[0130] 본 개시에서 사용하는 제올라이트는, 상업적으로 입수 가능하다.

[0131] 바람직한 제올라이트

[0132] 본 개시에서는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있으며, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 점에서, 상기 설명과 같이, 바람직하게는, 실리카알루미나 비(SiO_2/Al_2O_3 비)(몰비)가 5 이상이며, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트를 이용한다.

[0133] (1-3) 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 제올라이트에 접촉시키는 공정

[0134] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법은, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정, 및/또는, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함한다. 상기 탈수 방법은, 바람직하게는, 추가로, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 상기 제올라이트에 접촉시켜, HFC-134를 제거하는 공정을 포함한다.

[0135] 본 개시에서는, 상기 조성물을 상기 제올라이트에 접촉시키는 것이란, 상기 조성물을, 상기 제올라이트를 충전한 칼럼 등에 통과시키는 것, 혹은, 상기 조성물을, 상기 제올라이트를 충전한 용기에 충전하는 것을 의미한다.

[0136] 본 개시에서는, 상기 제올라이트를 수분의 제거재(탈수제)로서 이용하고, 이것에 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 접촉시킴(통과시킴)으로써, 이 조성물에 포함되는 수분을 제거한다. 상기 탈수 방법은, 바람직하게는, 추가로, 상기 조성물에 포함되는 HFC-134를 제거한다.

[0137] 본 개시에서는, 수분을 효과적으로 제거하려면(탈수하려면), 또한, 바람직하게는, HFC-134를 효과적으로 제거하려면, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물과 상기 제올라이트를, 질량비(불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물 : 제올라이트)로, 바람직하게는, 100 : 1~1 : 10 정도의 비율로 접촉시키는 것이고, 보다 바람직하게는, 50 : 1~1 : 5 정도의 비율로 접촉시키는 것이며, 더욱 바람직하게는, 10 : 1~1 : 3 정도의 비율로 접촉시키는 것이다. 본 개시에서는, 상기 제올라이트의 사용량은, 예를 들면, 제올라이트의 10g 충전물(스테인리스제 실린더 등)에, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 10g~100g 정도의 범위에서 접촉시킬 수 있다.

[0138] 본 개시에서는, 상기 제올라이트를, 그 사용 전에, 활성화 처리해도 된다. 활성화 처리의 조건으로서, 바람직하게는, 진공 중(10^{-1}mmHg~10^{-3}mmHg), 혹은, 질소 등의 불활성 가스 유통 하, 제올라이트의 결정 구조를 유지할 수 있는 온도 범위로서, 150℃~300℃의 범위 내의 온도에서 하룻밤 가열하는 등의 건조 처리를 들 수 있다.

[0139] 본 개시에서는, 상기 활성화 처리를 실시하지 않은 제올라이트도, 적합하게 사용할 수 있다.

[0140] 본 개시에서는, 사용하는 제올라이트의 사용 형태는 특별히 제한은 없다. 상기 제올라이트를 충전한 장치에, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 유통시켜도 되고, 또, 상기 제올라이트를 충전한 용기에, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 충전하고, 소정 시간 경과 후에 상기 조성물을 뽑아내도 된다.

[0141] 본 개시에서는, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물과 상기 제올라이트를 접촉시키는 온도는 특별히 제한은 없다. 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물에 포함되는 HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물의 비점 등을 감안하여 결정하면 된다. 일반적으로는 저온에서 접촉시키는 것이, 접촉 시, 불소계 탄화수소 화합물의 이성화 등의 부반응이 억제되는 점에서 바람직하다. 바람직하게는 -50℃~100℃ 정도의 범위이다.

[0142] 본 개시에서는, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물과 상기 제올라이트를 접촉시키는 시간은 특별히 제한은 없다.

[0143] 바람직한 접촉 공정

[0144] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 상기 접촉 공정은, 상기 HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, (i) 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정, 및 (ii) 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제

올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정 중, 어느 1개의 공정이어도 되고, (iii) 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정과, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정을 조합한 방법이어도 된다.

[0145] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 상기 접촉 공정은, 상기 HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, (iv) 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상이며, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정이어도 된다.

[0146] (1-4) 기상(氣相)에서의 접촉 공정

[0147] 본 개시에서는, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법은, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 상기와 같이, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정, 및/또는, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정 시에, 당해 공정을 기상으로 행하는 것이 바람직하다.

[0148] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 상기 접촉 공정을 기상으로 행하고, 특히, 고정상 반응기를 이용한 기상 연속 유통식으로 행하는 것이 바람직하다. 기상 연속 유통식으로 행하는 경우는, 장치, 조작 등을 간략화할 수 있음과 더불어, 경제적으로 유리하다.

