

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5706909号
(P5706909)

(45) 発行日 平成27年4月22日(2015.4.22)

(24) 登録日 平成27年3月6日(2015.3.6)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 17/383 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)C07C 17/383
C07C 19/08

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2012-536843 (P2012-536843)
 (86) (22) 出願日 平成22年10月12日 (2010.10.12)
 (65) 公表番号 特表2013-509409 (P2013-509409A)
 (43) 公表日 平成25年3月14日 (2013.3.14)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2010/052237
 (87) 國際公開番号 WO2011/053449
 (87) 國際公開日 平成23年5月5日 (2011.5.5)
 審査請求日 平成25年10月1日 (2013.10.1)
 (31) 優先権主張番号 61/256,340
 (32) 優先日 平成21年10月30日 (2009.10.30)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100140132
 弁理士 竹林 則幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フッ化水素-HFC-254eb共沸物およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンを 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素を含む混合物から分離する方法であって、

前記 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素混合物を蒸留ステップに供する工程、

前記 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸もしくは近共沸組成物を含む塔留出組成物ならびに 1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンと 100 ppm 未満 (モル基準) のフッ化水素の缶出組成物を形成する工程、および

1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンを 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の混合物から分離する工程を含む方法。

【請求項2】

1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンを 1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンから分離する方法であって、

1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素を含む混合物を形成する工程、

前記 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン 1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパン / フッ化水素混合物を蒸留ステップに供する工程、

10

20

前記 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸もしくは近共沸組成物を含む塔留出組成物を形成する工程、および

1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンを 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の混合物から分離する工程
を含む方法。

【請求項 3】

4 0 . 7 モルパーセント～ 6 2 . 2 モルパーセントの 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン、および、 3 7 . 8 モルパーセント～ 5 9 . 3 モルパーセントのフッ化水素からなる共沸組成物。

【請求項 4】

3 5 . 2 モルパーセント～ 7 8 . 4 モルパーセントの 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン、および、 2 1 . 6 モルパーセント～ 6 4 . 8 モルパーセントのフッ化水素からなる近共沸組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、全体として、ヒドロフルオロオレフィンの合成方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

冷凍産業は、モントリオール議定書 (Montreal Protocol) により段階的に廃止されつつあるオゾン破壊性クロロフルオロカーボン (CFC) およびヒドロクロロフルオロカーボン (HCFC) の代替冷媒を見いだすために、過去数十年にわたって取り組みを行ってきている。ほとんどの冷媒製造業者にとっての解決策は、ヒドロフルオロカーボン (HFC) 冷媒の商業化である。現時点で最も広範に用いられている新規の HFC 冷媒である HFC - 134a はオゾン破壊係数がゼロであり、それ故、モントリオール議定書 (Montreal Protocol) に基づく現在の規制による段階的な廃止には影響されない。

【0 0 0 3】

オゾン破壊の懸念に加えて地球温暖化が他の環境問題である。そう遠くない未来において、高い算出地球温暖化係数を有するヒドロフルオロカーボンは段階的に廃止されることとなるであろう。また。それ故、低オゾン破壊係数および低地球温暖化係数の両方を満たす伝熱組成物に対する需要が存在している。一定のヒドロフルオロオレフィンは両方の目標を満たしている。それ故、塩素を含有しておらず、かつ、低い地球温暖化係数をも有するハロゲン化炭化水素およびフルオロオレフィンを提供する製造方法に対する需要が存在している。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 4】

本発明には、1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸組成物および共沸様組成物が記載されている。前記 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン、1 , 1 , 1 , 2 , 3 - ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素混合物を蒸留ステップに供する工程、前記 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸もしくは近共沸組成物を含む塔留出組成物ならびにフッ化水素を基本的に含有しない 1 , 1 , 1 , 2 , 3 - ペンタフルオロプロパンの缶出組成物を形成する工程を含む 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンを 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン、1 , 1 , 1 , 2 , 3 - ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素を含む混合物から分離する方法が本明細書に記載されている。

【0 0 0 5】

また、1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンを 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸もしくは近共沸組成物を含む混合物から分離する方法が本

10

20

30

40

50

明細書に記載されており、前記方法は、前記混合物を、(i) フッ化水素もしくは(ii) 1,1,1,2-テトラフルオロプロパンのいずれかで富化された組成物が第1の留出組成物として除去され、第1の缶出組成物が前記成分(i)もしくは(ii)の他方で富化される第1の蒸留ステップに供する工程；および、前記第1の留出組成物を、第1の蒸留において第1の缶出組成物として富化された成分が第2の留出物において除去され、第2の缶出組成物が第1の留出組成物において富化されたものと同一の成分で富化される第1の蒸留ステップとは異なる圧力で実施される第2の蒸留ステップに供する工程を含む。

【0006】

前述の概要および以下の詳細な説明は単に例示的であると共に説明のためのものであり、添付の特許請求の範囲に定義されている本発明を限定するものではない。

10

【0007】

本明細書に提示されているコンセプトの理解を向上させるために、実施形態が添付の図面に例示されている。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】1,1,1,2-テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素を1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン、1,1,1,2,3-ペンタフルオロ-2-クロロプロパンおよび他の化合物から分離するための蒸留プロセスの図示を含む。

【図2】圧力スイング蒸留による1,1,1,2-テトラフルオロプロパンの1,1,1,2-テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸物からの分離のための図示を含む。

20

【0009】

当業者は、図面中の物体は、簡潔さおよび明確さのために例示されており、必ずしも縮尺どおりには描写されていないことを認識する。例えば、図面中の物体のいくつかの寸法は、実施形態の理解の向上を補助するために、他の物体と比して強調されている場合がある。

