

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-513816

(P2009-513816A)

(43) 公表日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09K	5/02	(2006.01)	C09K	5/02
B01D	3/36	(2006.01)	B01D	3/36
B01D	3/14	(2006.01)	B01D	3/14
				A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2008-539016 (P2008-539016)
 (86) (22) 出願日 平成18年11月1日 (2006.11.1)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年7月1日 (2008.7.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/042770
 (87) 国際公開番号 W02007/053735
 (87) 国際公開日 平成19年5月10日 (2007.5.10)
 (31) 優先権主張番号 60/732,088
 (32) 優先日 平成17年11月1日 (2005.11.1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

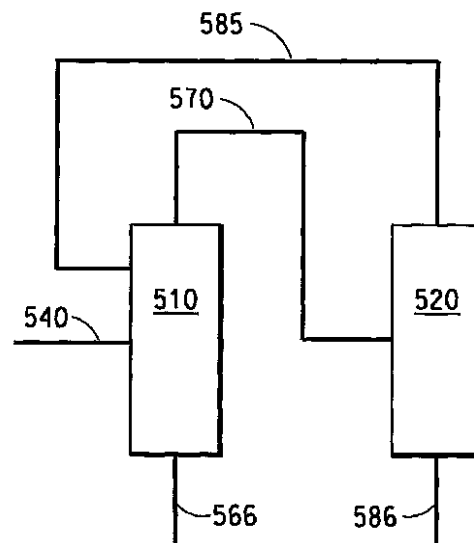
(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリデカフルオロ-3-ヘプテンとフッ化水素を含む共沸組成物およびその使用

(57) 【要約】

1, 1, 1, 2, 2, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7 - トリデカフルオロ - 3 - ヘプテン (HFC - 162 - 13mczy、 $CF_3CF_2CH=CF CF_2CF_2CF_3$) と 1, 1, 1, 2, 2, 3, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7 - トリデカフルオロ - 3 - ヘプテン (HFC - 162 - 13mcyz、 $CF_3CF_2CF=CHCF_2CF_2CF_3$) 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および 1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7 - テトラデカフルオロヘプタンとフッ化水素 (HF) とを含む共沸組成物または近共沸組成物が本明細書において開示されている。これらの組成物は、HFC - 162 - 13mcyz、HFC - 162 - 13mczy および HFC - 63 - 14mee を生成し精製するプロセスにおいて有用である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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。

【請求項 2】

Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 と有効量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近共沸組成物。

【請求項 3】

約 0 . 8 モル % ~ 約 9 . 1 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 と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近共沸組成物。

10

【請求項 4】

約 0 . 8 モル % ~ 約 9 . 1 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 と約 9 9 . 2 モル % ~ 約 9 0 . 1 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近共沸組成物。

【請求項 5】

約 0 . 8 モル % ~ 約 9 . 1 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 と約 9 9 . 2 モル % ~ 約 9 0 . 1 モル % のフッ化水素とを含み、蒸気圧が約 - 2 0 ~ 約 1 0 8 の温度で約 2 . 9 p s i (2 0 . 0 k P a) ~ 約 2 2 5 p s i (1 5 5 1 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近共沸組成物。

【請求項 6】

20

前記組成物が約 0 . 8 モル % ~ 約 9 . 1 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 および約 9 9 . 2 モル % ~ 約 9 0 . 1 モル % のフッ化水素から本質的になり、蒸気圧が約 - 2 0 ~ 約 1 0 8 の温度で約 2 . 9 p s i (2 0 . 0 k P a) ~ 約 2 2 5 p s i (1 5 5 1 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近共沸組成物。

【請求項 7】

約 1 . 3 モル % ~ 約 9 . 7 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 と約 9 8 . 7 モル % ~ 約 9 0 . 3 モル % のフッ化水素とを含み、蒸気圧が約 - 2 0 ~ 約 1 0 8 の温度で約 2 . 9 p s i (2 0 . 0 k P a) ~ 約 2 2 5 p s i (1 5 5 1 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。