[0149] 기상에서의 접촉 공정의 온도

[0150] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 기상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시키는 온도는 특별히 제한은 없다.

[0151] 본 개시에 있어서의 상기 접촉 공정은, 기상에서의 접촉시키는 온도의 하한값은, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있고, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 점에서, 바람직하게는 -30℃이며, 보다 바람직하게는 -20℃이다.

[0152] 본 개시에 있어서의 상기 접촉 공정은, 기상에서의 접촉시키는 온도의 상한값은, 100℃ 정도이다.

[0153] 본 개시에 있어서의 상기 접촉 공정은, 기상에서의 접촉시키는 온도는, 흡착력이 강하다는 이유로부터, 저온이 바람직하다. 본 개시에 있어서의 상기 접촉 공정은, 기상에서의 접촉시키는 온도는, 설비의 운전, 설비의 취급을 고려하는 경우, 상온이 가장 바람직하다.

[0154] 기상에서의 접촉 공정의 시간

[0155] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 기상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시키는 시간은 특별히 제한은 없다.

[0156] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 기상으로 행할 때에, 상기 접촉시키는 반응 온도와 반응 시간(접촉 시간)을 적절히 조정함으로써, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있고, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 이점, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 이점이 있다.

[0157] 기상에서의 접촉 공정의 압력

[0158] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 기상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시키는 압력은 특별히 제한은 없다.

[0159] 본 개시에 있어서의 염소화 반응하는 공정에서는, 그 접촉시키는 압력은, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합

물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있고, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 점에서, 바람직하게는 -0.05MPa~2MPa이고, 보다 바람직하게는 -0.01MPa~1MPa이며, 더욱 바람직하게는 상압~0.5MPa이다.

[0160] 본 개시에 있어서, 압력에 대해서는 표기가 없는 경우는 게이지압으로 한다.

[0161] 기상에서의 접촉 공정의 용기

[0162] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 기상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시키기 위한 반응기로서는, 상기 온도 및 압력에 견딜 수 있는 것이면, 형상 및 구조는 특별히 한정되지 않는다. 상기 반응기로서는, 예를 들면, 세로형 반응기, 가로형 반응기, 다관형 반응기 등을 들 수 있다. 반응기의 재질로서는, 예를 들면, 유리, 스테인리스, 철, 니켈, 철니켈 합금 등을 들 수 있다.

[0163] 기상에서의 접촉 공정의 예시

[0164] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 기상이며, 상기 반응기에 있어서, 특정한 제올라이트에, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 연속적으로 접촉시키고, 당해 반응기로부터, 탈수 처리 후의 불소계 탄화수소 화합물을 연속적으로 뽑아내는 유통식 및 배치식 중 어느 방식에 의해서도 실시할 수 있다. 탈수 처리 후의 불소계 탄화수소 화합물이 반응기에 머물지 않도록, 유통식으로 실시하는 것이 바람직하다.

[0165] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시키는 공정을, 기상으로 행하고, 특히 고정상 반응기를 이용한 기상 연속 유통식으로 행하는 것이 바람직하다. 기상 연속 유통식으로 행하는 경우는, 장치, 조작 등을 간략화할 수 있음과 더불어, 경제적으로 유리하다.

[0166] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 기상이며, 탈수 처리를 행할 때의 분위기에 대해서는, 제올라이트의 열화를 억제하는 점에서, 불활성 가스 존재 하에서 행해도 된다. 당해 불활성 가스는, 질소, 헬륨, 아르곤 및 이산화탄소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 이들 불활성 가스 중에서도, 비용을 억제하는 점에서, 질소가 보다 바람직하다. 당해 불활성 가스의 농도는, 반응기에 도입되는 기체 성분의 0~50mol%로 하는 것이 바람직하다.

[0167] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 기상이며, 탈수 처리를 행할 때의 분위기에 대해서는, 바람직하게는, 불활성 가스가 존재하지 않는 하에서 행한다.

[0168] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 기상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시킨 후에는, 필요에 따라 상법에 따라, 정제 처리를 행하고, 탈수된 불소계 탄화수소 화합물을 얻을 수 있다.

[0169] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 기상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시킴으로써, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있고, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 이점, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 이점이 있다.

[0170] (1-5) 액상(液相)에서의 접촉 공정

[0171] 본 개시에서는, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법은, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 상기와 같이, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정, 캐버자이트형 제올라이트에 접촉시키는 공정, 및/또는, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 캐버자이트형 제올라이트에 접촉시키는 공정 시에, 당해 공정을 액상으로 행하는 것이 바람직하다.

[0172] 액상에서의 접촉 공정의 용매

[0173] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 액상으로 행할 때에는, 불소계 탄화수소 화합물이 액상(液狀)이면, 특별히 용매를 필요로 하지 않는다.

