

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5281407号  
(P5281407)

(45) 発行日 平成25年9月4日 (2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日 (2013.5.31)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 17/383 (2006.01)	C O 7 C 17/383
B O 1 J 21/18 (2006.01)	B O 1 J 21/18 Z
B O 1 J 27/12 (2006.01)	B O 1 J 27/12 Z
C O 7 C 17/25 (2006.01)	C O 7 C 17/25
C O 7 C 21/18 (2006.01)	C O 7 C 21/18

請求項の数 20 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-539017 (P2008-539017)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成18年11月1日 (2006.11.1)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2009-513719 (P2009-513719A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成21年4月2日 (2009.4.2)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/042771		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02007/053736		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成19年5月10日 (2007.5.10)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成21年10月27日 (2009.10.27)		7
(31) 優先権主張番号	60/732, 321	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成17年11月1日 (2005.11.1)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンとフッ化水素とを含む共沸組成物およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

6 4 . 6 モル % ~ 9 2 . 4 モル % の H F C - 1 2 3 4 y f とフッ化水素とを含む共沸組成物または共沸様組成物であって、  
前記共沸組成物または共沸様組成物が泡立ち点圧力を基準にして 3 % 以下である露点圧力と泡立ち点圧力との間の差によって特徴付けられることを特徴とする共沸組成物または共沸様組成物。

【請求項 2】

6 4 . 6 モル % ~ 9 2 . 4 モル % の H F C - 1 2 3 4 y f と 3 5 . 4 モル % ~ 7 . 6 モル % のフッ化水素とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の共沸組成物または共沸様組成物。

10

【請求項 3】

前記組成物が 6 4 . 6 モル % ~ 9 2 . 4 モル % の H F C - 1 2 3 4 y f および 3 5 . 4 モル % ~ 7 . 6 モル % のフッ化水素からなり、蒸気圧が - 2 0 ~ 8 0 の温度で 2 3 . 2 p s i ( 1 6 0 k P a ) ~ 4 5 3 p s i ( 3 1 2 3 k P a ) であることを特徴とする請求項 1 に記載の共沸組成物または共沸様組成物。

【請求項 4】

前記組成物が 6 8 . 9 モル % ~ 8 0 . 7 モル % の H F C - 1 2 3 4 y f および 3 1 . 1 モル % ~ 1 9 . 3 モル % のフッ化水素からなり、蒸気圧が - 2 0 ~ 8 0 の温度で 2 3 . 2 p s i ( 1 6 0 k P a ) ~ 4 5 3 p s i ( 3 1 2 3 k P a ) であることを特徴とする請

20

求項 1 に記載の共沸組成物。

【請求項 5】

H F C - 2 4 5 c b から H F C - 1 2 3 4 y f を分離する方法であって、

( a ) H F C - 1 2 3 4 y f 、 H F C - 2 4 5 c b およびフッ化水素の混合物を形成する工程と、

( b ) H F C - 2 4 5 c b を含有しないフッ化水素および H F C - 1 2 3 4 y f の共沸組成物または共沸様組成物を含む塔留出組成物が形成される蒸留工程に前記混合物を供する工程と  
を含み、

前記塔留出組成物が泡立ち点圧力を基準にして 3 % 以下である露点圧力と泡立ち点圧力との間の差によって特徴付けられることを特徴とする方法。

10

【請求項 6】

H F C - 2 4 5 c b を含む塔底物組成物を形成する工程を更に含むことを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記塔底物組成物がフッ化水素を含有しない H F C - 2 4 5 c b を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

H F C - 1 2 3 4 y f 、 H F C - 2 4 5 c b およびフッ化水素の前記混合物が各成分の等モル量を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 9】

H F C - 1 2 3 4 y f 、 H F C - 2 4 5 c b およびフッ化水素の前記混合物が過剰の H F C - 1 2 3 4 y f を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 10】

H F C - 1 2 3 4 y f およびフッ化水素の共沸組成物または共沸様組成物を含む混合物から H F C - 1 2 3 4 y f を分離する方法であって、

前記共沸組成物または共沸様組成物が泡立ち点圧力を基準にして 3 % 以下である露点圧力と泡立ち点圧力との間の差によって特徴付けられ、

a ) ( i ) フッ化水素または ( i i ) H F C - 1 2 3 4 y f のいずれかに富む組成物を第 1 の留出組成物として除去し、第 1 の塔底物組成物を前記成分 ( i ) または ( i i ) の他

30

方に富ませる第 1 の蒸留工程に前記混合物を供する工程と、  
b ) 工程 ( a ) における第 1 の塔底物組成物として富む成分を第 2 の留出組成物中に除去し、第 2 の塔底物組成物を前記第 1 の留出組成物中に富んでいた同じ成分に富ませる、異なる圧力で行われる第 2 の蒸留工程に前記第 1 の留出組成物を供する工程と

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 11】

前記第 1 の塔底物組成物または前記第 2 の塔底物組成物がフッ化水素を含有しない H F C - 1 2 3 4 y f を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記第 2 の塔底物組成物が H F C - 1 2 3 4 y f を含有しないフッ化水素を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

40

【請求項 13】

前記第 1 の蒸留工程を前記第 2 の蒸留工程の圧力より高い圧力で行うことを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

前記混合物が有効量のフッ化水素と組み合わせた H F C - 1 2 3 4 y f からなって、フッ化水素を有する共沸組成物または共沸様組成物を形成し、前記共沸組成物または共沸様組成物が 6 4 . 6 モル % ~ 9 2 . 4 モル % の H F C - 1 2 3 4 y f を含有することを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 15】

50

H F C - 1 2 3 4 y f、H F C - 2 4 5 c b およびフッ化水素の混合物から H F C - 1 2 3 4 y f を精製する方法であって、

a) 前記混合物を第 1 の蒸留工程に供して、H F C - 1 2 3 4 y f およびフッ化水素を含有する共沸組成物または共沸様組成物を含む第 1 の留出物および H F C - 2 4 5 c b を含む第 1 の塔底物を形成する工程であって、

前記共沸組成物または共沸様組成物が泡立ち点圧力を基準にして 3 % 以下である露点圧力と泡立ち点圧力との間の差によって特徴付けられる工程と、

b) ( i ) フッ化水素または ( i i ) H F C - 1 2 3 4 y f のいずれかに富む組成物を第 2 の留出組成物として除去し、第 2 の塔底物組成物を前記成分 ( i ) または ( i i ) の他方に富ませる第 2 の蒸留工程に第 1 の留出物を供する工程と、

c) 工程 ( b ) における第 2 の塔底物組成物に富む成分を第 3 の留出組成物として除去し、第 3 の塔底物組成物を前記第 2 の留出組成物中に富んでいた同じ成分に富ませる、第 2 の蒸留工程とは異なる圧力で行われる第 3 の蒸留工程に前記第 2 の留出組成物を供する工程と

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 1 6】

H F C - 1 2 3 4 y f を生成する方法であって、

a) 脱フッ化水素のための反応域に H F C - 2 4 5 c b をフィードして、H F C - 1 2 3 4 y f、未反応 H F C - 2 4 5 c b およびフッ化水素を含む反応生成組成物を形成する工程と、

b) 前記反応生成組成物を第 1 の蒸留工程に供して、H F C - 1 2 3 4 y f およびフッ化水素を含有する共沸組成物または共沸様組成物を含む第 1 の留出組成物および H F C - 2 4 5 c b を含む第 1 の塔底物組成物を形成する工程であって、

前記第 1 の留出組成物が泡立ち点圧力を基準にして 3 % 以下である露点圧力と泡立ち点圧力との間の差によって特徴付けられる工程と、

c) ( i ) フッ化水素または ( i i ) H F C - 1 2 3 4 y f のいずれかに富む組成物を第 2 の留出組成物として除去し、第 2 の塔底物組成物を前記成分 ( i ) または ( i i ) の他方に富ませる第 2 の蒸留工程に前記第 1 の留出組成物を供する工程と、

d) 工程 ( c ) における第 2 の塔底物組成物中に富む成分を第 3 の留出組成物として除去し、第 3 の塔底物組成物を前記第 2 の留出組成物中に富んでいた同じ成分に富ませる、第 2 の蒸留工程とは異なる圧力で行われる第 3 の蒸留工程に前記第 2 の留出組成物を供する工程と

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 1 7】

前記第 1 の塔底物組成物の少なくともいくつかの部分の前記反応域に再循環する工程を更に含むことを特徴とする請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記第 2 の塔底物組成物または前記第 3 の塔底物組成物の少なくともいくつかの部分の前記反応域に再循環する工程を更に含むことを特徴とする請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 9】

H F C - 2 4 5 c b およびフッ化水素を含有しない H F C - 1 2 3 4 y f として前記第 2 の塔底物組成物または前記第 3 の塔底物組成物の少なくともいくつかの部分回収する工程を更に含むことを特徴とする請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記第 2 の塔底物組成物または前記第 3 の塔底物組成物の少なくともいくつかの部分の前記第 1 の蒸留工程に再循環する工程を更に含むことを特徴とする請求項 1 6 に記載の方法。

。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

10

20

30

40

50

2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンとフッ化水素とを含む共沸組成物が本明細書において開示されている。こうした共沸組成物は、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを生成し精製するプロセスにおいて有用である。

#### 【0002】

(関連出願の相互参照)

本願は、米国仮特許出願第60/732,321号(2005年11月1日出願)からの35 U.S.C. § 119に基づく優先権を請求する。この特許出願は、完全に記載されたかのように本明細書に引用して援用する。

#### 【背景技術】

#### 【0003】

クロロフルオロカーボン(CFC)などの塩素含有化合物は、地球のオゾン層に対して有害であると考えられている。CFCの代わりに用いられるフルオロカーボン(HFC)の多くは、地球温暖化の一因であることが見出された。従って、環境を損なわずに冷媒、溶媒、クリーニング剤、発泡体発泡剤、エアゾール噴射剤、伝熱媒体、誘電体、消火剤、滅菌剤およびパワーサイクル作動流体として機能するために必要な特性も有する新規化合物を見つけることが必要とされている。分子中に1つまたは複数の水素を含有する弗素化オレフィン、例えば冷凍のような用途の一部において用いるために考慮されている。

#### 【0004】

【特許文献1】米国特許第5,369,000号明細書

【特許文献2】米国特許第4,902,838号明細書

【特許文献3】米国特許第4,766,260号明細書

【特許文献4】米国特許第6,369,284号明細書

【特許文献5】米国特許第5,268,122号明細書

【特許文献6】米国特許第5,136,113号明細書

【特許文献7】米国特許第4,978,649号明細書

【特許文献8】米国仮特許出願第60/623,210号明細書

【特許文献9】米国特許第6,540,933号明細書

【非特許文献1】ショッテ(W. Schotte)、Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980)、19、432~439頁

【非特許文献2】「プロセス設計における相平衡(Phase Equilibrium in Process Design)」、ウィリー・インターサイエンス・パブリッシャー(Wiley-Interscience Publisher)、1970年、ハロルドR・ヌル(Harold R. Null)著、124~126頁