【発明を実施するための形態】

【0010】

1,1,1,2-テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸および共沸様組成物が本明細書に記載されている。前記1,1,1,2-テトラフルオロプロパン、1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素混合物を蒸留ステップに供する工程、前記1,1,1,2-テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸もしくは近共沸組成物を含む塔留出組成物ならびにフッ化水素を基本的に含有しない1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパンの缶出組成物を形成する工程を含む1,1,1,2-テトラフルオロプロパンを1,1,1,2-テトラフルオロプロパン、1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素を含む混合物から分離する方法が本明細書に記載されている。

30

【0011】

また、1,1,1,2-テトラフルオロプロパンを1,1,1,2-テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸もしくは近共沸組成物を含む混合物から分離する方法が本明細書に記載されており、前記方法は、前記混合物を、(i) フッ化水素もしくは(ii) 1,1,1,2-テトラフルオロプロパンのいずれかで富化された組成物が第1の留出組成物として除去され、第1の缶出組成物が前記成分(i)もしくは(ii)の他方で富化される第1の蒸留ステップに供する工程；および、前記第1の留出組成物を、第1の蒸留において第1の缶出組成物として富化された成分が第2の留出物において除去され、第2の缶出組成物が第1の留出組成物において富化されたものと同一の成分で富化される第1の蒸留ステップとは異なる圧力で実施される第2の蒸留ステップに供する工程を含む。いくつかの実施形態において、分離されるべき組成物は、共沸もしくは共沸様組成物を形成するために必要とされる量を超えて、追加の1,1,1,2-テトラフルオロプロパン、または、フッ化水素を含有している。

40

50

【0012】

多くの態様および実施形態が上記に記載されており、これらは単に例示的であると共に限定的ではない。この明細書を読了した後、当業者は、本発明の範囲から逸脱することなく他の態様および実施形態が可能であることを認識している。

【0013】

任意の1つまたは複数の実施形態の他の特徴および有益性は、以下の詳細な説明および特許請求の範囲から明らかであろう。詳細な説明では先ず定義および用語の明確化をする。

【0014】

本明細書において用いられるところ、共沸組成物は、2種以上の物質の液体定沸混和物であり、ここで、混和物は、実質的に組成の変化を伴わずに蒸発し、定沸組成物として振る舞う。共沸性として特徴付けられる定沸組成物は、同一の物質の非共沸混合物のものと比して最高または最低の沸点を示す。本明細書において用いられるところ、共沸組成物は、液体の部分的な蒸発または蒸留によって生成される蒸気が液体と同一の組成を有する、単一の物質として振る舞う2種以上の物質の液体混和物である均質な共沸物を含む。本明細書において用いられるところ、共沸組成物はまた、液相が2つ以上の液相に分かれている不均質な共沸物をも含む。これらの実施形態において、共沸点では、気相は2つの液相と平衡状態にあり、3つの相すべてが異なる組成を有している。不均質な共沸物の2つの平衡な液相を組み合わせ、液相全体の組成を算出すると、これが気相の組成と等しくなる。

10

【0015】

この考察の目的のために、近共沸組成物は、共沸物のように振る舞う組成物を意味する（すなわち、定沸的特徴、または、沸騰または蒸発時に分割されない傾向を有している）。それ故、沸騰または蒸発の最中に形成された蒸気の組成は、元の液体組成物と同一であるか、または、実質的に同一である。従って、沸騰または蒸発の最中に、液体組成物は、変化するとしても、最低限または無視可能な程度でのみ変化する。これは、沸騰または蒸発の最中に液体組成が相当程度に変化する非共沸組成物とは対照的である。

【0016】

近共沸組成物は、事実上圧力差が伴わない露点圧および沸点圧を示す。すなわち、所与の温度での露点圧と沸点圧との差は小さい値となる。露点圧と沸点圧との差が3パーセント以下（沸点圧を基準として）である組成物は、近共沸であるとみなされ得ると規定し得る。

20

【0017】

液体共沸もしくは近共沸組成物の成分の各々の沸点および重量パーセントの両方は、液体共沸もしくは近共沸組成物が異なる圧力で沸騰に供された場合には変化し得ることも認識されている。それ故、共沸または近共沸組成物は、成分間に存在する固有の関係で、または、成分の組成範囲で、または、特定の圧力での一定の沸点により特徴付けられる組成物の成分の各々の正確な重量パーセントで定義され得る。当該技術分野において、種々の共沸組成物（特定の圧力での沸点を含む）は計算され得ることもまた認識されている（例えば、W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980年) 19, 432~439ページを参照のこと）。同一の成分が関与する共沸組成物の実験的な同定が、このような計算の正確さの確認に、および／または、同一のもしくは他の温度および圧力での計算の変更に用いられ得る。

40

【0018】

一実施形態において、方法は、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパン、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロパンの製造に有用な中間体を製造するためのものであり、特に、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンの不純物を除去するものである。他の実施形態において、方法は、フッ化水素を、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素を含む混合物から除去するためのものである。いくつかの実施形態において、1, 1, 1, 2 - テトラフルオ

50

ロプロパンは、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパンが生成される1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロ-2, 3, 3-トリクロロプロパンの水素化において副生成物として生成される。

【0019】

一実施形態においては、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパンは、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロ-2-プロペンの水素化により調製される。他の実施形態において、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロペンは、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロ-2, 3, 3-トリクロロプロパン(CFC-215bb)の水素化により調製される。いくつかの実施形態において、フッ化水素は、水素化触媒が伴う、1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロペンおよびフッ化水素が生成される1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパンの意図されない脱フッ化水素化を介して副生成物として生成される。水素化条件下では、1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロペンは1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンに水素化される。いくつかの実施形態において、フッ化水素は、1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンが生成される1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパンの過水素化を介して副生成物として生成される。