[0174] 액상에서의 접촉 공정의 온도

[0175] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 액상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시키는 온도는 특별히 제한은 없다.

[0176] 본 개시에 있어서의 상기 접촉 공정은, 액상에서의 접촉시키는 온도의 하한값은, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있고, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 점에서, 바람직하게는 -30℃이며, 보다 바람직하게는 -20℃이다.

[0177] 본 개시에 있어서의 상기 접촉 공정은, 액상에서의 접촉시키는 온도의 상한값은, 100℃ 정도이다.

[0178] 본 개시에 있어서의 상기 접촉 공정은, 액상에서의 접촉시키는 온도는, 흡착력이 강하다는 이유로부터, 저온이 바람직하다. 본 개시에 있어서의 상기 접촉 공정은, 액상에서의 접촉시키는 온도는, 설비의 운전, 설비의 취급을 고려하는 경우, 상온이 가장 바람직하다.

[0179] 액상에서의 접촉 공정의 압력

[0180] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 액상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시킬 수 있으면, 반응기에 제한은 없다. 상기 액상의 조건은, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물이 양호하게 액화하면 되고, 불소계 탄화수소 화합물의 포화 증기압에서의 반응이어도 된다.

[0181] 액상에서의 밀폐 반응계 및/또는 가압 반응계

[0182] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 액상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시킬 수 있으면, 반응기에 있어서, 압력은 특별히 제한은 없다.

[0183] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 액상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시키는 공정은, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있고, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 점에서, 바람직하게는, 밀폐 반응계 및/또는 가압 반응계로 행할 수 있다.

[0184] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 액상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시키는 반응기로서는, 반응에 견딜 수 있는 것이면, 형상 및 구조는 특별히 한정되지 않는다.

[0185] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 액상에서의 밀폐 반응계로서는, 배치식의 내압 반응 용기를 이용하여 반응계를 밀폐시켜 반응을 행하는 것이 바람직하다.

[0186] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 액상에서의 가압 반응계로서는, 액화할 수 있는 조건으로서, 반응 압력을 대상이 되는 불소계 탄화수소 화합물의 포화 증기압 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0187] 본 개시에서는, 언급이 없으면, 반응 압력은 게이지압으로 한다.

[0188] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 액상에서의 밀폐 반응계 및/또는 가압 반응계에, 반응기에 제한은 없는데, 예를 들면, 오토클레이브 등의 압력 용기에, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물 등을 주입하고, 히터로 적절한 반응 온도까지 승온시켜, 교반 하에 일정 시간 반응하는 것이 바람직하다. 반응기의 재질로서는, 예를 들면, 유리, 스테인리스, 철, 니켈, 철니켈 합금 등을 들 수 있다. 반응 분위기로서는, 질소, 헬륨, 탄산 가스 등의 불활성 가스의 분위기 중에서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 배치식의 내압 반응 용기(오토클레이브 등)를 이용하여 반응계를 밀폐시키고, 반응을 행하는 것이 바람직하다. 반응기의 재질로서는, 예를 들면, 유리, 스테인리스, 철, 니켈, 철니켈 합금 등을 들 수 있다.

[0189] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 액상에서의 가압 반응계의 반응 압력은, 가압 반응계에 이용하는 반응 용기 내부의 압력이다. 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법으로, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시키는 반응 압력을, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있고, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 점에서, 바람직하게는 액화할 수 있는 조건이며, 보다 바람직하게는 0.5MPa 이상, 더욱 바람직하게는 0.7MPa 이상, 특히 바람직하게는 1.0MPa 이상의 압력 하에서 반응시키는 것이 바람직하다.

[0190] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법으로, 액상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시키는 반응 압력의 상한값은, 상기 동일한 점에서, 약 1.0MPa 정도이다. 가압에는, 반응계에, 질소, 헬륨, 탄산 가스 등의 불활성 가스를 송출함으로써, 반응계 내의 압력을 상승시킬 수 있다.

[0191] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법으로, 액상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시키는 공정에서는, 또, 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)에 배압 밸브를 접속하는 등의 방법에 의해, 액을 뽑아내면서, 혹은 생성물을 가스화시켜 뽑아내면서, 연속 또한 가압에서의 반응 형태로 행해도 된다.

[0192] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 액상이며, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시킨 후에는, 필요에 따라 상법에 따라, 정제 처리를 행하고, 탈수된 불소계 탄화수소 화합물을 얻을 수 있다.