【非特許文献3】「気体および液体の特性(Properties of Gases and Liquids)」、第4版、発行会社マグローヒル(McGraw Hill)、レイド(Reid)、ブラウスニッツ(Prausnitz)およびポーリング(Polling)著、241~387頁

【非特許文献4】「化学工学における相平衡(Phase Equilibria in Chemical Engineering)」、バターワース・パブリッシャー(Butterworth Publishers)発行、1985年、スタンリーM・ワラス(Stanley M. Walas)著、165~244頁

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0005】

1つの態様は、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン(HFC-1234yf、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CF}=\text{CH}_2$ )とフッ化水素(HF)とを含む共沸組成物または近共沸組成物に関する。

#### 【0006】

更なる態様は、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロプロパン(HFC-245cb)からHFC-1234yfを分離する方法であって、a) HFC-1234yf、HFC

10

20

30

40

50

- 2 4 5 c b およびフッ化水素の混合物を形成する工程と、b) 本質的に H F C - 2 4 5 c b を含有しないフッ化水素および H F C - 1 2 3 4 y f の共沸組成物または近共沸組成物を含む塔留出組成物が形成される蒸留工程に前記混合物を供する工程とを含む方法に関する。

【 0 0 0 7 】

更なる態様は、H F C - 1 2 3 4 y f およびフッ化水素の共沸組成物または近共沸組成物を含む混合物から H F C - 1 2 3 4 y f を分離する方法であって、a) ( i ) フッ化水素または ( i i ) H F C - 1 2 3 4 y f のいずれかに富む組成物を第 1 の留出組成物として除去し、第 1 の塔底物組成物を前記成分 ( i ) または ( i i ) の他方に富ませる第 1 の蒸留工程に前記混合物を供する工程と、b) 工程 ( a ) における第 1 の塔底物組成物として富む成分を第 2 の留出組成物中に除去し、第 2 の塔底物組成物を第 1 の留出組成物中に富んでいた同じ成分に富ませる、異なる圧力で行われる第 2 の蒸留工程に前記第 1 の留出組成物を供する工程とを含む方法に関する。

10

【 0 0 0 8 】

更なる態様は、H F C - 1 2 3 4 y f、H F C - 2 4 5 c b およびフッ化水素の混合物から H F C - 1 2 3 4 y f を精製する方法であって、a) 前記混合物を第 1 の蒸留工程に供して、H F C - 1 2 3 4 y f およびフッ化水素を含有する共沸組成物または近共沸組成物を含む第 1 の留出物および H F C - 2 4 5 c b を含む第 1 の塔底物を形成する工程と、b) ( i ) フッ化水素または ( i i ) H F C - 1 2 3 4 y f のいずれかに富む組成物を第 2 の留出組成物として除去し、第 2 の塔底物組成物を前記成分 ( i ) または ( i i ) の他方に富ませる第 2 の蒸留工程に前記第 1 の留出物を供する工程と、c) 工程 ( b ) における第 2 の塔底物組成物中に富む成分を第 3 の留出組成物として除去し、第 3 の塔底物組成物を前記第 2 の留出組成物中に富んでいた同じ成分に富ませる、第 2 の蒸留工程とは異なる圧力で行われる第 3 の蒸留工程に前記第 2 の留出組成物を供する工程とを含む方法に関する。

20

【 0 0 0 9 】

更なる態様は、H F C - 1 2 3 4 y f を生成する方法であって、a) 脱フッ化水素のための反応域に H F C - 2 4 5 c b をフィードして、H F C - 1 2 3 4 y f、未反応 H F C - 2 4 5 c b およびフッ化水素を含む反応生成組成物を形成する工程と、b) 前記反応生成組成物を第 1 の蒸留工程に供して、H F C - 1 2 3 4 y f および H F を含有する共沸組成物または近共沸組成物を含む第 1 の留出組成物および H F C - 2 4 5 c b を含む第 1 の塔底物組成物を形成する工程と、c) ( i ) フッ化水素または ( i i ) H F C - 1 2 3 4 y f のいずれかに富む組成物を第 2 の留出組成物として除去し、第 2 の塔底物組成物を前記成分 ( i ) または ( i i ) の他方に富ませる第 2 の蒸留工程に前記第 1 の留出組成物を供する工程と、d) 工程 ( c ) における第 2 の塔底物組成物中に富む成分を第 3 の留出組成物として除去し、第 3 の塔底物組成物を第 2 の留出組成物中に富んでいた同じ成分に富ませる、第 2 の蒸留工程とは異なる圧力で行われる第 3 の蒸留工程に前記第 2 の留出組成物を供する工程とを含む方法に関する。

30

【 0 0 1 0 】

更なる態様は、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  ( H F C - 1 2 3 4 y f ) を製造する方法であって、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  ( H F C - 2 4 5 c b ) を脱フッ化水素反応域にフィードして、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  ( H F C - 1 2 3 4 y f ) とフッ化水素とを含む反応混合物を生成する工程を含む方法に関する。

40

【 0 0 1 1 】

更なる態様は、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  ( H F C - 1 2 3 4 y f ) を製造する方法であって、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  ( H F C - 2 4 5 c b ) を脱フッ化水素反応域にフィードして、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  ( H F C - 1 2 3 4 y f ) とフッ化水素とを含む反応混合物を生成する工程を含む方法に関する。

【 0 0 1 2 】

更なる態様は、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  ( H F C - 1 2 3 4 y f ) を製造する方法であって、

50

触媒の存在下で  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC - 245cb) を脱フッ化水素反応域にフィードして、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFC - 1234yf) を含む反応混合物を生成する工程を含む方法に関する。

【0013】

更なる態様は、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFC - 1234yf) を製造する方法であって、触媒が存在しない状態で高温で  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC - 245cb) を脱フッ化水素反応域にフィードして、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFC - 1234yf) とフッ化水素とを含む反応混合物を生成する工程を含む方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

10

1つの態様は、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFC - 1234yf、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 、CAS登録番号754-12-1) を含有する組成物に関する。HFC - 1234yf は、当該技術分野で周知の方法によって、または本明細書に記載されたように調製してもよい。

【0015】

無水フッ化水素 (HF) は、CAS登録番号7664-39-3を有し、市販されている。

【0016】

1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロプロパン (HFC - 245cb、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、CAS登録番号1814-88-6) も本明細書で開示されたプロセスにおいて有用である。HFC - 245cb は市販されているか、または当該技術分野で周知の方法によって調製してもよい。

20

【0017】

更なる態様は、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFC - 1234yf) を製造する方法であって、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC - 245cb) を脱フッ化水素反応域にフィードして、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFC - 1234yf) とフッ化水素とを含む反応混合物を生成する工程を含む方法を提供する。

【0018】

更なる態様は、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFC - 1234yf) を製造する方法であって、触媒の存在下で  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC - 245cb) を脱フッ化水素反応域にフィードして、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFC - 1234yf) を含む反応混合物を生成する工程を含む方法を提供する。

30

【0019】

この実施形態において、反応域内の  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC - 245cb) の気相脱フッ化水素は、典型的な脱フッ化水素触媒を用いて適切に行ってもよい。一般に、本脱フッ化水素は、当該技術分野で周知のいかなる脱フッ化水素触媒を用いて行ってもよい。これらの触媒には、フッ化アルミニウム、フッ化アルミナ、フッ化アルミニウム上の金属、フッ化アルミナ上の金属；マグネシウム、亜鉛、ならびにマグネシウムおよび亜鉛および/またはアルミニウムの混合物の酸化物、フッ化物およびオキシフッ化物；酸化ランタンおよび酸化フッ化ランタン；酸化クロム、酸化フッ化クロムおよび立方晶三フッ化クロム；炭素、酸洗浄炭素、活性炭、三次元マトリックス炭素質材料；ならびに炭素上に担持された金属化合物が挙げられるが、それらに限定されない。金属化合物は、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、クロム、鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、銅、亜鉛およびそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1種の金属の酸化物、フッ化物およびオキシフッ化物である。

40

【0020】

脱フッ化水素触媒には、米国特許公報 (特許文献1) で開示されたように、フッ化アルミニウム、フッ化アルミナ、フッ化アルミニウム上の金属およびフッ化アルミナ上の金属が挙げられるが、それらに限定されない。この特許は本明細書に引用して援用する。フッ

50

化アルミナおよびフッ化アルミニウムは、米国特許公報（特許文献2）に記載されたように調製することが可能である。この特許は本明細書に引用して援用する。適する金属には、クロム、マグネシウム（例えば、フッ化マグネシウム）、第V I I B族金属（例えばマンガン）、第I I I B族金属（例えばランタン）および亜鉛が挙げられる。使用に際して、こうした金属は、通常は、ハロゲン化物（例えばフッ化物）として、酸化物としておよび/またはオキシハロゲン化物として存在する。フッ化アルミニウム上の金属およびフッ化アルミナ上の金属は、米国特許公報（特許文献3）に記載された手順によって調製することが可能である。この特許は本明細書に引用して援用する。1つの実施形態において、担持された金属を用いる時、触媒の全金属含有率は、約0.1~20重量%、典型的には約0.1~10重量%である。1つの実施形態において、触媒には、フッ化アルミニウムおよび/またはフッ化アルミナから本質的になる触媒が挙げられる。

10

#### 【0021】

更に、脱フッ化水素触媒には、マグネシウム、亜鉛、ならびにマグネシウムおよび亜鉛および/またはアルミニウムの混合物の酸化物、フッ化物およびオキシフッ化物が挙げられるが、それらに限定されない。適する触媒は、本質的にすべての水が除去されるまで、例えば、約100で約18時間にわたり、例えば酸化マグネシウムを乾燥させることにより調製してもよい。その後、乾燥させた材料は、用いられるべき反応器に移送する。その後、反応器を通した窒素の流れを維持して酸化マグネシウムおよび反応器からの残りの微量の一切の水分を除去しつつ、温度を約400に徐々に上げる。その後、温度を約200に下げ、任意に窒素などの不活性ガスで希釈された、HFなどのフッ素化剤またはSF<sub>4</sub>、CCl<sub>3</sub>F、CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CHF<sub>3</sub>またはCCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub>などの他の気化性フッ素含有化合物を反応器に通す。不活性ガスまたは窒素は、HFまたは他の気化性フッ素含有化合物のみが反応器に通されるまで徐々に減らすことが可能である。この時点で、温度を約450に上げることが可能であり、その温度で保持して、フッ素化剤流量および触媒体積に応じて例えば15~30分にわたり少なくとも40重量%に対応するフッ化物含有率に酸化マグネシウムを変換することが可能である。フッ化物はフッ化マグネシウムまたはオキシフッ化マグネシウムの形態を取る。触媒の残りは酸化マグネシウムである。時間および温度などのフッ素化条件を調節して、40重量%を上回るフッ素含有材料を提供することが可能であることは技術上言うまでもない。

20

#### 【0022】

触媒調製のために適する別の手順は、硝酸マグネシウムおよび存在するならば、硝酸亜鉛および/または硝酸アルミニウムの溶液に水酸化アンモニウムを添加することである。水酸化アンモニウムは、約9.0~9.5のpHまで硝酸塩溶液に添加される。添加の終わりに、溶液を濾過し、得られた固体を水で洗浄し、乾燥させ、焼成する場合500にゆっくり加熱する。その後、焼成された生成物を上で記載したように適するフッ素含有化合物で処理する。