【0020】

一実施形態において、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパンの調製、および、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパンの単離に関して、1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンはHFと共に沸物を形成する。フッ化水素および1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパンもまた共沸物を形成することで知られており、これが蒸留によるこれらの分離を困難とする場合がある。

【0021】

一実施形態においては、1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンおよび共沸組成物を形成するために有効量のフッ化水素(HF)を含む組成物が提供されている。有効量とは、1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンと組み合わされた場合に、共沸もしくは近共沸混合物が形成されることとなる量を意味する。

【0022】

反応器からの流出液の処理および生成物の単離を鑑みるに、一実施形態においては、反応器流出液は、1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素を含む。このような混合物を分離する蒸留プロセスの一実施形態が図1に例示されている。一実施形態において、流れ100は、1225yeが高転化率で245ebに転化される(従って、未反応の1225yeが残留することは実質的ない)水素化反応器を出る代表的な組成物である。部分的に冷却および凝縮された流れ100は、40の理論段数を有していると共に80psig(94.7psia)の最高圧力で操作される蒸留塔110の中段に供給される。塔110中においては、富245eb供給混合物から245ebをほとんど失うことなくHFを除去するために、HF/254eb共沸物が用いられている。塔110の塔頂部における蒸気120は凝縮器125において部分的に凝縮され、得られる縮合物130が110の塔頂に還流として戻される。125を出る120の凝縮されていない画分は留出物140として除去される。留出物140は、供給物100中に存在する基本的にはすべてのHFおよび254ebを含有しているが、100中の245ebはきわめて微量にしか含有されていない。130対100の操作質量比は、およそ2.5:1である。100中の基本的にはすべての245ebが、流れ150を介して110の塔底から缶出生成物として除去される。流れ150は、HFおよび254ebの両方を基本的には含有せず、HF/254eb共沸物が、HFおよび245ebにより形成された共沸物からHFを良好に除去させたことが実証されている。

【0023】

一実施形態においては、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロ-2, 3, 3-トリクロロプロパンの1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパンの転化率および脱フッ化水素化副反応の程度、または、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロペンの1, 1, 1,

10

20

30

40

50

2, 3 - ペンタフルオロプロパンへの転化率の程度に応じて、十分なフッ化水素が存在し得、従って、オーバーヘッド塔留出物画分中のすべての 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンが、フッ化水素との共沸物とされている。1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロ - 2, 3, 3 - トリクロロプロパンへの転化率が低い他の実施形態において、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン / フッ化水素共沸物において見いだされる量よりも多い量で、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンがオーバーヘッド留出画分中に存在してもよい。反応器生成物流中に存在するフッ化水素の量が 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンのすべてと共沸物を形成する量より少ない実施形態において、フッ化水素は、蒸留塔を通過するに伴って反応器流出液に加えられることが可能である。

【0024】

10

組成物は、フッ化水素と 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンとの共沸複合物を含んで形成され得る。一実施形態においては、これらは、約 37.8 モルパーセント～約 59.3 モルパーセントの HF、および、約 40.7 モルパーセント～約 62.2 モルパーセントの 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン（これは、約 -40 ～約 100 の温度および約 2.6 psi～約 345 psi の圧力で沸騰する共沸物を形成する）を含む組成物を含む。共沸複合物の算出標準沸点は -5.1 である。1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンの標準沸点は約 0 である。

【0025】

20

他の実施形態において、組成物は、基本的にフッ化水素と 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンとの共沸複合物から構成されるものを形成し得る。これらは、基本的に約 37.8 モルパーセント～約 59.3 モルパーセントの HF、および、約 40.7 モルパーセント～約 62.2 モルパーセントの 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンから構成される組成物を含む（これは、約 -40 ～約 100 の温度、および、約 2.6 psi～約 345 psi の圧力で沸騰する共沸物を形成する）。

【0026】

さらに他の実施形態において、HF および 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンを含有する近共沸組成物もまた形成され得る。このような近共沸組成物は、約 35.2 モルパーセント～約 78.4 モルパーセントの 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、および、約 21.6 モルパーセント～約 64.8 モルパーセントの HF を、約 -40 ～約 100 の範囲の温度、および、約 2.66 psi～約 345.2 psi の圧力で含んでいる。

30

【0027】

さらに他の実施形態において、近共沸組成物は、基本的に約 -40 ～約 100 の範囲の温度、および、約 2.66 psi～約 345.2 psi の圧力で、約 35.2 モルパーセント～約 78.4 モルパーセントの 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、および、約 21.6 モルパーセント～約 64.8 モルパーセントの HF から構成されて形成され得る。

【0028】

40

大気圧では、フッ化水素酸および 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンの沸点は、それぞれ、約 19.5 および約 0 である。大気圧では、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸物の沸点は約 -5.1 である。当業者は、共沸組成物および近共沸組成物は通常の分留によっては純粋な成分には容易に分離されないと容易に認識するであろう。

【0029】

一実施形態においては、HF / 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン共沸および近共沸組成物は、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンを生成するプロセスにおいて、および、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンを精製するプロセスにおいて有用である。実際には、HF / 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン共沸および近共沸組成物は、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよび HF を含有する組成物を生成するいずれのプロセスにおいても有用であり得る。

50

【0030】

一実施形態においては、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンを伴う共沸蒸留を実施して、フッ化水素を1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンから分離し得る。1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンは、本明細書に開示されているとおり、脱フッ化水素化によってHFC-1234yfに転化され得る。次いで、二塔式圧力スイング蒸留を実施して、HFを1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン副生成物から分離し得る。HFはまた、例えば標準的な水溶液洗浄技術を用いて、生成物混合物のハロゲン化炭化水素成分から除去し得る。しかしながら、相当量の洗浄排出物が生成されて、水性廃棄物の処理が懸念される可能性がある。それ故、このような生成物混合物からHFを回収するための方法に対する必要性が残っている。