[0193] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서는, 액상이며, 밀폐 반응계 및/또는 가압 반응계로, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 특정한 제올라이트에 접촉시킴으로써, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 탈수 처리를 행할 수 있고, 탈수 처리의 시간이 경과해도, 제올라이트로부터의 수분의 방출이 양호하게 억제되는 이점, 또, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 효율적으로 HFC-134를 제거할 수 있는 이점이 있다.

[0194] (1-6) 수분량, 또는/및, HFC-134의 함유량을 3ppmwt 미만으로 하는 것

[0195] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에 의하면, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 탈수할 때에, 상기 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트나, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트를 이용함으로써, 시간이 경과해도, 제올라이트에 흡착된 수분의 방출이 억제되고 있다.

[0196] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에 의하면, 탈수 후의 조성물에 있어서, 즉, 상기 제올라이트에 접촉시킨 후의 조성물에 있어서, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물 중의 수분량을, 10ppmwt(질량/질량) 정도 미만으로 하는 것이 가능하고, 바람직하게는 3ppmwt 정도 미만으로 하는 것이 가능하다. 본 개시에서는, 탈수 후의 조성물에 있어서, 수분량의 최소값은 0.1ppmwt 정도이다.

[0197] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에 의하면, 탈수 후의 조성물에 있어서, 즉, 상기 제올라이트에 접촉시킨 후의 조성물에 있어서, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물 중의 HFC-134의 함유량을, 10ppmwt(질량/질량) 정도 미만으로 하는 것이 가능하고, 바람직하게는 3ppmwt 정도 미만으로 하는 것이 가능하다. 본 개시에서는, 탈수 후의 조성물에 있어서, HFC-134의 함유량의 최소값은 0.1ppmwt 정도이다.

[0198] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에 의하면, 보다 바람직하게는, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물 중에, 수분량을 3ppmwt 정도 미만으로 하고, HFC-134의 함유량을 3ppmwt 정도 미만으로 하는 것이 가능하다.

[0199] 본 개시에 의하면, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물 중의 수분량을 효과적으로 탈수(제거)함으로써, 이 수분이 탈수(제거)된 HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을, 보다 바람직하게는, HFC-134가 제거된 HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을, 반도체 제조용 에칭 가스로서 적합하게 이용할 수 있다. 또, 장치의 부식이나 조기 열화를 억제하는 것도 가능하다.

[0200] (2) 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법

[0201] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법은, 상기 불소계 탄화수소 화합물은, HFC-134a, HFC-125, HFC-32, 및, HFO-1234yf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 화합물을 포함하고, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함한다.

[0202] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법은, 상기 불소계 탄화수소 화합물은, HFC-134a, HFC-125, HFC-32, 및, HFO-1234yf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 화합물을 포함하고, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정을 포함한다.

[0203] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법은, 바람직하게는, 추가로, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 상기 제올라이트에 접촉시켜, HFC-134를 제거하는 공정을 포함한다.

[0204] 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 각종 제올라이트에 접촉시키는 공정은, 상기 설명한 탈수 방법에서의 공정을 채용할 수 있다.

[0205] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법에서는, 상기 제올라이트에 접촉시킨 후의 조성물에서는, 수분량은, 10ppmwt 정도 미만이며, 바람직하게는 3ppmwt 정도 미만이다. 본 개시에서는, 상기 조성물에 있어서, 수분량의 최소값은 0.1ppmwt 정도이다.

[0206] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법에서는, 상기 제올라이트에 접촉시킨 후의 조성물에서는, HFC-134의 함유량은, 10ppmwt 정도 미만이며, 바람직하게는 3ppmwt 정도 미만이다. 본 개시에서는, 상기 조성물에 있어서, HFC-134의 함유량의 최소값은 0.1ppmwt 정도이다.

[0207] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법에서는, 상기 제올라이트에 접촉시킨 후의 조성물에서는, 보다 바람직하게는, 수분량은 3ppmwt 정도 미만이며, HFC-134의 함유량은 3ppmwt 정도 미만이다.

[0208] 본 개시의 제조 방법은, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄(HFC-125), 디플루오로메탄(HFC-32), 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 불소계 탄화수소 화합물을 접촉시켜, 당해 불소계 탄화수소 화합물에 포함되는 불순물을 제거하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 고순도 불소계 탄화수소 화합물의 제조 방법이다.

[0209] 본 개시의 제조 방법은, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1,2,2-펜타플루오로에탄(HFC-125), 디플루오로메탄(HFC-32), 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 불소계 탄화수소 화합물을 접촉시켜, 당해 불소계 탄화수소 화합물에 포함되는 불순물을 제거하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 고순도 불소계 탄화수소 화합물의 제조 방법이다.

[0210] 상기 불순물은, 바람직하게는, 물, 및, HFC-134로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 성분이다.