30

#### 【0023】

1つまたは複数の金属フッ化物を含有する金属（すなわち、任意に亜鉛および/またはアルミニウムも含有するマグネシウム）フッ化物触媒の調製のためのなお別の手順は、脱イオン水中の金属ハロゲン化物または金属硝酸塩の水溶液を攪拌しつつ48%水性HFで処理することである。攪拌を一晩続け、スラリーを水蒸気浴上で蒸発乾固させる。その後、乾燥させた固体を400で約4時間にわたり空気中で焼成し、室温に冷却し、破碎し篩粉して、触媒評価において用いるための材料を提供する。

40

#### 【0024】

更に、脱フッ化水素触媒には、酸化ランタンおよび酸化フッ化ランタンが挙げられるが、それらに限定されない。

#### 【0025】

適する酸化フッ化ランタン組成物は、フッ化アルミナの調製のために当該技術分野で周知の方式に似たいずれかの方式で調製してもよい。例えば、触媒組成物を酸化ランタンのフッ素化によって調製することが可能である。

50

## 【 0 0 2 6 】

適する触媒組成物は、水酸化物としてのランタンの沈降によって調製してもよい。それは、その後、乾燥させ焼成して、酸化物を生成させる。これは、当該技術分野で周知の技術である。その後、得られた酸化物を本明細書に記載されたように前もって処理することが可能である。

## 【 0 0 2 7 】

高温、例えば約 2 0 0 ～ 約 4 5 0 でフッ素含有化合物により前もって処理することにより触媒組成物を所望のフッ素含有率にフッ素化することが可能である。H F、S F<sub>4</sub>、C C l<sub>3</sub> F、C C l<sub>2</sub> F<sub>3</sub>、C H F<sub>3</sub>、C H C l F<sub>2</sub>またはC C l<sub>2</sub> F C C l F<sub>2</sub>などの気化性フッ素含有化合物による前処理は、脱フッ化水素反応を行うために用いられるべきである反応器中に含む便利ないかなる方式においても行うことが可能である。気化性フッ素含有化合物は、指示された条件で触媒上に通された時に所望の程度に触媒をフッ素化させるフッ素含有化合物を意味する。

10

## 【 0 0 2 8 】

適する触媒は、本質的にすべての水分が除去されるまで、例えば約 4 0 0 で約 1 8 時間にわたり例えばL a<sub>2</sub> O<sub>3</sub>を乾燥させることにより調製してもよい。その後、乾燥させた触媒を用いられるべき反応器に移送する。その後、反応器を通したN<sub>2</sub>の流れを維持して触媒および反応器からの残りの微量の一切の水分を除去しつつ、温度を約 4 0 0 に徐々に上げる。その後、温度を約 2 0 0 に下げ、気化性フッ素含有化合物を反応器に通す。必要な場合、窒素または他の不活性ガスを希釈剤として用いることが可能である。気化性フッ素含有化合物のみを反応器に通すまでN<sub>2</sub>または他の不活性希釈剤を徐々に減らすことが可能である。この時点で、温度を約 4 5 0 に上げることが可能であり、その温度で保持して、フッ素含有化合物の流量および触媒体積に応じて例えば1 5 ～ 3 0 分にわたり少なくとも8 0 重量%のL a F<sub>3</sub>に対応するフッ化物含有率にL a<sub>2</sub> O<sub>3</sub>を変換することが可能である。

20

## 【 0 0 2 9 】

触媒調製のために適する別の手順は、L a ( N O<sub>3</sub> )<sub>3</sub> 6 H<sub>2</sub> Oの溶液に水酸化アンモニウムを添加することである。水酸化アンモニウムは、約 9 . 0 ～ 9 . 5 のp Hまで硝酸塩溶液に添加される。添加の終わりに、溶液を濾過し、得られた固体を水で洗浄し、4 0 0 にゆっくり加熱し、4 0 0 で固体を焼成する。その後、焼成された生成物を上で記載したように適する気化性フッ素含有化合物で処理する。

30

## 【 0 0 3 0 】

更に、脱フッ化水素触媒には、酸化クロムおよび酸化フッ化クロムおよび立方晶三フッ化クロムが挙げられるが、それらに限定されない。立方晶三フッ化クロムは、約 3 5 0 ～ 約 4 0 0 の温度で3 ～ 1 2 時間、好ましくは3 ～ 6 時間にわたり空気または不活性雰囲気（例えば窒素またはアルゴン）の中で加熱することにより、C r F<sub>3</sub> X H<sub>2</sub> O（式中、Xは3 ～ 9、好ましくは4である）から調製してもよい。

## 【 0 0 3 1 】

立方晶三フッ化クロムは、単独でまたは他のクロム化合物と合わせて脱フッ化水素触媒として有用である。クロムの少なくとも1 0 重量%が立方晶三フッ化クロムの形態を取っているクロムを含む触媒組成物、特にクロムの少なくとも2 5 %が立方晶三フッ化クロムの形態を取っている触媒組成物、および特にクロムの少なくとも6 0 %が立方晶三フッ化クロムの形態を取っている触媒組成物は注目すべきである。立方晶三フッ化クロムを含むクロムは、炭素、フッ化アルミニウム、フッ化アルミナ、フッ化ランタン、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウムおよびフッ化亜鉛などの材料上に担持させることが可能である、および/またはこうした材料と物理的に混合することが可能である。フッ化マグネシウムおよび/またはフッ化亜鉛と組み合わせた立方晶三フッ化クロムを含む組み合わせは好ましい。

40

## 【 0 0 3 2 】

更に、脱フッ化水素触媒には、本明細書に引用して援用する米国特許公報（特許文献 4

50



）で開示された活性炭または三次元マトリックス炭素質材料、本明細書に引用して援用する米国特許公報（特許文献５）で開示されたように炭素上に担持された例えばナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセジウム、ネオジウム、サマリウム、クロム、鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、銅、亜鉛およびそれらの混合物などの金属または炭素が挙げられるが、それらに限定されない。以下の供給源のいずれかからの炭素は、本発明のプロセスのために有用である。木材、泥炭、石炭、ココナッツの殻、骨、褐炭、石油系残留物および糖。本発明において用いてもよい市販されている炭素には、以下の商標下で販売されている炭素が挙げられる。「バーンバイ&サットクリフ（Barneby & Sutcliffe）」（商標）、「ダルコ（Darco）」（商標）、「ヌチャーム（Nucharm）」、「コロンビア（Columbia）」（商標）、「カルゴン（Calgon）PCB」、「カルゴン（Calgon）BPL」（商標）、「ウェストバコ（Westvaco）」（商標）、「ノリト（Norit）」（商標）および「バーナバイチェニ（Barnaby Cheney）NB」（商標）。

#### 【００３３】

炭素は酸洗浄炭素（例えば、塩酸、または塩酸、次にフッ化水素酸で処理された炭素）を含む。酸処理は、典型的には１０００ppm未満の灰分を含有する炭素を提供するのに十分である。炭素の適する酸処理は、米国特許公報（特許文献６）に記載されている。この特許は本明細書に引用して援用する。本発明の炭素は、三次元マトリックス多孔質炭素質材料も含む。例は、米国特許公報（特許文献７）に記載されたものである。この特許は本明細書に引用して援用する。炭素質材料（例えばカーボンブラック）の粒体の塊にガス状または蒸気状の炭素含有化合物（例えば炭化水素）を導入することにより得られる三次元マトリックス炭素質材料、粒体の表面上に炭素を沈着させるために炭素含有化合物を分解させることにより得られる三次元マトリックス炭素質材料、および多孔質炭素質材料を提供するために蒸気を含む活性化剤ガスで得られた材料を処理することにより得られる三次元マトリックス炭素質材料は注目すべきである。かくして、炭素-炭素複合材料が形成される。

#### 【００３４】

触媒の物理的形狀は重要ではなく、例えば、ペレット、粉末または粒体を含んでもよい。更に、炭素上に担持された触媒の場合、炭素は粉末、粒体またはペレットなどの形態を取ってもよい。必須ではないけれども、フッ素化されていない触媒は、使用の前にHFで処理してもよい。これが表面酸化物の一部をオキシフッ化物に変換すると考えられる。この前処理は、（本明細書において開示された反応を行うために用いられるべき反応器であることが可能である）適する容器に触媒を入れ、その後、乾燥させた触媒上にHFを通して触媒をHFで部分的に飽和させることにより実行することが可能である。これは、例えば約２００～約４５０の温度で一定時間（例えば約１５～３００分）にわたり触媒上にHFを通すことにより便利に行われる。

#### 【００３５】

触媒脱フッ化水素は、１つの実施形態において約２００～約５００、別の実施形態において約３００～約４５０の範囲内の温度で適切に行ってもよい。接触時間は、典型的には、１つの実施形態において約１～約４５０秒、別の実施形態において約１０～約１２０秒である。

#### 【００３６】

反応圧力は、減圧、大気圧または過圧であることが可能である。一般に、近大気圧が好ましい。しかし、脱フッ化水素は減圧（すなわち、１気圧未満の圧力）下で有利に行うことが可能である。

#### 【００３７】

触媒脱フッ化水素は、任意に、窒素、ヘリウムまたはアルゴンなどの不活性ガスの存在下で行うことが可能である。不活性ガスの添加は、脱フッ化水素の程度を増やすために用いることが可能である。不活性ガス対、脱フッ化水素を受ける $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ （HFC

10

20

30

40

50

- 245cb) のモル比が約 5 : 1 ~ 約 1 : 1 であるプロセスは注目すべきである。窒素は好ましい不活性ガスである。

【0038】

更なる態様は、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFC - 1234yf) を製造する方法であって、触媒が存在しない状態で高温で  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC - 245cb) を脱フッ化水素反応域にフィードして、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFC - 1234yf) とフッ化水素とを含む反応混合物を生成する工程を含む方法を提供する。

【0039】

脱フッ化水素の本実施形態において、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC - 245cb) の脱フッ化水素は、2004年10月29日出願の米国特許公報(特許文献8)で開示されたように触媒が存在しない状態で高温で反応域内で行うことが可能である。この特許は本明細書に引用して援用する。適切な温度は、約 350 ~ 約 900 の間であってもよく、もう 1 つの実施形態において約 450 ~ 約 900 の間であってもよい。反応域内のガスの滞留時間は、典型的には、1 つの実施形態において約 0.5 ~ 約 60 秒、別の実施形態において約 2 秒 ~ 約 20 秒である。

10

【0040】

触媒が存在しない状態での高温での脱フッ化水素反応のための反応圧力は、減圧、大気圧または過圧であってもよい。一般に、近大気圧が好ましい。しかし、脱フッ化水素は減圧(すなわち、1 気圧未満の圧力)下で有利に行うことが可能である。

【0041】

20

触媒が存在しない状態での高温での脱フッ化水素は、任意に、窒素、ヘリウムまたはアルゴンなどの不活性ガスの存在下で行ってもよい。不活性ガスの添加は、脱フッ化水素の程度を増やすために用いることが可能である。不活性ガス対、脱フッ化水素を受ける  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  のモル比が約 5 : 1 ~ 約 1 : 1 であるプロセスは注目すべきである。