10

【0031】

本明細書に開示の方法に従って処理される初期混合物は、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンのHF含有組成物への添加を含む多様な供給源から入手可能であるが、一実施形態においては、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンの調製に由来する流出液混合物の処理において本方法の有利な利用がもたらされている。

【0032】

一実施形態においては、他の態様は：a) 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素の混合物を形成する工程；ならびに、b) HFおよび1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンの共沸もしくは近共沸組成物をオーバーヘッド流120として含む塔留出組成物を形成する蒸留ステップに前記混合物を供する工程を含むフッ化水素を1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンから分離する方法を提供する。一実施形態においては、このような蒸留からの缶出物流150は、フッ化水素を基本的に含有しない1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンを含んでいる。他の実施形態において、このような蒸留からの缶出物流は、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンを含んでいる。このような蒸留設定の一実施形態が図1に例示されている。

20

【0033】

一実施形態においては、「フッ化水素を基本的に含有しない」とは、組成物は約100ppm未満（モル基準）で含有していることを意味する。他の実施形態において、「フッ化水素を基本的に含有しない」とは、組成物は約10ppm未満で含有していることを意味する。さらに他の実施形態において、「フッ化水素を基本的に含有しない」とは、組成物は約1ppm未満でフッ化水素を含有していることを意味する。

30

【0034】

この共沸蒸留は、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよびHFによって形成される低沸騰共沸組成物を活用している。共沸組成物は、純粋な成分のいずれかの沸点よりも低い温度であって、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパン/HF共沸物の沸点よりも低い温度で沸騰する。

【0035】

既述のとおり、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンおよびHFの混合物は、実用的な手法のいずれかにより形成され得る。一実施形態においては、本方法は、触媒の存在下での1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロ-2, 3, 3 - トリクロロプロパンと水素との反応により生成される反応混合物から1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンを分離するために特に有用である。他の実施形態において、本方法は、触媒の存在下での1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンと水素との反応により生成される反応混合物からフッ化水素を分離するために有用である。生成される反応混合物は、次いで、本方法によって処理されてフッ化水素が除去され得る。

40

【0036】

一実施形態においては、本共沸蒸留の操作には、過剰量の1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンの蒸留塔への供給が伴う。適切な量の1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロ

50

パンが塔に供給される場合、すべてのHFが、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよびHFを含有する共沸組成物としてオーバーヘッドで得ることもできる。それ故、塔底から除去される1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンは、HFを基本的に含有していないこととなる。

【0037】

一実施形態においては、「HFを基本的に含有していない」とは、組成物は約100 ppm未満（モル基準）で含有していることを意味する。他の実施形態において、「HFを基本的に含有していない」とは、組成物は約10 ppm未満で含有していることを意味する。さらに他の実施形態において、「HFを基本的に含有していない」とは、組成物は約1 ppm未満でHFを含有していることを意味する。

10

【0038】

一実施形態において、蒸留ステップにおいては、HFおよび1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンを含む蒸留塔オーバーヘッドを出る留出物は、例えば、標準的な還流凝縮器を用いて凝縮され得る。この凝縮物流の少なくとも一部分が還流として塔の塔頂に戻され得る。還流として蒸留塔の塔頂に戻された凝縮された材料対留出物として除去された材料の比は、通例、還流比と称される。蒸留ステップの実施に用いられ得る特定の条件は、とりわけ、蒸留塔の直径、供給点、および、塔における分離段の数などの多数のパラメータに応じる。蒸留塔の操作圧力は、約10 psi圧力～約200 psi (1380 kPa)、通常は約20 psi～約50 psiの範囲であり得る。一実施形態においては、蒸留塔は、約25 psi (172 kPa)の圧力で、約44 の塔底温度および約6 の塔頂温度で操作される。通常、還流比が高くなると留出物流の純度が高まるが、一般に、還流比は1/1～200/1の範囲である。塔の塔頂に隣接して位置されている凝縮器の温度は、通常、塔の塔頂から出る留出物を実質的に凝縮させるために十分なものであるか、または、部分的縮合により所望の還流比を達成するために必要とされる温度である。

20

【0039】

一実施形態においては、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンを基本的に含有しないHF、および1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンの共沸もしくは近共沸組成物を含む塔留出組成物は、HFを除去すると共に生成物として純粋な1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンをもたらすために処理されなければならない。これは、例えば、中和により、または、本明細書に記載のとおり第2の蒸留プロセスにより達成され得る。

30

【0040】

一実施形態においては、さらなる態様で、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンを1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよびHFを含む混合物から分離する方法が提供されており、前記方法は：a) 前記混合物を、(i) フッ化水素もしくは(ii) 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンのいずれかで富化された組成物が第1の留出組成物として除去され、第1の缶出組成物が前記成分(i)もしくは(ii)の他方で富化される第1の蒸留ステップに供する工程；およびb) 前記第1の留出組成物を、(a)において第1の缶出組成物中に富化された成分が第2の留出組成物において除去され、第2の缶出組成物が、第1の留出組成物において富化されたものと同一の成分で富化される、第1の蒸留ステップとは異なる圧力で実施される第2の蒸留ステップに供する工程を含む。圧力スイング蒸留プロセスの実施形態が図2に例示されている。上述されているこのプロセスは、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよびHFを分離するために異なる圧力での共沸物組成の変化を活用している。一実施形態においては、第1の蒸留ステップは、第2の蒸留ステップと比して高い温度で実施される。より高い圧力下では、HF / 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン共沸物は、より多くの1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、または、より少量のHFを含有する。第1の蒸留ステップへの供給物の組成がより高い圧力で共沸組成物と比して富HFである場合、この高圧蒸留ステップでは、過剰量のHFが、共沸物よりも高温で沸騰し缶出物230として塔220を出ることとなる、基本的に純粋なHFとして生成される。第1の蒸留ステップの圧力で共沸組成物に組成が近い第1の塔留出物240は、次いで、より低圧で操作される第2の蒸留ステップに供