[0211] 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 각종 제올라이트에 접촉시키는 공정은, 상기 설명한 탈수 방법에서의 공정을 채용할 수 있다.

[0212] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 상기 제거되는 불순물은, 예를 들면, 상기 설명한 물이다. 상기 불순물 제거 후의 불소계 탄화수소 화합물에 포함되는 수분 농도는, 수분량이, 10ppmwt 정도 미만이며, 바람직하게는 3ppmwt 정도 미만이다. 본 개시에서는, 수분량의 최소값은 0.1ppmwt 정도이다.

[0213] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 상기 제거되는 불순물은, 예를 들면, 상기 설명한 HFC-134이다. 상기 불순물 제거 후의 불소계 탄화수소 화합물에 포함되는 HFC-134 농도는, HFC-134의 함유량이, 10ppmwt 정도 미만이며, 바람직하게는 3ppmwt 정도 미만이다. 본 개시에서는, HFC-134의 함유량의 최소값은 0.1ppmwt 정도이다.

[0214] 상기 불순물 제거 후의 불소계 탄화수소 화합물에 포함되는 수분 농도 및 HFC-134 농도는, 보다 바람직하게는, 수분량이 3ppmwt 정도 미만이며, HFC-134의 함유량이 3ppmwt 정도 미만이다.

[0215] 본 개시에서는, 상기 공정은, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, 수분을 상기 제올라이트에 흡착시켜, 탈수하고, 상기 제올라이트에 접촉시키기 전의 조성물로부터 수분을 제거하는 것이 바람직하다. 본 개시에서는, 상기 공정은, 또, 보다 바람직하게는, 상기 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터, HFC-134를 제거한다.

[0216] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법은, 상기 접촉 공정은, 상기 HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정과 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정 중 어느 1개의 공정이어도 되고, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상인 제올라이트에 접촉시키는 공정과 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정의 조합의 공정이어도 된다.

[0217] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법에서는, 상기 접촉 공정은, 상기 HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상이며, 캐버자이트형 제올라이트, 모데나이트형 제올라이트, 베타형 제올라이트, 및, Y형 제올라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 제올라이트에 접촉시키는 공정이어도 된다.

[0218] 본 개시에서는, 상기 제올라이트에 접촉시킨 후의 조성물 중, 특히, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물 중의 수분량은, 바람직하게는, 3ppmwt 미만으로 하는 것이 가능하다.

[0219] 본 개시에서는, 상기 제올라이트에 접촉시킨 후의 조성물 중, 특히, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물 중의 HFC-134의 함유량은, 바람직하게는, 3ppmwt 미만으로 하는 것이 가능하다.

[0220] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법에 있어서, 탈수 처리하는 대상의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물, 사용하는 제올라이트, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 제올라이트에 접촉시키는 공정, 기상에서의 접촉 공정, 액상에서의 접촉 공정, 수분량을 3ppmwt 미만으로 하는 것, HFC-134의 함유량을 3ppmwt 미만으로 하는 것 등은, 상기 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법에서 설명한 바와 같다.

[0221] (3) 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물

[0222] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물은, 상기 불소계 탄화수소 화합물은, HFC-134a, HFC-125, HFC-32, 및, HFO-1234yf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 화합물을 포함하고, 수분량이 3ppmwt 미만이다.

[0223] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물은, 상기 불소계 탄화수소 화합물은, HFC-134a, HFC-125, HFC-32, 및, HFO-1234yf로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한 종의 화합물을 포함하고, HFC-134의 함유량이 3ppmwt 미만이다.

[0224] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물은, 보다 바람직하게는, 수분량이 3ppmwt 미만이며, HFC-134의 함유량이 3ppmwt 미만이다.

[0225] 수분량의 측정

[0226] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 수분량은, 칼피셔 수분계를 이용하여 측정한 수분량이며, 칼피셔법에 의거하는 수분량으로 한다. 구체적으로는, 칼피셔 수분계에, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물(액화 가스)을 1g 투입하고, 수분을 용매에 포집하여, 적정법으로 측정한 값을 말한다.

[0227] 수분량(ppm)은, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물에 포함되는 수분량(질량)을, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 질량으로 나눈 질량분율, 즉 ppmwt(질량/질량)이다.

[0228] HFC-134의 함유량의 측정

[0229] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 HFC-134의 함유량은, 질량 분석 및 구조 해석에 의거하여, 측정하는 것이 가능하다.

[0230] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 HFC-134의 함유량은, 예를 들면, 가스 크로마토그래피(예를 들면, 시마즈제작소사 제조, 상품명 「GC-2014」)를 이용하여, 가스 크로마토그래피/질량 분석법(GC/MS)

에 의해 질량 분석을 행하고, 이어서, NMR(예를 들면, JEOL사 제조, 상품명 「400YH」)을 이용하여, NMR 스펙트럼에 의한 구조 해석을 행함으로써, 측정할 수 있다.