【0042】

触媒脱フッ化水素または非触媒脱フッ化水素のための反応域は、米国特許公報(特許文献9)に記載されたように、ニッケル、鉄、チタンまたはそれらの合金から製作された反応容器であってもよい。この特許は本明細書に引用して援用する。任意に適する形態を取った金属が充填されたこれらの材料の反応容器(例えば金属チューブ)も用いてよい。合金が関わる時、合金は、約 1 ~ 約 99.9 重量%のニッケルを含有するニッケル合金、約 0.2 ~ 約 99.8 重量%の鉄を含有する鉄合金、および約 72 ~ 約 99.8 重量%のチタンを含有するチタン合金を意味する。ニッケルまたは約 40 重量% ~ 約 80 重量%のニッケルを含有するニッケルの合金などのニッケルの合金、例えば、「インコネル(Inconel)」、「(商標) 600 ニッケル合金」、「ハステロイ(Hastelloy)」、「(商標) C617 ニッケル合金または「ハステロイ(Hastelloy)」、「(商標) C276 ニッケル合金から製作された空(非充填)反応容器の使用は注目すべきである。

30

【0043】

充填のために用いられる時、金属または金属合金は、粒子、または多孔板、環、ワイヤ、スクリーン、チップ、パイプ、ショット、ガーゼまたはウールなどの造形品であってもよい。

40

【0044】

HFC - 1234yf および HF への HFC - 245cb の脱フッ化水素のためのプロセスおよびこうしたプロセスからの HFC - 1234yf の分離を考慮して、ヒドロフルオロオレフィン HFC - 1234yf が HF と共沸混合物を形成することが驚くべきことに発見された。

【0045】

1 つの態様は、共沸組成物を形成するために HFC - 1234yf と有効量のフッ化水素(HF)とを含む組成物を提供する。有効量は、HFC - 1234yf と組み合わせられた時、共沸混合物または近共沸混合物の生成をもたらす量を意味する。当該技術分野で認められるように、共沸組成物または近共沸組成物は、所定の圧力下で液体の形態を取る時

50

、個々の成分の沸騰温度より高くても、または低くてもよい実質的に一定の温度で沸騰し、沸騰する液体組成と本質的に同じ蒸気組成を提供する2つ以上の異なる成分の混合物である。

【0046】

この議論の目的において、近共沸組成物（一般に「共沸様組成物」とも呼ばれる）は、共沸混合物に似て挙動する（すなわち、沸騰または蒸発すると、一定の沸騰特性または分別しない傾向を有する）組成物を意味する。従って、沸騰または蒸発中に生成した蒸気の組成は、元の液体の組成と同じか、または実質的に同じである。従って、沸騰または蒸発中に、液体組成が仮にも変化する場合、液体組成は最少程度または極僅かな程度にのみ変化する。これは、沸騰または蒸発中に液体組成が実質的な程度に変化する非共沸組成物と対照的である。

10

【0047】

更に、近共沸組成物は実質的に圧力差がない露点圧力と泡立ち点圧力とを示す。すなわち、所定の温度での露点圧力と泡立ち点圧力の差は小さい値である。（泡立ち点圧力を基準にして）3%以下である露点圧力と泡立ち点圧力の差を有する組成物が近共沸混合物であると考えてもよいと言ってよい。

【0048】

従って、共沸組成物または近共沸組成物の必須の特徴は、所定の圧力で液体組成物の沸点が固定されており、沸騰している組成物より上にある蒸気の組成が沸騰している液体組成物の本質的に組成である（すなわち、液体組成物の成分の分別が起きない）ことである。共沸組成物の各成分の沸点と重量%の両方が、共沸液体組成物または近共沸液体組成物を異なる圧力で沸騰に供する時に変化し得ることも当該技術上認められている。従って、共沸組成物または近共沸組成物は、成分の間に存在する独特の関係または成分の組成範囲あるいは規定圧力での固定沸点によって特徴付けられる組成物の各成分の厳密な重量%の観点から定義してもよい。種々の共沸組成物（特定の圧力でのそれらの沸点を含む）を計算できることも当該技術上認められている（例えば、非特許文献1を参照すること）。こうした計算の精度を確認するためおよび/または同じかまたは他の温度および圧力で計算を修正するために同じ成分を含む共沸組成物の実験的照合を用いてもよい。

20

【0049】

フッ化水素とHFC-1234yfの共沸組み合わせを含む組成物を形成してもよい。これらは、約19.3モル%～約31.1モル%のHFと約80.7モル%～約68.9モル%のHFC-1234yfとを含む組成物（約-20～約80の間の温度および約23.2psi（160kPa）～約453psi（3123kPa）の間の圧力で共沸沸騰を形成する）を含む。

30

【0050】

更に、HFおよびHFC-1234yfを含有する近共沸組成物も形成してよい。こうした近共沸組成物は、約-20～約80の範囲の温度および約23.2psi（160kPa）～約453psi（3123kPa）の圧力で約64.6モル%～約92.4モル%のHFC-1234yfと約35.4モル%～約7.6モル%のHFとを含む。

【0051】

共沸組成物または近共沸組成物が所定の温度および圧力で成分の特定の比で存在してもよい一方で、共沸組成物が他の成分を含有する組成物においても存在してもよいことが理解されるべきである。

40

【0052】

フッ化水素とHFC-1234yfの共沸組み合わせから本質的になる組成物を形成してもよい。これらは、約19.3モル%～約31.1モル%のHFおよび約80.7モル%～約68.9モル%のHFC-1234yfから本質的になる組成物（約-20～約80の間の温度および約23.2psi（160kPa）～約453psi（3123kPa）の間の圧力で共沸沸騰を形成する）を含む。

【0053】

50

約 - 20 ~ 約 80 の範囲の温度および約 23.2 psi (160 kPa) ~ 約 453 psi (3123 kPa) の圧力で約 64.6 モル% ~ 約 92.4 モル%の HFC - 1234yf および約 35.4 モル% ~ 約 7.6 モル%の HF から本質的になる近共沸組成物も形成してよい。

【0054】

大気圧で、フッ化水素酸および HFC - 1234yf の沸点は、それぞれ約 19.5 および - 28.3 である。HF および HFC - 1234yf の 67.6 psi (466 kPa) および 9.3 での比揮発度は、24.4 モル%の HF および 75.6 モル%の HFC - 1234yf に接近するにつれてほぼ 1.0 であることが見出された。187 psi (1289 kPa) および 44.4 での比揮発度は、28.0 モル%の HF および 72.0 モル%の HFC - 1234yf に接近するにつれてほぼ 1.0 であることが見出された。これらのデータは、従来の蒸留手順の使用が、化合物の比揮発度の低い値のゆえに実質的に純粋な化合物の分離をもたらさないことを示している。

10

【0055】

HF と HFC - 1234yf の比揮発度を決定するために、いわゆる P T x 法を用いた。この手順において、既知体積のセル中の全絶対圧力は、既知の種々の二元組成物のために一定温度で測定される。P T x 法の使用は、非特許文献 2 により詳しく記載されている。この参考文献の全体的な開示は本明細書に引用して援用する。蒸気および液体のサンプル、または 2 種の液相が存在する条件下での蒸気および 2 種の液相の各々のサンプルを得、それらのそれぞれの組成を確認するために分析した。

20

【0056】

これらの測定は、液相非理想度を表すために非ランダム 2 液 (NRTL) 反応式などの活性係数反応式モデルによってセル中の平衡蒸気組成および平衡液組成に換算することが可能である。NRTL 反応式などの活性係数反応式の使用は、(非特許文献 3) および (非特許文献 4) により詳しく記載されている。前に確認された参考文献の各々の全体的な開示は本明細書に引用して援用する。

【0057】

いかなる理論または説明によっても拘束されることを望まずに、HF と HFC - 1234yf の混合物が理想的な方式で挙動するか否かを NRTL 反応式が十分に予言することが可能であり、こうした混合物中の成分の比揮発度を十分に予言することが可能であることが考えられる。従って、低い HFC - 1234yf 濃度での HFC - 1234yf と比較して HF が良好な比揮発度を有する一方で、比揮発度は、75.6 モル%の HFC - 1234yf に 9.3 で接近するにつれてほぼ 1.0 になる。これは、こうした混合物からの従来の蒸留によって HF から HFC - 1234yf を分離することを不可能にするであろう。比揮発度が 1.0 に接近する所で、近共沸組成物または共沸組成物を形成するとしてシステムを定義する。

30

【0058】

HFC - 1234yf と HF の共沸混合物が様々な温度および圧力で形成されることが見出された。HFC - 1234yf および約 19.3 モル%の HF (および 80.7 モル%の HFC - 1234yf) ~ 約 31.1 モル%の HF (および 68.9 モル%の HFC - 1234yf) の範囲の HF から本質的になる共沸組成物は、- 20 の温度で 23.2 psi (160 kPa) ~ 80 の温度で 453 psi (3121 kPa) の間で形成してもよい。約 24.4 モル%の HF および約 75.6 モル%の HFC - 1234yf から本質的になる HF と HFC - 1234yf の共沸混合物は、9.3 および 67.6 psi (466 kPa) で見出された。約 28.0 モル%の HF および約 72.0 モル%の HFC - 1234yf から本質的になる HF と HFC - 1234yf の共沸混合物も 44.4 および 187 psi (1289 kPa) で見出された。上記の発見に基づいて、他の温度および圧力での共沸組成を計算してもよい。約 19.3 モル%の HF および 80.7 モル%の HFC - 1234yf の共沸組成物を - 20 および 23.2 psi (160 kPa) で形成することが可能であり、約 31.1 モル%の HF および 68.9 モル

40

50

%のHFC-1234yfの共沸組成物を80 および453psi(3121kPa)で形成することが可能であることが計算された。従って、1つの態様は、約19.3モル%～約31.1モル%のHFおよび約80.7モル%～約68.9モル%のHFC-1234yfから本質的になる共沸組成物を提供する。前記組成物は、23.2psi(160kPa)で約-20 ～453psi(3121kPa)で約80 の沸点を有する。

【0059】

約64.6モル%～約92.4モル%のHFC-1234yfおよび約35.4モル%～約7.6モル%のHFから本質的になる共沸組成物または近共沸組成物を約-20 ～約80 の範囲の温度で約23.2psi(160kPa)～約453psi(3121kPa)の間で形成してもよいことも見出された。

10

【0060】

HF/HFC-1234yfの共沸組成物または近共沸組成物は、HFC-1234yfを生成するプロセスにおいて、およびHFC-1234yfを精製するプロセスにおいて有用である。実際、HF/HFC-1234yfの共沸組成物または近共沸組成物は、HFC-1234yfおよびHFを含有する組成物を作るいかなるプロセスにおいても有用である場合がある。