40

50

給される。より低圧では、H F / 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン共沸物は、1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン濃度が低下する方向にシフトする。従って、この第2の蒸留ステップへの供給物は、この低圧での共沸物と比して1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンに富んでおり、従って、共沸物よりも高い沸点を有する過剰量の1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンが第2の蒸留塔を缶出組成物290として出る。本方法は、H Fを基本的に含有していない1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンが生成されるような様式で実施され得る。また、本方法は、1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンを基本的に含有しないH Fが生成されるような様式で実施され得る。

【0041】

他の実施形態において、第1の蒸留ステップは、第2の蒸留ステップと比して低い圧力で実施される。より低い圧力では、H F / 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン共沸物はより少量の1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンを含有する。第1の蒸留ステップへの供給物の組成が、第1の蒸留ステップの圧力で、共沸組成物に比して1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンに富んでいる場合、この低圧蒸留ステップでは、過剰量の1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンが、共沸物より高い温度で沸騰し缶出物として塔を出ることとなる、基本的に純粋な1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンとして生成される。第1の塔の圧力で共沸組成物に組成が近い第1の塔留出物は、次いで、より高圧で操作される第2の蒸留ステップに供給される。より高圧では、H F / 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン共沸物は、1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン濃度が高まる方向、または、H F濃度が低下する方向にシフトする。この時点で、この第2の蒸留ステップへの供給物は、この高圧での共沸組成物と比してH Fに富んでおり、従って、H Fは塔中において過剰量で存在している。共沸物より高い沸点を有する過剰量のH Fは、第2の蒸留塔を缶出組成物として出る。本方法は、H Fを基本的に含有していない1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンが生成されるような様式で実施され得る。また、本方法は、1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンを基本的に含有しないH Fが生成されるような様式で実施され得る。

【0042】

本明細書において用いられるところ、「を含む (comprises)」、「を含んでいる (comprising)」、「を含む (includes)」、「を含んでいる (involving)」、「を有する (has)」、「を有している (having)」、または、これらのいずれかの他の変形といった用語は、非排他的な包含をカバーするよう意図されている。例えば、列挙されている要素を含むプロセス、方法、物品、または、装置は必ずしもこれらの要素にのみ限定されず、明確に列挙されていないか、または、このようなプロセス、方法、物品、または、装置に固有の他の要素が包含されていてもよい。さらに、そうではないと明記されていない限りにおいて、「または」とは、包含的なまたはを指し、排他的なまたはを指さない。例えば、条件AまたはBは、以下のいずれか一つによって満たされる：Aが真であり（または存在してあり）およびBが偽である（または存在していない）、Aが偽であり（または存在しておらず）およびBが真である（または存在している）、ならびに、AおよびBの両方が真である（または存在している）。

【0043】

また、「a」または「an」の使用は本明細書に記載の要素および成分を説明に利用されている。これは、単に簡便性のために、および、本発明の全般的な範囲をもたらすためになされている。この記載は、1つの、または、少なくとも1つのを含む解釈されるべきであり、単数形はまた、そうでないことを意味することが明らかでなければ複数形をも包含する。

【0044】

元素周期律表中の列に関連する族数は、C R C H a n d b o o k o f C h e m i s t r y and Physics, 第81版 (2000~2001年) に見られる「新表記」技法を用いている。

【0045】

10

20

30

40

50

そうでないと定義されていない限りにおいて、本明細書において用いられているすべての技術および科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者により通常理解されるものと同一の意味を有する。本明細書に記載のものと同様または同等の方法および材料を本発明の実施形態の実施またはテストに用いることが可能であるが、好適な方法および材料が以下に説明されている。本明細書において記載されているすべての刊行物、特許出願、特許、および、他の文献は、特定の一節に言及されていない限りにおいて、参照によりそれらの全体が援用される。抵触する場合には、本明細書が、定義を含めて、優先されることとなる。加えて、材料、方法、および、例は、単に例示的であり、限定的であることは意図されていない。

【実施例】

10

【0046】

本明細書に記載のコンセプトを、特許請求の範囲に記載されている本発明の範囲を限定しない以下の実施例においてさらに説明する。

【0047】

凡例

1 2 3 4 y f は $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CH}_2$ であり、 1 2 4 3 z f は $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}_2$ である

2 6 3 f b は $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ であり、 2 4 5 e b は $\text{CF}_3\text{CHFCCH}_2\text{F}$ である

2 3 5 b b は $\text{CF}_3\text{CFCLCH}_2\text{F}$ であり、 2 2 6 e a は $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{CL}$ である

2 5 4 e b は $\text{CF}_3\text{CFHCH}_3$ であり、 2 1 5 b b は $\text{CF}_3\text{CFCLCFCL}_2$ である

1 2 2 5 y e は、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHF}$ の E および Z 形態である

1 2 1 5 y b は、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{FCCL}$ の E および Z 形態である