[0231] 본 개시에서는, 이들에 기기를 이용했을 경우의 HFC-134의 함유량의 함유량(ppm)은, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물에 포함되는 HFC-134의 함유량(체적)을, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 체적으로 나눈 체적분율, 즉 ppmvol(체적/체적)이다.

[0232] HFC-134의 함유량(ppm)을, 예를 들면, 3ppmvol 미만으로 바꿔 말할 수 있다.

[0233] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물은, HFC-134a, HFC-125, HFC-32, HFO-1234yf 등과 동일하게, 반도체, 액정 등의 최첨단의 미세 구조를 형성하기 위한 에칭 가스 외, 냉매, 또는 열이동 매체로서 이용되는 것이 바람직하다. 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물은, 또, 에칭 가스 외, 디포짓 가스, 유기 합성용 빌딩 블록, 클리닝 가스 등의 각종 용도에 유효 이용할 수 있다.

[0234] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물은, 바람직하게는, 에칭 가스, 냉매, 열이동 매체, 디포짓 가스, 유기 합성용 빌딩 블록, 또는, 클리닝 가스로서 이용된다.

[0235] 상기 디포짓 가스란, 에칭 내성 폴리머층을 퇴적시키는 가스이다.

[0236] 상기 유기 합성용 빌딩 블록이란, 반응성이 높은 골격을 갖는 화합물의 전구체가 될 수 있는 물질을 의미한다. 예를 들면, 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물과 $CF_3Si(CH_3)_3$ 등의 불소 함유 유기 규소 화합물을 반응시키면, CF_3기 등의 플루오로알킬기를 도입하여 세정제나 불소 함유 의약 중간체가 될 수 있는 물질로 변환하는 것이 가능하다.

[0237] 이상, 본 개시의 실시 형태를 설명했는데, 특허 청구 범위의 취지 및 범위로부터 벗어나지 않고, 형태나 상세의 다양한 변경이 가능하다.

[0238] **실시예**

[0239] 이하에 실시예를 들어, 본 개시를 구체적으로 설명하는데, 본 개시는, 이들 실시예에 의해 아무런 한정되는 것은 아니다.

[0240] 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물 중의 수분량의 측정

[0241] 하기의 측정의 장치, 조건 및 방법에 의해, 수분량을 측정했다.

[0242] 측정 장치 : 칼피셔 수분계

[0243] 측정 조건 : 전량 적정법

[0244] 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 수분량은, 칼피셔 수분계를 이용하여 측정한 수분량이며, 칼피셔법의 전량 적정법에 의거하는 수분량으로 했다. 구체적으로는, 칼피셔 수분계에, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 1g 투입하고, 수분을 용매에 포집하여, 적정법으로 측정한 값을 사용했다.

[0245] 수분량(ppm)은, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물에 포함되는 수분량(질량)을, 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 질량으로 나눈 질량분율, 즉 ppmwt(질량/질량)로 했다.

[0246] (1) 실시예의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법(액상)

[0247] 불소계 탄화수소 화합물 : HFC-134a

[0248] HFC-134a를 포함하는 조성물을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상이며, 캐버자이트형 제올라이트(실시예 1), 모데나이트형 제올라이트(실시예 2), 베타형 제올라이트(실시예 3), 또는, Y형 제올라이트(실시예 4)에 접촉시켰다.

[0249] 표 1에 나타내는, 용량 75mL의 스테인리스제 실린더에 각 제올라이트(탈수제) 1g을 충전했다. 그 실린더에, 규정량(10g)의 HFC-134a를 포함하는 조성물을 충전했다. 적절히 교반하고, 탈수 개시(0hr)부터, 24시간 후(24hr), 48시간 후(48hr), 72시간 후(72hr), 96시간 후(96hr)에, 액상의 수분량을 칼피셔로 측정했다.

[0250] [표 1]

표 1									
실시예의 제올라이트 (탈수제)	세공 직경	실리카알루미나 비 (SiO_2/Al_2O_3)	결정계	경과 시간	0hr	24hr	48hr	72hr	96hr
1	5Å	6.1	캐버자이트	수분량	6.2ppm	1.3ppm	1.03ppm	0.9ppm	0.74ppm
2	5Å	9.2	모데나이트	수분량	10.1ppm	8.9ppm	3.99ppm	2.77ppm	2.35ppm
3	6.5Å	40	베타	수분량	6.2ppm	2.31ppm	2.07ppm	1.22ppm	1.1ppm
4	9Å	6	Y	수분량	6.2ppm	3.34ppm	1.43ppm	0.32ppm	0.27ppm

[0251]

[0252] 실시예의 각 제올라이트에 접촉시킨 후의 조성물에서는, 수분량은 3ppmwt 미만이었다. 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상이며, 캐버자이트형의 제올라이트를 탈수제로서 이용했을 경우, 시간이 경과해도, 제올라이트로부터 수분은 이탈하지 않으며, HFC-134a를 포함하는 조성물 중의 수분량의 증가는 볼 수 없었다.