【0061】

共沸蒸留は、気相脱フッ化水素によるHFC-1234yfの生産のための出発材料であるHFC-245cbからHFC-1234yfを分離するために行ってもよい。その後、二塔共沸蒸留は、所望のHFC-1234yf生成物から共生産HFを分離するために行ってもよい。HFは、例えば、標準水溶液洗浄技術を用いて生成混合物のハロゲン化炭化水素成分から除去してもよい。しかし、実質的な量の洗浄排液の産出は水性廃棄物処理の問題をもたらす得る。従って、こうした生成混合物からのHFを利用するプロセスが必要とされ続けている。

20

【0062】

HF含有組成物にHFC-1234yfを添加することに限定されないが、それを含む様々なソースから本明細書で開示されたプロセスにより処理された初期混合物を得ることができる一方で、本プロセスの有利な使用は、HFC-1234yfの調製からのエフルエント混合物を処理することに存する。

【0063】

HFC-1234yfは、本明細書で早期に記載されたようにHFC-245cbの気相脱フッ化水素によって調製してもよい。

30

【0064】

更なる態様は、HFC-245cbからHFC-1234yfを分離する方法であって、(a)HFC-1234yf、HFC-245cbおよびフッ化水素の混合物を形成する工程と、(b)本質的にHFC-245cbを含有しないHFおよびHFC-1234yfの共沸組成物または近共沸組成物を含む塔留出組成物を形成する蒸留工程に前記混合物を供する工程とを含む方法を提供する。本発明プロセスは、任意に、HFC-245cbを含む塔底物組成物を形成する工程を更に含んでもよい。

【0065】

本明細書で記載された「本質的にHFC-245cbを含有しない」は、組成物が約100ppm(モル基準)未満、好ましくは約10ppm未満、最も好ましくは約1ppm未満のHFC-245cbを含有することを意味する。

40

【0066】

この共沸蒸留は、HFC-1234yfおよびHFによって形成された低沸点共沸組成物を利用する。共沸組成物は、純成分の沸点より低い温度および同様にHFC-245cbの沸点より低い温度で沸騰する。

【0067】

前述したように、HFC-1234yf、HFC-245cbおよびHFの混合物を実用的ないかなる手段によっても形成してよい。一般に、本プロセスは、HFC-245c

50

bの脱フッ化水素によって生成する反応混合物からHFC-1234yfを分離するために特に有用である。HFは、この脱フッ化水素反応において生成する共生成物である。その後、生成した反応混合物を本プロセスによって処理してHFC-245cbを除去してもよい。HFC-1234yfは、HFC-1234yfとHFの共沸組成物または近共沸組成物として蒸留塔からの留出物としてオーバーヘッドを占める。HFC-245cbは、塔底物組成物として塔の底から取り出され、少量のHFも含有してよい。蒸留塔の塔底物からのHFC-245cb中のHFの量は、脱フッ化水素反応を行う方式に応じて約35モル%から約1パーセント(ppm、モル基準)未満まで異なってもよい。実際、脱フッ化水素反応がHFC-245cbの50%転化率を提供する方式で行われ、反応域を出る反応混合物が蒸留工程に直接フィードされる場合、蒸留プロセスの底を出るHFC-245cbは約43モル%のHFを含有する。

10

**【0068】**

1つの実施形態において、本共沸蒸留の運転は過剰のHFC-1234yfを蒸留塔に提供することを含む。適切な量のHFC-1234yfを塔にフィードする場合、すべてのHFは、HFC-1234yfおよびHFを含有する共沸組成物としてオーバーヘッドを占めてもよい。従って、塔底物から除去されたHFC-245cbは本質的にHFを含有しない。

**【0069】**

本明細書で記載された「本質的にHFを含有しない」は、組成物が約100ppm(モル基準)未満、好ましくは約10ppm未満、最も好ましくは1ppm未満のHFを含有することを意味する。

20

**【0070】**

蒸留工程において、HFとHFC-1234yfとを含む蒸留塔オーバーヘッドから出る留出物は、例えば、標準還流コンデンサを用いて凝縮させてもよい。この凝縮ストリームの少なくとも一部は還流として塔の頂上に戻してもよい。還流として蒸留塔の頂上に戻される凝縮した材料対、留出物として除去される材料の比を一般に還流比と呼ぶ。蒸留工程を実施するために用いてもよい特定の条件は、特に蒸留塔の直径、フィード点および塔内の分離段の数などの多くのパラメータに応じて異なる。蒸留塔の運転圧力は、約10psi~約200psi(1380kPa)、通常は約20psi~約50psiの範囲であってもよい。蒸留塔は、典型的には、約-3の底温度および約-17の頂上温度で約25psi(172kPa)の圧力で運転される。通常は、還流比の増加は、高い留出物ストリーム純度をもたらすが、一般に、還流比は1/1~200/1の間の範囲である。塔の頂上に隣接して配置されるコンデンサの温度は、通常は塔の頂上から出つつある留出物を実質的に完全に凝縮させるのに十分であるか、または分縮によって所望の還流比を達成するのに必要な当該温度である。

30

**【0071】**

本質的にHFC-245cbを含有しないHFおよびHFC-1234yfの共沸組成物または近共沸組成物を含む塔留出組成物は処理して、HFを除去し、そして生成物として純HFC-1234yfを提供しなければならない。これは、本明細書に記載されたように、例えば中和によって、または第2の蒸留プロセスによって実行してもよい。

40

**【0072】**

更なる態様は、HFC-1234yfおよびHFの共沸組成物または近共沸組成物を含む混合物からHFC-1234yfを分離する方法であって、a)(i)フッ化水素または(ii)HFC-1234yfのいずれかに富む組成物を第1の留出組成物として除去し、第1の塔底物組成物を前記成分(i)または(ii)の他方に富ませる第1の蒸留工程に前記混合物を供する工程と、b)工程(a)中の第1の塔底物組成物として富む成分を第2の留出組成物として除去し、第2の蒸留工程の塔底物組成物を第1の留出組成物に富んでいた同じ成分に富ませる、第1の蒸留工程とは異なる圧力で行われる第2の蒸留工程に前記第1の留出組成物を供する工程とを含む方法を提供する。

**【0073】**

50

上述したプロセスは、異なる圧力での共沸組成の変化を利用して、 $\text{HFC} - 1234yf$ と $\text{HF}$ の分離を実現する。第1の蒸留工程は、第2の蒸留工程を基準として高い圧力で行ってもよい。より高い圧力で、 $\text{HF} / \text{HFC} - 1234yf$ 共沸混合物は、より少ない $\text{HFC} - 1234yf$ を含有する。従って、この高い圧力の蒸留工程は、共沸混合物より高い温度で沸騰する過剰の $\text{HFC} - 1234yf$ をもたらす、それは純 $\text{HFC} - 1234yf$ として塔底物として塔から出る。その後、第1の塔留出物は、より低い圧力で運転する第2の蒸留工程にフィードされる。より低い圧力で、 $\text{HF} / \text{HFC} - 1234yf$ 共沸混合物は、 $\text{HF}$ のより低い濃度になる。従って、この第2の蒸留工程において、過剰の $\text{HF}$ が存在する。共沸混合物より高い沸点を有する過剰の $\text{HF}$ は、塔底物組成物として第2の蒸留塔から出る。本プロセスは本質的に $\text{HF}$ を含有しない $\text{HFC} - 1234yf$ を生成するような方式で行ってもよい。更に、本プロセスは本質的に $\text{HFC} - 1234yf$ を含有しない $\text{HF}$ を生成するような方式で行ってもよい。

10

#### 【0074】

あるいは、第1の蒸留工程は、第2の蒸留工程を基準として低い圧力で行ってもよい。より低い圧力で、 $\text{HF} / \text{HFC} - 1234yf$ 共沸混合物は、より少ない $\text{HF}$ を含有する。従って、この低い圧力の蒸留工程は、共沸混合物より高い温度で沸騰する過剰の $\text{HF}$ をもたらす、それは純 $\text{HF}$ として塔底物として塔から出る。その後、第1の塔留出物は、より高い圧力で運転する第2の蒸留工程にフィードされる。より高い圧力で、 $\text{HF} / \text{HFC} - 1234yf$ 共沸混合物は、 $\text{HFC} - 1234yf$ のより低い濃度になる。従って、この第2の蒸留工程において、過剰の $\text{HFC} - 1234yf$ が存在する。共沸混合物より高い沸点を有する過剰の $\text{HFC} - 1234yf$ は、塔底物組成物として第2の蒸留塔から出る。本プロセスは本質的に $\text{HF}$ を含有しない $\text{HFC} - 1234yf$ を生成するような方式で行ってもよい。更に、本プロセスは本質的に $\text{HFC} - 1234yf$ を含有しない $\text{HF}$ を生成するような方式で行ってもよい。

20

#### 【0075】

本明細書で記載された「本質的に $\text{HFC} - 1234yf$ を含有しない」は、組成物が約100ppm(モル基準)未満、好ましくは約10ppm未満、最も好ましくは1ppm未満の $\text{HFC} - 1234yf$ を含有することを意味する。

#### 【0076】

$\text{HFC} - 1234yf$ を生成するための $\text{HFC} - 245cb$ の吸熱脱フッ化水素反応は、例えば、チューブ内に触媒を有し、反応器のシェル側に熱媒体を有するチューブラー反応器内で実行してもよい。あるいは、断熱運転を可能にするために熱キャリアを用いてもよい。両方とも本明細書で記載された蒸留プロセスによって生成される純 $\text{HFC} - 245cb$ または純 $\text{HFC} - 1234yf$ のいずれかは、熱キャリアとして作用するために反応器に再循環して戻してもよい。脱フッ化水素反応器への $\text{HFC} - 1234yf$ の導入が $\text{HFC} - 245cb$ のワンパス転化率の減少をもたらすので、 $\text{HFC} - 245cb$ は好ましい熱キャリアであろう。

30

#### 【0077】

第1の蒸留工程と第2の蒸留工程の両方において、 $\text{HF}$ と $\text{HFC} - 1234yf$ とを含む蒸留塔オーバーヘッドから出る留出物は、例えば、標準還流コンデンサを用いて凝縮させてもよい。この凝縮ストリームの少なくとも一部を還流として塔の頂上に戻してもよい。還流として蒸留塔の頂上に戻される凝縮した材料対、留出物として除去される材料の比を一般に還流比と呼ぶ。本発明の蒸留工程を実施するために用いてもよい特定の条件は、特に蒸留塔の直径、フィード点および塔内の分離段の数などの多くのパラメータに応じて異なる。高圧蒸留塔の運転圧力(高圧は第1の蒸留塔または第2の蒸留塔を問わない)は、約200psi(1380Pa)~約500psi(3450kPa)、通常は約250psi(1724kPa)~約400psi(2760kPa)の範囲であってもよい。第1の蒸留塔は、典型的には、約80の底温度および約71の頂上温度で約365psi(2517kPa)の圧力で運転される。通常は、還流比の増加は、高い留出物ストリーム純度をもたらすが、一般に、還流比は0.1/1~100/1の間の範囲である

40

50

。塔の頂上に隣接して配置されるコンデンサの温度は、通常は塔の頂上から出つつある留出物を実質的に完全に凝縮させるのに十分であるか、または分縮によって所望の還流比を達成するのに必要な当該温度である。