【0048】

実施例 1

パラジウムアルミナ触媒が伴う H_2 と CFCC-215bb との反応

Hastelloy チューブ (.625 インチ OD × .576 ID × 10 インチ L) に、 15cc (9.7 g) の市販の 1% パラジウムアルミナ球 (4 mm) を充填した。反応器の充填された部分を、反応器の外部にクランプで留めた 5.7 インチ × 1 インチセラミックバンドヒータで加熱した。反応器の壁部とヒータとの間に位置させた熱電対で反応器の温度を計測した。触媒を、 50cccm (8.33 × 10⁻⁷ m³ / s) の窒素を伴って、 250 で 2 時間加熱することにより活性化させた。窒素を停止し、触媒を、 50cccm (8.33 × 10⁻⁷ m³ / s) の水素で、 250 で、 2 時間かけて処理した。次いで、反応器を、窒素流下で所望の操作温度に冷却した。次いで、窒素流を停止した後、水素流および CFCC-215bb 流を開始して反応器に通した。水素対 CFCC-215bb モル比は 2 / 1 であり、接触時間は 30 秒であった。生成物を GC / MS で分析し、表 1 にモル % で報告されている。表 1 に列挙されていない微量の他の化合物もまた存在していた。

【0049】

【表 1】

表 1

T°C	1234yf	Z-1225ye	E-1225ye	245eb	235bb	Z または E-1215yb	E または Z-1215yb	254eb	215bb
175	7.0	25.6	24.1	8.9	7.4	5.2	3.8	14.1	1.0
250	4.3	33.4	14.7	1.4	2.0	16.7	8.7	6.4	0.4

【0050】

実施例 2

パラジウム炭素触媒が伴う H_2 と CFCC-215bb との反応

50

触媒が市販の 0.5% パラジウム炭素 (5.4 g, 15.0 ml) であると共に水素および CFC-215bb のみを反応器に供給したこと以外は、実施例 1 を実質的に繰り返した。水素対 CFC-215bb モル比は 2/1 であり、接触時間は 30 秒であった。種々の操作温度における、面積 % での生成物の GC/MS 分析結果が表 2 にまとめられている。表 2 に列挙されていない微量の他の化合物もまた存在していた。

【0051】

【表 2】

表 2

T°C	263fb	254eb	245eb	235bb
150	0.1	9.4	83.2	7.0
175	0.2	8.5	82.3	5.8
225	0.6	10.7	87.2	0.1

10

【0052】

実施例 3

1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパンの水素化

インコネルチューブ (5/8 インチ OD) に、16cc (14.45 g m) の 0.5% パラジウム酸洗浄炭素 (6 × 10 メッシュ) を充填した。触媒を 20 sccm (3.33 × 10⁻⁷ m³/s) の窒素バージ下で、400° に 7 分間かけて加熱し、次いで、13 分間かけて 100° に冷却した。温度を、40 sccm (6.67 × 10⁻⁷ m³/s) の窒素バージ下で、45 分間かけて 200° に昇温させた。窒素流を 20 sccm (3.33 × 10⁻⁷ m³) に減らし、水素を、60 分間、10 sccm (1.67 × 10⁻⁷ m³/s) で導入した。同一の窒素流を維持しつつ、水素を、30 分間、20 sccm (3.33 × 10⁻⁷ m³/s) に増やした。水素流を維持しつつ、窒素を、60 分間、10 sccm (1.67 × 10⁻⁷ m³/s) に減らした。窒素を停止させ、水素を、130 分間、40 sccm (6.67 × 10⁻⁷ m³/s) に増やした。

20

【0053】

反応器の温度を 85° に降温させ、および、HFC-1225ye (1,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパン) を 61 sccm (1.02 × 10⁻⁶ m³/s) で、および、水素を 85 sccm (1.42 × 10⁻⁶ m³/s) で供給した。反応器の流出液を GCMS により分析したところ、92% HFC-245eb (1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン) および 8% HFC-254eb (1,1,1,2-テトラフルオロプロパン) を含有していた。

30

【0054】

図 1 を参照すると、流れ 100 は、高転化率で 1225ye が 245eb に転化される (従って、基本的に未反応の 1225ye は残留していない) 水素化反応器を出る簡略化された「典型的な」組成物である。

40

【0055】

部分的に冷却および凝縮された流れ 100 は、40 の理論段数を備え、80 psig (94.7 psia) の塔頂圧で操作される蒸留塔 110 に供給される。塔 110 においては、HF/254eb 共沸物が用いられて、245eb の損失をほとんど伴わずに HF が富 245eb 供給混合物から除去される。塔 110 の塔頂を出る蒸気 120 は凝縮器 125 において部分的に凝縮されており、得られた縮合物 130 は 110 の塔頂に還流として戻される。125 を出る 120 の非凝縮画分は留出物 140 として除去される。留出物 140 は、供給物 100 中に存在する基本的にすべての HF および 254eb を含有しているが、100 中の 245eb はきわめて微量にしか含有されていない。130 対 100 の操作質量比はおよそ 2.5 : 1 である。100 中の基本的にすべての 245eb が、流れ 150 を介して 110 の塔底から缶出生成物として除去される。流れ 150 は、HF およ

50

び 254eb の両方を基本的に含有せず、HF / 254eb 共沸物が、HF および 245eb により形成された共沸物から HF を良好に除去させたことが実証されている。種々の流れの組成が表 4 に示されている。

【0056】

【表 3】

表 4

成分または可変項	100塔供給物 モル%	140塔留出物 モル%	150缶出物 モル%
HF	0.43	5.26	<0.0001
245eb	91.9	0.07	100
254eb	0.41	5.04	<0.0001
H ₂	7.25	89.6	0
温度(°C)	49.2	-23.4	80.9
圧力(psia)	100	94.7	95.3

【0057】

実施例 4

HF および CF₃CHFC₃ の混合物の相研究

CF₃CHFC₃ および HF から基本的に構成される組成物に対する相研究を実施したが、ここでは、組成は種々であると共に、蒸気圧を 26.8 および 69.4 の両方で計測した。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算出した。