[0253] (2) 비교예의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법(액상)

[0254] HFC-134a를 포함하는 조성물을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 미만이며, 캐버자이트형이 아닌 A형 제올라이트에 접촉시켰다.

[0255] 표 2에 나타내는, 용량 75mL의 스테인리스제 실린더에 각 제올라이트(탈수제) 1g을 충전했다. 그 실린더에, 규정량(10g)의 HFC-134a를 포함하는 조성물을 충전했다. 적절히 교반하고, 탈수 개시(0hr)부터, 24시간 후(24hr), 48시간 후(48hr), 72시간 후(72hr), 96시간 후(96hr)에, 액상의 수분량을 칼피셔로 측정했다.

[0256] [표 2]

표 2										
비교예의 제올라이트 (탈수제)	세공 직경	실리카알루미나 비 (SiO_2/Al_2O_3)	결정계	경과 시간	0hr	24hr	48hr	72hr	96hr
5	3Å	2.01	A	수분량	6.2ppm	2.66ppm	4.45ppm	8.99ppm	-
6	4Å	2.11	A	수분량	6.2ppm	2.56ppm	1.65ppm	1.93ppm	4.4ppm
7	5Å	2.33	A	수분량	6.2ppm	5.46ppm	5.87ppm	3.96ppm	16.38ppm

[0257]

[0258] 비교예의 각 제올라이트에 접촉시킨 후의 조성물에서는, 수분량은 3ppmwt를 초과했다. 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 2 정도인 제올라이트를 탈수제로서 이용했을 경우, 시간이 경과하면, 제올라이트로부터, 흡착한 수분이 이탈하여, HFC-134a를 포함하는 조성물 중의 수분량의 증가를 볼 수 있었다.

[0259] (3) 기상에서의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법

[0260] 불소계 탄화수소 화합물 : HFC-134a

[0261] 이 HFC-134a는, 5ppmwt(질량/질량)의 물을 포함하는 시료이다.

[0262] 사용하는 제올라이트(molecular sieves(MS))를, 그 사용 전에, 진공 중(10^{-1}mmHg~10^{-3}mmHg)에서, 180℃의 온도로 가열하고, 제올라이트로부터 물을 제거함으로써, 활성화 처리(전처리)했다.

[0263] HFC-134a를 포함하는 조성물(가스)을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상이고, 캐버자이트형 제올라이트(실시예 8), 또, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 미만이며, 캐버자이트형이 아닌 A형 제올라이트(비교예 9 및 10)에 접촉시켰다. 기상에서의 탈수 방법은, HFC-134a를 포함하는 가스를, 제올라이트의 층에, W/F=0.2~0.6g/(cc/sec), HFC-134a의 플로 레이트 : 1.7cm/sec의 조건으로, 통과시켰다.

[0264] [표 3]

표 3					
제올라이트 (탈수제)	유효 세공 직경	실리카알루미나 비 (SiO_2／Al_2O_3)	MS의 형태	천연 광물과의 유사 구조의 명칭	평형 흡착량 [ug(H2O)/g-MS]
실시예 8	5Å	6.1	A 유사	캐버자이트형	51,590
비교예 9	3Å	2.01	A	천연 광물에는 없는 합성 제올라이트	3,380
비교예 10	4Å	2.11	A	천연 광물에는 없는 합성 제올라이트	38

[0265]

[0266] 실시예 8의 제올라이트는, HFC-134a를 포함하는 조성물(가스)로부터, 효율적으로, 단시간에, 물을 제거할 수 있었다. 또, 사용하는 제올라이트를, 그 사용 전에, 활성화 처리(전처리)함으로써, HFC-134a를 포함하는 조성물(가스)로부터, 보다 효율적으로, 단시간에, 물을 제거할 수 있었다.

[0267] 한편, 비교예 9 및 10의 각 제올라이트는, HFC-134a를 포함하는 조성물(가스)로부터, 효율적으로, 물을 제거할 수 없었다.

[0268] (4) 기상에서의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 HFC-134의 제거 방법

[0269] 불소계 탄화수소 화합물 : HFC-134a

[0270] 이 HFC-134a는, 5ppmwt(질량/질량)의 물과 HFC-134를 500ppmvol(체적/체적) 포함하는 시료이다.