【0078】

低圧蒸留塔（低圧は第1の蒸留塔または第2の蒸留塔を問わない）の運転圧力は、約5 ps i ( 3 4 k P a ) ~ 約5 0 p s i ( 3 4 5 k P a )、通常は約5 p s i ( 3 4 k P a ) ~ 約2 0 p s i ( 1 3 8 k P a ) の範囲であってもよい。低圧蒸留塔は、典型的には、約3 7 の底温度および約- 1 8 の頂上温度で約2 5 p s i ( 1 7 2 k P a ) の圧力で運転される。通常は、還流比の増加は、高い留出物ストリーム純度をもたらすが、一般に、還流比は0 . 1 / 1 ~ 5 0 / 1 の間の範囲である。塔の頂上に隣接して配置されるコン

10

【0079】

図1は、H F C - 1 2 3 4 y f とH F の分離のための本二塔蒸留プロセスを実施するための1つの実施形態を例示している。図1を参照すると、H F とH F C - 1 2 3 4 y f とを含む先行共沸蒸留から誘導されたフィード混合物であって、H F : H F C - 1 2 3 4 y f のモル比が約0 . 2 5 : 1 ( またはそれ以下 ) であるフィード混合物を約7 1 の温度および約3 6 5 p s i ( 2 5 1 7 k P a ) の圧力で運転する多段蒸留塔 ( 5 1 0 ) へのライン ( 5 4 0 ) に通す。約8 0 の温度および約3 6 7 p s i ( 2 5 3 0 k P a ) の圧力で本質的に純粋なH F C - 1 2 3 4 y f を含有する蒸留塔 ( 5 1 0 ) の塔底物をライン ( 5 6 6 ) を通して塔 ( 5 1 0 ) の底から除去する。約7 1 の温度および約3 6 5 p s i ( 2 5 1 7 k P a ) の圧力でH F / H F C - 1 2 3 4 y f 共沸混合物 ( H F : H F C - 1 2 3 4 y f モル比は約0 . 4 3 : 1 である ) を含有する塔 ( 5 1 0 ) からの留出物を塔 ( 5 1 0 ) の頂上から除去し、ライン ( 5 7 0 ) を通して多段蒸留塔 ( 5 2 0 ) に送る。約- 1 8 の温度および約2 5 p s i ( 1 7 2 k P a ) の圧力でH F / H F C - 1 2 3 4 y f 共沸混合物 ( モル比は約0 . 2 5 : 1 である ) を含有する塔 ( 5 2 0 ) からの留出物をライン ( 5 8 5 ) を通して塔 ( 5 2 0 ) から除去し、塔 ( 5 1 0 ) に再循環して戻す。約3 7 の温度および約2 7 p s i ( 1 8 6 k P a ) の圧力で本質的に純粋なH F を含有する塔 ( 5 2 0 ) の塔底物をライン ( 5 8 6 ) を通して除去する。

20

【0080】

更なる態様は、H F C - 1 2 3 4 y f、H F C - 2 4 5 c b およびH F の混合物からH F C - 1 2 3 4 y f を精製する方法であって、a ) 前記混合物を第1の蒸留工程に供して、H F C - 1 2 3 4 y f およびH F を含有する共沸組成物または近共沸組成物を含む第1の留出物およびH F C - 2 4 5 c b を含む第1の塔底物を形成する工程と、b ) ( i ) フッ化水素または ( i i ) H F C - 1 2 3 4 y f のいずれかに富む組成物を第2の留出組成物として除去し、第2の塔底物組成物を前記成分 ( i ) または ( i i ) の他方に富ませる第2の蒸留工程に前記第1の留出物を供する工程と、c ) 工程 ( b ) における第2の塔底物組成物中に富む成分を第2の留出組成物として除去し、第2の蒸留工程の塔底物組成物を第1の留出組成物中に富んでいた同じ成分に富ませる、第2の蒸留工程とは異なる圧力で行われる第3の蒸留工程に前記第2の留出組成物を供する工程とを含む方法を提供する。

30

40

【0081】

更なる態様は、H F C - 1 2 3 4 y f を生成する方法であって、a ) 脱フッ化水素のための反応域にH F C - 2 4 5 c b をフィードして、H F C - 1 2 3 4 y f、未反応H F C - 2 4 5 c b およびフッ化水素を含む反応生成組成物を形成する工程と、b ) 前記反応生成組成物を第1の蒸留工程に供して、H F C - 1 2 3 4 y f およびH F を含有する共沸組成物または近共沸組成物を含む第1の留出組成物およびH F C - 2 4 5 c b を含む第1の塔底物組成物を形成する工程と、c ) ( i ) フッ化水素または ( i i ) H F C - 1 2 3 4 y f のいずれかに富む組成物を第2の留出組成物として除去し、第2の塔底物組成物を前記成分 ( i ) または ( i i ) の他方に富ませる第2の蒸留工程に前記第1の留出組成物を

50



供する工程と、d)工程(c)中の第2の塔底物組成物に富む成分を第3の留出組成物として除去し、第3の蒸留工程の塔底物組成物を第2の留出組成物に富んでいた同じ成分に富ませる、第2の蒸留工程とは異なる圧力で行われる第3の蒸留工程に前記第2の留出組成物を供する工程とを含む方法を提供する。任意に、本プロセスは、前記第1の塔底物(HFC-245cb)の少なくともいくつかの部分を前記反応域に再循環する工程を更に含んでもよい。任意に、本プロセスは、前記第2の塔底物組成物または前記第3の塔底物組成物の少なくともいくつかの部分を前記反応域に再循環する工程を更に含んでもよい。任意に、本プロセスは、前記第2の塔底物組成物または前記第3の塔底物組成物の少なくともいくつかの部分を前記第1の蒸留工程に再循環する工程を更に含んでもよい。任意に、本プロセスは、本質的にHFC-245cbおよびHFを含有しない前記HFC-1234yfの少なくともいくつかの部分を回収する工程を更に含んでもよい。

10

#### 【0082】

本明細書に記載された「本質的にHFC-245cbおよびHFを含有しない」は、組成物が約100ppm未満(モル基準)、好ましくは約10ppm未満、最も好ましくは約1ppm未満のHFC-245cbおよびHFの各々を含有することを意味する。

#### 【0083】

脱フッ化水素反応のための反応域および条件は本明細書において前に記載されている。

#### 【0084】

図2はHFC-1234yfの生成に関する本プロセスを実施するための1つの実施形態を例示している。HFC-245cbをライン(360)を通して反応器(320)にフィードする。HF、HFC-245cbおよびHFC-1234yfを含む反応器エフルエント混合物は、ライン(450)を通して反応器から出、多段蒸留塔(410)にフィードする。本質的に純粋なHFC-245cbを含有する蒸留塔(410)の塔底物をライン(466)を通して塔(410)の底から除去し、反応器に再循環して戻してもよい。HF/HFC-1234yf共沸混合物を含有する塔(410)からの留出物を塔(410)の頂上から除去し、ライン(540)を通して第2の多段蒸留塔(510)に送る。本質的に純粋なHFC-1234yfである塔(510)からの塔底物をライン(566)を通して塔(510)から除去し、熱キャリアとして反応器(320)に再循環して戻してもよい。HF/HFC-1234yf共沸混合物を含有する塔(510)からの留出物をライン(570)を通して第3の多段蒸留塔(520)にフィードする。HF/HFC-1234yfを含む塔(520)からの留出物をライン(585)を通して除去し、第2の蒸留塔(510)に再循環して戻してもよい。塔(520)からの塔底物組成物は本質的に純粋なHFであり、ライン(586)を通して塔(520)から除去する。このプロセスからの本質的に純粋なHF生成物をフルオロケミカル化合物の生成のためにフッ素化反応器にフィードするなどの適切ないかなる方式でも用いてよい、または処分のために中和してもよい。

20

30

#### 【0085】

図において例示していない一方で、プロセス装置の幾つかの部品を本明細書に記載されたプロセスにおいて最適化のために用いてもよい。例えば、ポンプ、ヒータまたはクーラーを適切な場合に用いてもよい。例として、原料をフィードする塔内の点と同じ温度で蒸留塔への原料を有することが望ましい。従って、プロセスストリームの加熱および冷却は温度を調和させるために必要な場合がある。

40

#### 【0086】

更に補足説明せずに、当業者が本明細書の中の説明を用いて、開示された組成物および方法を最大限に利用することが可能であることが信じられる。従って、以下の例示的な実施形態は単に例示として解釈されるべきであり、開示の残りをいかにしても全く制限しない。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. HFC-1234yfとフッ化水素とを含むことを特徴とする共沸組成物または近共沸組成物。

50

2. HFC - 1234yf と有効量のフッ化水素とを含むことを特徴とする 1. に記載の共沸組成物または近共沸組成物。

3. 約 64.6 モル% ~ 約 92.4 モル% の HFC - 1234yf とフッ化水素とを含むことを特徴とする 1. に記載の共沸組成物または近共沸組成物。

4. 約 64.6 モル% ~ 約 92.4 モル% の HFC - 1234yf と約 35.4 モル% ~ 約 7.6 モル% のフッ化水素とを含むことを特徴とする 1. に記載の共沸組成物または近共沸組成物。

5. 約 64.6 モル% ~ 約 92.4 モル% の HFC - 1234yf と約 35.4 モル% ~ 約 7.6 モル% のフッ化水素とを含み、蒸気圧が約 - 20 ~ 約 80 の温度で約 23.2 p s i ( 160 k P a ) ~ 約 453 p s i ( 3123 k P a ) であることを特徴とする 1. に記載の共沸組成物または近共沸組成物。

10

6. 前記組成物が約 64.6 モル% ~ 約 92.4 モル% の HFC - 1234yf および約 35.4 モル% ~ 約 7.6 モル% のフッ化水素から本質的になり、蒸気圧が約 - 20 ~ 約 80 の温度で約 23.2 p s i ( 160 k P a ) ~ 約 453 p s i ( 3123 k P a ) であることを特徴とする 1. に記載の共沸組成物または近共沸組成物。

7. 約 68.9 モル% ~ 約 80.7 モル% の HFC - 1234yf と約 31.1 モル% ~ 約 19.3 モル% のフッ化水素とを含み、蒸気圧が約 - 20 ~ 約 80 の温度で約 23.2 p s i ( 160 k P a ) ~ 約 453 p s i ( 3123 k P a ) であることを特徴とする 1. に記載の共沸組成物。

20

8. 約 68.9 モル% ~ 約 80.7 モル% の HFC - 1234yf および約 31.1 モル% ~ 約 19.3 モル% のフッ化水素から本質的になり、蒸気圧が約 - 20 ~ 約 80 の温度で約 23.2 p s i ( 160 k P a ) ~ 約 453 p s i ( 3123 k P a ) であることを特徴とする 1. に記載の共沸組成物。

9. 前記組成物が泡立ち点圧力を基準にして 3 % 以下である露点圧力と泡立ち点圧力との間の差によって特徴付けられることを特徴とする 1. に記載の共沸組成物または近共沸組成物。