【0058】

表 4 は、特定の温度および圧力での HF および CF₃CHFC₃ に対する実験での共沸組成および算出共沸組成をまとめたものである。

【0059】

10

20

【表4】

表4

温度 °C	圧力 psia	モル% HF	モル% CF ₃ CHFCH ₃
-40	2.7	59.3	40.7
-30	4.6	57.0	42.9
-20	7.6	54.9	45.1
-10	11.9	52.9	47.1
0	18.1	50.9	49.1
10	26.6	49.0	51.0
20	38.0	47.2	52.8
26.77	47.7	46.0	54.0
30	52.9	45.5	54.5
40	72.1	43.9	56.1
50	96.4	42.4	57.6
60	127.0	41.2	58.8
69.35	162.4	40.1	59.9
70	165.1	40.1	59.9
80	212.3	39.2	60.8
90	271.0	38.6	61.4
100	345.2	37.8	62.2

10

20

【0060】

実施例5

実施例5は、HFC-254ebおよびHFの混合物に対する露点および泡立ち点での蒸気圧を実証する。

【0061】

30

本明細書に開示の組成物に対する露点および泡立ち点での蒸気圧を、実測および算出した熱力学的特性から算出した。近共沸物範囲は、露点および沸点圧の差異が3%以下（沸点圧基準で）であるHFC-254ebの最低および最高濃度（モルパーセント、mol%）によって示されている。結果が表5にまとめられている。

【0062】

【表5】

表5

温度、 °C	共沸物組成物、 mol% HFC-254eb	近共沸物組成物、 mol% HFC-254eb	
		最低	最高
-40	40.7	35.2	55.0
20	52.8	42.6	72.0
70	59.9	47.3	78.4
100	62.2	49.4	76.7

40

【0063】

実施例6

圧力スイング蒸留による254ebのフッ化水素からの分離

50

圧力スイング蒸留への供給物はHFおよび254ebの50/50モル混合物であると想定される。表4を参照すると、50/50mol%供給混合物は、高圧では共沸物の富HF側にあり、1~2atmでは共沸組成物にきわめて近いことが分かる。従って、50/50供給物が高圧塔に供給され、HFが塔の塔底から回収される。第1の塔からの留出物は、塔圧力で共沸組成物に近い組成を有し、大気圧よりもわずかに高い圧力で操作される第2の蒸留塔に供給される。純粋な254ebが第2の塔の塔底から回収され、塔圧力で共沸組成物に近い組成を有する対応する留出物流が先ず高圧に加圧され、次いで、第1の塔に再利用される。

【0064】

図2を参照すると、10001b/hrの50/50mol%HF/254eb混合物が高圧下(200)で第2の塔(320)からの留出物と組み合わされて、15の理論段数を備えると共に264.7psia(250psig)の塔頂圧で操作される第1の蒸留塔(220)への全体的な供給物(210)が形成される。流れ210は塔220の塔頂から3番目の理論段に供給される。210の組成は250psigではHF/254eb共沸物の富HF側であるため、第1の缶出生成物は、254ebが無視可能な量である組成で200中の基本的にはすべてのHFを含有して、230を介して220の塔底から除去されることが可能である。塔220からの留出物240は250psigでHF/254eb共沸物の組成に近い組成を有する。この第1の留出物は、熱交換器250によって冷却され、および、バルブ260で減圧されて、第2の蒸留塔280の塔頂から3番目の理論段数に供給される270が形成される。塔280は、15の理論段数を備えていると共に19.7psia(5psig)の塔頂圧で操作される。この圧力では、270の組成は、HF/254eb共沸物の富254eb側にあり、従って、第2の缶出生成物は、HFが無視可能な量である組成で200中の基本的にはすべての254ebを含有して、290を介して280から除去されることが可能である。第2の留出物は、5psigでHF/254eb共沸物の組成に近い組成で、300を介して280から除去される。300は、ポンプ310で加圧されて320を形成し、これが新たな供給物200と組み合わされて方法が完結される。種々の流れの組成が表6に示されている。

【0065】

【表6】

表6

成分または可変項	200 モル%	210 モル%	230 モル%	240 モル%	290 モル%	300 モル%
HF	0.5	47.7	100	41.4	1 ppmV	47.1
254eb	0.5	52.3	1 ppmV	58.6	100	52.9
T (°C)	25.0	8.6	124.6	89.0	7.6	2.1
P (psia)	284.7	284.7	264.8	264.7	19.9	19.7

【0066】

上記の概要または実施例に記載されている行為のすべてが必要とされるわけではなく、特定の行為の一部分が必要とされない場合があり、および、上記のものに追加して1つまたは複数のさらなる行為が実施されてもよいことに注意すべきである。さらに、行為が列挙されている順番は必ずしもこれらの行為が実施された順番ではない。

【0067】

前述の明細書においては、コンセプトが特定の実施形態への言及で説明されている。しかしながら、当業者は、以下の特許請求の範囲に規定されている本発明の範囲から逸脱せずに種々の改変および変更をなすことが可能であることを認識している。従って、明細書および図は、限定的であるというよりも例示的であると見なされるべきであり、すべてのこのような改変が、発明の範囲内に包含されていることが意図されている。

10

20

30

40

50

【0068】

有益性、他の利点、および、問題に対する解法が、特定の実施形態に関する上記に記載されている。しかしながら、有益性、利点、問題に対する解法、および、有益性、利点または解法のいずれかをもたらすか明白とし得る任意の特徴が、特許請求の範囲のいずれかまたはすべての重要な、必須の、または、本質的な特徴であると解釈されるべきではない。

明確性のために、本明細書においては、一定の特徴が個別の実施形態の文脈に記載されているが、これらは、単一の実施形態において組み合わされて提供されてもよいことが認識されるべきである。反対に、簡潔さのために、単一の実施形態の文脈に記載されている種々の特徴はまた、個別で、または、任意サブコンビネーションで提供されてもよい。さらに、範囲で規定されている値に対する言及は、その範囲内における値の各々およびすべてを含む。