[0271] 사용하는 제올라이트(molecular sieves(MS))를, 그 사용 전에, 진공 중(10^{-1}mmHg~10^{-3}mmHg)에서, 180℃의 온도로 가열하고, 제올라이트로부터 물을 제거함으로써, 활성화 처리(전처리)했다.

[0272] HFC-134a를 포함하는 조성물(가스)을, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 이상이고, 캐버자이트형 제올라이트(실시예 11), 또, 실리카알루미나(SiO_2/Al_2O_3) 비가 5 미만이며, 캐버자이트형이 아닌 A형 제올라이트(비교예 12 및 13)에 접촉시켰다. 기상에서의 HFC-134를 제거하는 방법은, HFC-134a를 포함하는 가스를, 제올라이트의 층에, W/F=100g/(cc/sec)의 조건으로, 출구에서 HFC-134 농도가 검출될 때까지 통과시켰다.

[0273] [표 4]

표 4

제올라이트 (탈수제)	유효 세공 직경	실리카알루미나 비 (SiO_2／Al_2O_3)	MS의 형태	천연 광물과의 유사 구조의 명칭	접촉 시간 W/F (g/(cc/sec)	파과 시간 (분)	HFC-134 흡착량 [cc(134)/g-MS]
실시예 11	5Å	6.1	A유사	캐버자이트형	100	12시간 흐르게 해도 파과하지 않음	많음
비교예 12	3Å	2.01	A	천연 광물에는 없는 합성 제올라이트	100	6	0.001
비교예 13	4Å	2.11	A	천연 광물에는 없는 합성 제올라이트	100	6	0.002

[0274]

[0275] 실시예 11의 제올라이트는, W/F=100g/(cc/sec)의 조건으로, HFC-134a를 포함하는 조성물(가스)을 12시간 흐르게 해도, 파과(破過)하지 않고, HFC-134는 검출할 수 없었다. 실시예 11의 제올라이트는, 효율적으로, 단시간에, HFC-134를 제거할 수 있다. 이 때, 물은 검출되지 않았다. 또, 사용하는 제올라이트를, 그 사용 전에, 활성화 처리(전처리)함으로써, HFC-134a를 포함하는 조성물(가스)로부터, 보다 효율적으로, 단시간에, HFC-134를 제거할 수 있었다.

[0276] 한편, 비교예 12 및 13의 각 제올라이트는, 6분으로 파과하여, HFC-134가 검출되고, 그 검출량은 계속 증가했다. 비교예 12 및 13의 각 제올라이트는, HFC-134a를 포함하는 조성물(가스)로부터, 효율적으로, HFC-134를 제거할 수 없었다.

[0277] (5) 실시예에서 사용한 캐버자이트형(A유사형) 제올라이트(MS)의 설명

[0278] 실시예에서 사용한 캐버자이트형(A유사형) 제올라이트는, 합성 제올라이트인 A형 제올라이트의 5A의 AlO_4를, SiO_4로 치환하고, 그 결정 구조가 캐버자이트와 같은 결정 구조를 갖고 있는 제올라이트이다.

[0279] 실시예에서 사용한 캐버자이트형(A유사형) 제올라이트는, X선 회절의 결과, 결정계는, 천연 광물의 캐버자이트

와 에리오나이트의 혼합물이며, 즉, 캐버자이트형의 합성 제올라이트(캐버자이트형 제올라이트)와 에리오나이트형의 합성 제올라이트(에리오나이트형 제올라이트)의 혼합물의 합성 제올라이트이다.

[0280] (6) 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법의 정리

[0281] 반도체 집적 회로 디바이스는, 그 고속화·고집적화에 수반하여, 회로 패턴의 미세화가 진행되고 있다. HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물은 가장 미세한 콘택트 홀을 에칭하는데 필수의 가스이다.

[0282] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법이나 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법은, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물을 탈수할 때에, 상기 특정한 제올라이트를 이용함으로써, 제올라이트에 흡착된 수분은, 시간이 경과해도, 제올라이트들의 방출이 억제되어 있어, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물로부터 양호하게 수분이 제거된다는 이점이 있다.

[0283] 본 개시의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 탈수 방법이나 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물의 제조 방법에 의하면, HFC-134a 등의 불소계 탄화수소 화합물을 포함하는 조성물 중, 수분량을 3ppmwt 미만으로 하는 것이 가능하다. 수분량이 3ppmwt 미만인 불소계 탄화수소 화합물(HFC-134a 등)을 포함하는 조성물은, 반도체 집적 회로 디바이스에 있어서, 미세한 콘택트 홀을 에칭하여, 미세한 회로 패턴을 형성할 때에 유리하다.