10. HFC - 245cb から HFC - 1234yf を分離する方法であって、  
( a ) HFC - 1234yf、HFC - 245cb およびフッ化水素の混合物を形成する工程と、

( b ) 本質的に HFC - 245cb を含有しないフッ化水素および HFC - 1234yf の共沸組成物または近共沸組成物を含む塔留出組成物が形成される蒸留工程に前記混合物を供する工程と

30

を含むことを特徴とする方法。

11. HFC - 245cb を含む塔底物組成物を形成する工程を更に含むことを特徴とする 10. に記載の方法。

12. 前記塔底物組成物が本質的にフッ化水素を含有しない HFC - 245cb を含むことを特徴とする 11. に記載の方法。

13. HFC - 1234yf、HFC - 245cb およびフッ化水素の前記混合物が各成分の等モル量を含むことを特徴とする 10. に記載の方法。

14. HFC - 1234yf、HFC - 245cb およびフッ化水素の前記混合物が過剰の HFC - 1234yf を含むことを特徴とする 10. に記載の方法。

40

15. HFC - 1234yf およびフッ化水素の共沸組成物または近共沸組成物を含む混合物から HFC - 1234yf を分離する方法であって、

a ) ( i ) フッ化水素または ( i i ) HFC - 1234yf のいずれかに富む組成物を第 1 の留出組成物として除去し、第 1 の塔底物組成物を前記成分 ( i ) または ( i i ) の他方に富ませる第 1 の蒸留工程に前記混合物を供する工程と、

b ) 工程 ( a ) における第 1 の塔底物組成物として富む成分を第 2 の留出組成物中に除去し、第 2 の塔底物組成物を前記第 1 の留出組成物中に富んでいた同じ成分に富ませる、異なる圧力で行われる第 2 の蒸留工程に前記第 1 の留出組成物を供する工程と

を含むことを特徴とする方法。

50

16. 前記第1の塔底物組成物または前記第2の塔底物組成物が本質的にフッ化水素を含有しないHFC-1234yfを含むことを特徴とする15.に記載の方法。

17. 前記第2の塔底物組成物が本質的にHFC-1234yfを含有しないフッ化水素を含むことを特徴とする15.に記載の方法。

18. 前記第1の蒸留工程を前記第2の蒸留工程の圧力より高い圧力で行うことを特徴とする15.に記載の方法。

19. 前記混合物が有効量のフッ化水素と組み合わせたHFC-1234yfから本質的になって、フッ化水素を有する共沸組成物または近共沸組成物を形成し、前記共沸組成物または近共沸組成物が約64.6モル%～約92.4モル%のHFC-1234yfを含有することを特徴とする15.に記載の方法。

10

20. HFC-1234yf、HFC-245cbおよびフッ化水素の混合物からHFC-1234yfを精製する方法であって、

a) 前記混合物を第1の蒸留工程に供して、HFC-1234yfおよびフッ化水素を含有する共沸組成物または近共沸組成物を含む第1の留出物およびHFC-245cbを含む第1の塔底物を形成する工程と、

b) (i) フッ化水素または(ii) HFC-1234yfのいずれかに富む組成物を第2の留出組成物として除去し、第2の塔底物組成物を前記成分(i)または(ii)の他方に富ませる第2の蒸留工程に第1の留出物を供する工程と、

c) 工程(b)における第2の塔底物組成物に富む成分を第3の留出組成物として除去し、第3の塔底物組成物を前記第2の留出組成物中に富んでいた同じ成分に富ませる、第2の蒸留工程とは異なる圧力で行われる第3の蒸留工程に前記第2の留出組成物を供する工程と

20

を含むことを特徴とする方法。

21. HFC-1234yfを生成する方法であって、

a) 脱フッ化水素のための反応域にHFC-245cbをフィードして、HFC-1234yf、未反応HFC-245cbおよびフッ化水素を含む反応生成組成物を形成する工程と、

b) 前記反応生成組成物を第1の蒸留工程に供して、HFC-1234yfおよびフッ化水素を含有する共沸組成物または近共沸組成物を含む第1の留出組成物およびHFC-245cbを含む第1の塔底物組成物を形成する工程と、

30

c) (i) フッ化水素または(ii) HFC-1234yfのいずれかに富む組成物を第2の留出組成物として除去し、第2の塔底物組成物を前記成分(i)または(ii)の他方に富ませる第2の蒸留工程に前記第1の留出組成物を供する工程と、

d) 工程(c)における第2の塔底物組成物中に富む成分を第3の留出組成物として除去し、第3の塔底物組成物を前記第2の留出組成物中に富んでいた同じ成分に富ませる、第2の蒸留工程とは異なる圧力で行われる第3の蒸留工程に前記第2の留出組成物を供する工程と

を含むことを特徴とする方法。

22. 前記第1の塔底物組成物の少なくともいくつかの部分の前記反応域に再循環する工程を更に含むことを特徴とする21.に記載の方法。

40

23. 前記第2の塔底物組成物または前記第3の塔底物組成物の少なくともいくつかの部分の前記反応域に再循環する工程を更に含むことを特徴とする21.に記載の方法。

24. 本質的にHFC-245cbおよびフッ化水素を含有しないHFC-1234yfとして前記第2の塔底物組成物または前記第3の塔底物組成物の少なくともいくつかの部分の回収する工程を更に含むことを特徴とする21.に記載の方法。

25. 前記第2の塔底物組成物または前記第3の塔底物組成物の少なくともいくつかの部分の前記第1の蒸留工程に再循環する工程を更に含むことを特徴とする21.に記載の方法。

26.  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFC-1234yf) を製造する方法であって、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC-245cb) を脱フッ化水素反応域にフィードして、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}$

50

$H_2$  (HFC - 1234yf) とフッ化水素とを含む反応混合物を生成する工程を含むことを特徴とする方法。

27.  $CF_3CF=CH_2$  (HFC - 1234yf) を製造する方法であって、触媒の存在下で  $CF_3CF_2CH_3$  (HFC - 245cb) を脱フッ化水素反応域にフィードして、 $CF_3CF=CH_2$  (HFC - 1234yf) を含む反応混合物を生成する工程を含むことを特徴とする方法。

28. 前記反応域を約 200 ~ 約 500 の範囲内の温度で保持することを特徴とする 27. に記載の方法。

29. 前記反応域を約 300 ~ 約 450 の範囲内の温度で保持することを特徴とする 27. に記載の方法。

30. 前記脱フッ化水素触媒が、フッ化アルミニウム；フッ化アルミナ；フッ化アルミニウム上の金属；フッ化アルミナ上の金属；マグネシウム、亜鉛、ならびにマグネシウムおよび亜鉛および / またはアルミニウムの混合物の酸化物、フッ化物およびオキシフッ化物；酸化ランタンおよび酸化フッ化ランタン；酸化クロム、酸化フッ化クロムおよび立方晶三フッ化クロム；炭素、酸洗浄炭素、活性炭、三次元マトリックス炭素質材料；ならびに炭素上に担持された金属化合物からなる群から選択されることを特徴とする 27. に記載の方法。

31. 炭素上に担持された前記金属化合物が、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、クロム、鉄、コバルト、ロジウム、ニッケル、銅、亜鉛およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属の化合物であることを特徴とする 30. に記載の方法。

32. 炭素上に担持された前記金属化合物が、酸化物、フッ化物およびオキシフッ化物からなる群から選択されることを特徴とする 30. に記載の方法。

33. 前記脱フッ化水素触媒がフッ化アルミナであることを特徴とする 30. に記載の方法。

34. 前記脱フッ化水素触媒が三次元マトリックス多孔質炭素質材料であることを特徴とする 30. に記載の方法。

35.  $CF_3CF=CH_2$  (HFC - 1234yf) を製造する方法であって、触媒が存在しない状態で、高温で  $CF_3CF_2CH_3$  (HFC - 245cb) を脱フッ化水素反応域にフィードして、 $CF_3CF=CH_2$  (HFC - 1234yf) とフッ化水素とを含む反応混合物を生成する工程を含むことを特徴とする方法。

36. 前記高温が約 350 ~ 約 900 の間であることを特徴とする 35. に記載の方法。

37. 前記高温が約 450 ~ 約 900 の間であることを特徴とする 35. に記載の方法。

38. 前記反応混合物が、未反応  $CF_3CF_2CH_3$  (HFC - 245cb) を更に含むことを特徴とする 26.、27. または 35. に記載の方法。

#### 【実施例】

##### 【0087】

(実施例 1)

(フッ化アルミナ触媒による脱フッ化水素による HFC - 1234yf の合成)

12 ~ 20 メッシュに粉砕されたガンマアルミナ 25cc を「ハステロイ (Hastelloy)」チューブ反応器 (OD 1.0 インチ x ID 0.854 インチ x L 9.5 インチ) に充填した。反応器の外側に締め付けられた 5 インチ x 1 インチのセラミック製バンドヒータによって反応器の充填部分を加熱した。反応器壁とヒータとの間に置かれた熱電対は、反応器温度を測定した。200 で 15 分にわたり窒素パージ下で加熱することにより、触媒を乾燥させ、その後、425 に至るまで加熱された HF /  $N_2$  混合物と反応させて、16.7 gm の活性化フッ化アルミナをもたらした。

##### 【0088】

350 の温度で、10 sccm ( $1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) の窒素および15 sccm ( $2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) の HFC-245cb ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ ) を混合し、反応器を通して流した。その後、温度を400 に上げ、流量を一定に保持した。両方の温度に関するエフルエントをサンプリングし、 $^{19}\text{F}$  NMRによって分析した。更に、エフルエントをGC/FIDによって分析して、表1に記載されたように濃度を決定した。

【0089】

【表1】

表1

温度 ℃	N <sub>2</sub> 流量 (sccm)	HFC-245cb 流量 (sccm)	濃度 (GC/FID 面積%)		
			HFC-1234yf	HFC-245cb	未知物
350	10	15	84.2	12.8	3.0
400	10	15	91.3	1.9	6.8

10

【0090】

(実施例2)

(炭素触媒によるHFC-1234yfの合成)

「ハステロイ(Hastelloy)」ニッケル合金反応器(OD1.0インチ×ID0.854インチ×L9.5インチ)に米国特許公報(特許文献7)に実質的に記載されたように調製された球状(8メッシュ)三次元マトリックス多孔質炭素質材料14.5g(25mL)を投入した。この特許は本明細書に引用して援用する。反応器の外側に締め付けられた5インチ×1インチのセラミック製バンドヒータによって反応器の充填部分を加熱した。反応器壁とヒータとの間に置かれた熱電対は、反応器温度を測定した。

【0091】

400 の温度で、10 sccm ( $1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) の窒素および15 sccm ( $2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) の HFC-245cb ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ ) を混合し、60 秒の接触時間を与える反応器を通して流した。その後、5 sccm ( $8.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ ) の窒素および7.5 sccm ( $1.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) の HFC-245cb に流量を減少させ、120 秒の接触時間を与えた。エフルエントを両方の条件組下でサンプリングし、 $^{19}\text{F}$  NMRによって分析した。更に、エフルエントをGC/FIDによって分析して、表2に記載された濃度を決定した。