【0069】

以上、本発明を要約すると下記のとおりである。

1. 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンを 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素を含む混合物から分離する方法であって、前記 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素混合物を蒸留ステップに供する工程、前記 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸もしくは近共沸組成物を含む塔留出組成物ならびにフッ化水素を本質的に含有しない 1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンの缶出組成物を形成する工程を含む方法。

2. 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンを 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の混合物から分離する工程をさらに含む、上記 1 に記載の方法。

3. 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンを 1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンから分離する方法であって、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンおよびフッ化水素を含む混合物を形成する工程；ならびに、前記 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン 1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパン / フッ化水素混合物を蒸留ステップに供する工程、前記 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸もしくは近共沸組成物を含む塔留出組成物を形成する工程を含む方法。

4. 前記蒸留ステップが、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンを含む塔缶出組成物をさらに形成する、上記 3 に記載の方法。

5. 前記塔缶出組成物が、フッ化水素を本質的に含有しない 1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンを含む、上記 4 に記載の方法。

6. 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンを 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素を含む混合物から分離する方法であって：

a) 前記混合物を、(i) フッ化水素もしくは (ii) 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンのいずれかで富化された組成物が第 1 の留出組成物として除去され、第 1 の缶出組成物が前記成分 (i) もしくは (ii) のもう一方で富化される第 1 の蒸留ステップに供する工程；および

b) 前記第 1 の留出組成物を、(a) において第 1 の缶出組成物として富化された前記成分が第 2 の留出物において除去され、第 2 の缶出組成物が、前記第 1 の留出組成物において富化されたものと同一の成分で富化される、前記第 1 の蒸留ステップとは異なる圧力で実施される第 2 の蒸留ステップに供する工程を含む方法。

7. 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素を含む共沸もしくは近共沸組成物。

8. 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパンおよび有効量のフッ化水素を含む、上記 7 に記載の共沸もしくは近共沸組成物。

9. 約 40.7 モルパーセント～約 62.2 モルパーセントの 1, 1, 1, 2 - テトラフ

10

20

30

40

50

ルオロプロパン、およびフッ化水素を含む、上記 7 に記載の共沸もしくは近共沸組成物。
 10. 約 40.7 モルパーセント～約 62.2 モルパーセントの 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、およびフッ化水素を含み、前記蒸気圧が、約 -40 ～約 100 の温度で約 2.6 psia ～約 345 psia である、上記 7 に記載の共沸もしくは近共沸組成物。

11. 前記組成物が約 40.7 モルパーセント～約 62.2 モルパーセントの 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、およびフッ化水素から基本的に構成され、前記蒸気圧が、約 -40 ～約 100 の温度で約 2.6 psia ～約 345 psia である、上記 7 に記載の共沸もしくは近共沸組成物。

12. 約 35.2 モルパーセント～約 78.4 モルパーセントの 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、およびフッ化水素を含み、前記蒸気圧が、約 -40 ～約 100 の温度で約 2.6 psia ～約 345.2 psia である、上記 7 に記載の共沸もしくは近共沸組成物。

13. 前記組成物が約 35.2 モルパーセント～約 78.4 モルパーセントの 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン、およびフッ化水素から基本的に構成され、前記蒸気圧が、約 -40 ～約 100 の温度で約 2.6 psia ～約 345.2 psia ある、上記 7 に記載の共沸もしくは近共沸組成物。

14. 前記組成物が、沸点圧を基準とした露点圧と沸点圧との差が 3 % 以下であることにより特徴付けられる、上記 7 に記載の共沸もしくは近共沸組成物。

【図 1】

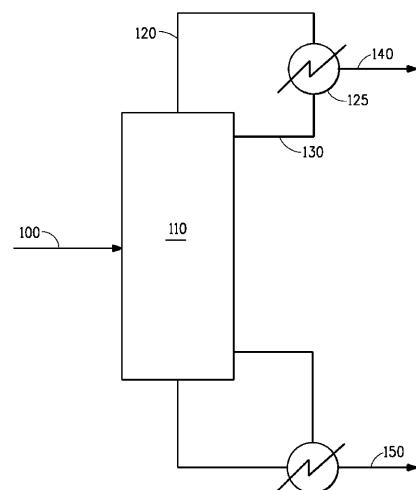


FIG. 1

【図 2】

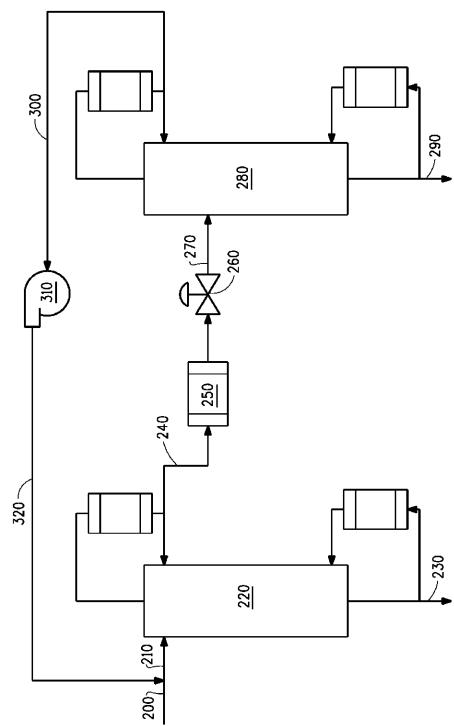


FIG. 2

フロントページの続き

(72)発明者 ジェフリー・ピー・ナップ

アメリカ合衆国デラウェア州 19808. ウィルミントン. グラッケンズレーン 910

審査官 増山 慎也

(56)参考文献 特表 2001-524461 (JP, A)

国際公開第 2009/105517 (WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 07 C 17/383

C 07 C 19/08

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)