【0092】

【表2】

表2

温度 ℃	N <sub>2</sub> 流量 (sccm)	HFC-245cb 流量 (sccm)	濃度 (GC/FID 面積%)		
			HFC-1234yf	HFC-245cb	未知物
400	10	15	6.0	93.9	0.1
400	5	7.5	22.8	76.4	0.8

40

【0093】

(実施例3)

50

( H F と H F C - 1 2 3 4 y f の混合物の相研究 )

H F C - 1 2 3 4 y f および H F から本質的になる組成物に関する相研究を行った。相研究において、組成を変え、蒸気圧を 9 . 3 と 4 4 . 4 の両方で測定した。相研究からのデータに基づいて、他の温度および圧力での共沸組成を計算した。

【 0 0 9 4 】

表 3 は、規定温度および圧力での H F および H F C - 1 2 3 4 y f に関する実験的計算共沸組成のまとめを示している。

【 0 0 9 5 】

【表 3】

**表 3**

温度 ℃	圧力 psi (kPa)	モル%HF	モル% HFC-1234yf
-20	23.2 (160)	19.3	80.7
-18.5	24.7 (170)	19.7	80.3
0	49.5 (341)	23.0	77.0
9.3	67.6 (466)	24.4	75.6
20	94.6 (652)	25.7	74.3
40	167 (1151)	27.7	72.3
44.4	187 (1289)	28.0	72.0
60	278 (1917)	29.5	70.5
70	354 (2441)	30.3	69.7
71.2	365 (2517)	30.4	69.6
75	400 (2758)	30.7	69.3
80	453 (3123)	31.1	68.9

【 0 0 9 6 】

( 実施例 4 )

( H F C - 1 2 3 4 y f に関する露点蒸気圧および泡立ち点蒸気圧 )

本明細書で開示された組成物に関する露点蒸気圧および泡立ち点蒸気圧を測定熱力学的特性および計算熱力学的特性から計算した。露点圧力と泡立ち点圧力の差が ( 泡立ち点圧力を基準にして ) 3 % 以下である H F C - 1 2 3 4 y f の最低濃度および最高濃度 ( モル百分率、モル % ) によって近共沸範囲を示している。結果を表 4 にまとめている。

【 0 0 9 7 】

【表 4】

**表 4**

温度 ℃	共沸組成物 モル%HFC-1234yf	近共沸組成物 モル%HFC-1234yf	
		最低	最高
-20	80.7	75.0	92.4
40	72.4	66.4	83.4
80	69.0	64.6	80.6

【 0 0 9 8 】

(実施例 5)

(HFC - 245cb から HFC - 1234yf を分離するための共沸蒸留)

HFC - 1234yf の精製の目的のために HF、HFC - 1234yf および HFC - 245cb の混合物を蒸留塔にフィードする。測定熱力学的特性および計算熱力学的特性を用いる計算によって表 5 のデータを得た。

【0099】

【表 5】

表 5

成分または変数	塔フィード	塔オーバーヘッド (留出物)	塔底物
HFC-245cb モル%	33.4	10 ppm	57.0
HFC-1234yf モル%	33.3	80.3	280 ppm
HF モル%	33.3	19.7	43.0
温度 °C	--	-18.5	-6.0
圧力 psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

10

20

【0100】

(実施例 6)

(HFC - 245cb から HFC - 1234yf を分離するための共沸蒸留)

HFC - 1234yf の精製の目的のために HF、HFC - 1234yf および HFC - 245cb の混合物を蒸留塔にフィードする。測定熱力学的特性および計算熱力学的特性を用いる計算によって表 6 のデータを得た。

【0101】

30

【表 6】

表 6

成分または変数	塔フィード	塔オーバーヘッド (留出物)	塔底物
HFC-245cb モル%	16.3	10 ppm	100
HFC-1234yf モル%	67.4	80.5	50 ppm
HF モル%	16.3	19.5	--
温度 ℃	--	-17.4	-2.7
圧力 psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

10

【 0 1 0 2 】

20

( 実施例 7 )

( H F C - 2 4 5 c b から H F C - 1 2 3 4 y f を分離するための共沸蒸留 )

H F C - 1 2 3 4 y f の精製の目的のために H F 、 H F C - 1 2 3 4 y f および H F C - 2 4 5 c b の混合物を蒸留塔にフィードする。測定熱力学的特性および計算熱力学的特性を用いる計算によって表 7 のデータを得た。

【 0 1 0 3 】

【表 7】

表 7

成分または変数	塔フィード	塔オーバーヘッド (留出物)	塔底物
HFC-245cb モル%	27.3	10 ppm	100
HFC-1234yf モル%	63.6	87.5	27 ppm
HF モル%	9.1	12.5	--
温度 ℃	--	-17.2	-2.7
圧力 psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

30

40

【 0 1 0 4 】

( 実施例 8 )

( H F C - 2 4 5 c b から H F C - 1 2 3 4 y f を分離するための共沸蒸留 )

H F C - 1 2 3 4 y f の精製の目的のために H F 、 H F C - 1 2 3 4 y f および H F C - 2 4 5 c b の混合物を蒸留塔にフィードする。測定熱力学的特性および計算熱力学的特

50



性を用いる計算によって表 8 のデータを得た。

【 0 1 0 5 】

【表 8】

**表 8**

成分または変数	塔フィード	塔オーバーヘッド (留出物)	塔底物
HFC-245cb モル%	17.6	10 ppm	100
HFC-1234yf モル%	76.5	92.9	47 ppm
HF モル%	5.9	7.1	--
温度 °C	--	-17.1	-2.7
圧力 psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

10

20

【 0 1 0 6 】

( 実施例 9 )

( HF から H F C - 1 2 3 4 y f を分離するための二塔共沸蒸留 )

H F C - 1 2 3 4 y f の精製の目的のために H F と H F C - 1 2 3 4 y f の混合物を蒸留プロセスにフィードする。測定熱力学的特性および計算熱力学的特性を用いる計算によって表 9 のデータを得た。列の一番上の番号は図 1 に関連する。

【 0 1 0 7 】

【表 9】

**表 9**

化合物または 変数	540 フィード 混合物	570 塔 (510) 留出物	566 HFC-1234yf 生成物	585 塔 (520) 留出物	586 HF生成物
HF モル%	19.8	30.0	--	20.0	100
HFC-1234yf モル%	80.2	70.0	100	80.0	--
温度 °C	--	71.2	80.2	-18.4	36.9
圧力 psi (kPa)	--	364.7 (2515)	366.7 (2528)	24.7 (170)	26.7 (184)

30

40

【 0 1 0 8 】

( 実施例 1 0 )

( HF から H F C - 1 2 3 4 y f を分離するための二塔共沸蒸留 )

H F C - 1 2 3 4 y f の精製の目的のために H F と H F C - 1 2 3 4 y f の混合物を蒸

50

留プロセスにフィードする。測定熱力学的特性および計算熱力学的特性を用いる計算によって表 10 のデータを得た。列の一番上の番号は図 1 に関連する。

【 0 1 0 9 】

【表 10】

**表 10**

化合物または 変数	540 フィード 混合物	570 塔 (510) 留出物	566 HFC-1234yf 生成物	585 塔 (520) 留出物	586 HF生成物
HF モル%	16.0	30.0	--	20.0	100
HFC-1234yf モル%	84.0	70.0	100	80.0	--
温度 °C	--	71.2	80.2	-18.4	36.9
圧力 psi (kPa)	--	364.7 (2515)	366.7 (2528)	24.7 (170)	26.7 (184)

10

20

【 0 1 1 0 】

( 実施例 1 1 )

( H F から H F C - 1 2 3 4 y f を分離するための二塔共沸蒸留 )

H F C - 1 2 3 4 y f の精製の目的のために H F と H F C - 1 2 3 4 y f の混合物を蒸留プロセスにフィードする。測定熱力学的特性および計算熱力学的特性を用いる計算によって表 1 1 のデータを得た。列の一番上の番号は図 1 に関連する。

【 0 1 1 1 】

【表 1 1】

**表 11**

化合物または 変数	540 フィード 混合物	570 塔 (510) 留出物	566 HFC-1234yf 生成物	585 塔 (520) 留出物	586 HF生成物
HF モル%	11.4	30.0	--	20.0	100
HFC-1234yf モル%	88.6	70.0	100	80.0	--
温度 °C	--	71.2	80.2	-18.4	36.9
圧力 psi (kPa)	--	364.7 (2515)	366.7 (2528)	24.7 (170)	26.7 (184)

30

40

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 2 】

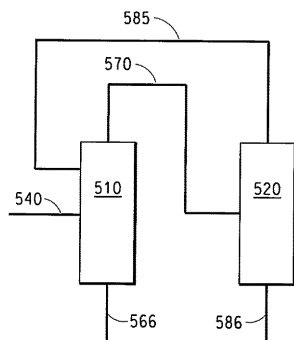
【図 1】二塔共沸蒸留プロセスの実施のための一実施形態を例示している概略流れ図である。

【図 2】H F C - 1 2 3 4 y f の生成に関するプロセスの実施のための一実施形態を例示

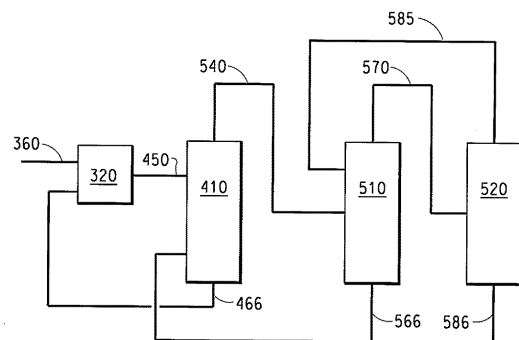
50

している概略流れ図である。

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 ラルフ ニュートン ミラー  
アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア州 ニューアーク ヒルストリーム ロード 3 9
- (72)発明者 マリオ ジョーゼフ ナッパ  
アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア州 ニューアーク オークリッジ コート 3
- (72)発明者 ベリュール ノット マリカルジュナ ラオ  
アメリカ合衆国 1 9 8 0 9 デラウェア州 ウィルミントン ジョージタウン アベニュー 1
- (72)発明者 アレン キャブロン シーベルト  
アメリカ合衆国 2 1 9 2 1 メリーランド州 エルクトン レット レーン 2 1 5

審査官 土橋 敬介

- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 5 / 1 0 8 3 3 4 ( W O , A 1 )  
特表2 0 0 1 - 5 2 4 4 6 0 ( J P , A )  
特表2 0 0 1 - 5 2 4 4 6 1 ( J P , A )  
特表2 0 0 9 - 5 1 8 2 8 2 ( J P , A )  
米国特許第0 2 9 3 1 8 4 0 ( U S , A )  
特表2 0 0 7 - 5 3 5 5 7 0 ( J P , A )  
MCDONIEL, J. PHYS. CHEM. A, 1 9 9 7 年, V101 N7, P1334-1337  
ORKIN, J. PHYS. CHEM. A, 1 9 9 7 年, V101 N48, P9118-9124

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 7 C 1 7 / 3 8 3  
C 0 7 C 1 7 / 2 5  
C 0 7 C 2 1 / 1 8  
C A / R E G I S T R Y ( S T N )