【請求項 8】

30

前記組成物が約 1 . 3 モル % ~ 約 9 . 7 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 および約 9 8 . 7 モル % ~ 約 9 0 . 3 モル % のフッ化水素から本質的になり、蒸気圧が約 - 2 0 ~ 約 1 0 8 の温度で約 2 . 9 p s i (2 0 . 0 k P a) ~ 約 2 2 5 p s i (1 5 5 1 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。

【請求項 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請求項 1 に記載の共沸組成物または近共沸組成物。

【請求項 10】

40

H F C - 6 3 - 1 4 m c e e から Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 を分離する方法であって、
(a) Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 、 H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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 - 6 3 - 1 4 m c e e を含有しないフッ化水素および Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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ことを特徴とする方法。

【請求項 11】

前記蒸留工程が H F C - 6 3 - 1 4 m c e e を含む塔底物組成物を更に形成することを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

50

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-63-14mceeを含むことを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項13】

Z-HFC-162-13、HFC-63-14mcee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10に記載の方法。

【請求項14】

Z-HFC-162-13、HFC-63-14mceeおよびフッ化水素の前記混合物が過剰のZ-HFC-162-13を含むことを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項15】

Z-HFC-162-13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Z-HFC-162-13を分離する方法であって、

a) (i) フッ化水素または(ii) Z-HFC-162-13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)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16】

前記第1の塔底物組成物が本質的にフッ化水素を含有しないZ-HFC-162-13を含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記第2の塔底物組成物が本質的にZ-HFC-162-13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15に記載の方法。

【請求項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請求項15に記載の方法。

【請求項19】

前記混合物が有効量のフッ化水素と組み合わせたZ-HFC-162-13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0.8モル%~約9.1モル%のZ-HFC-162-13を含有することを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項20】

Z-HFC-162-13、HFC-63-14mceeおよびフッ化水素の混合物からZ-HFC-162-13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、Z-HFC-162-13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-63-14mcee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) Z-HFC-162-13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の留出組成物中に除去し、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21】

Z-HFC-162-13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-63-14mceeをフィードして、Z-HFC-162-13、未反応HFC-63-14mcee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、Z-HFC-162-13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-63-14mce e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(ii) Z-HFC-162-13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の留出組成物中に除去し、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を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21に記載の方法。

【請求項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を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21に記載の方法。

【請求項24】

本質的にHFC-63-14mce eおよびフッ化水素を含有しないZ-HFC-162-13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を回収する工程を更に含むことを特徴とする請求項21に記載の方法。

【請求項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を前記第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21に記載の方法。

【請求項26】

HFC-63-14mce e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-63-14mce eを分離する方法であって、

a) (i) フッ化水素または(ii) HFC-63-14mce e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)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27】

前記第1の塔底物組成物が本質的にフッ化水素を含有しないHFC-63-14mce eを含むことを特徴とする請求項26に記載の方法。

【請求項28】

前記第2の塔底物組成物が本質的にHFC-63-14mce e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26に記載の方法。

【請求項29】

前記第2の蒸留工程が前記第1の蒸留工程の圧力より高い圧力で行われることを特徴とする請求項26に記載の方法。

【請求項30】

HFC-63-14mce e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。

【請求項31】

HFC-63-14mce eと有効量のフッ化水素とを含むことを特徴とする請求項3

10

20

30

40

50

0 に記載の共沸組成物または近共沸組成物。

【請求項 3 2】

0 モル % 超 ~ 約 5 . 7 モル % の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e とフッ化水素とを含むことを特徴とする請求項 3 0 に記載の共沸組成物または近共沸組成物。

【請求項 3 3】

0 モル % 超 ~ 約 5 . 7 モル % の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e と 1 0 0 モル % 未満 ~ 約 9 4 . 3 モル % のフッ化水素とを含むことを特徴とする請求項 3 0 に記載の共沸組成物または近共沸組成物。

【請求項 3 4】

0 モル % 超 ~ 約 5 . 7 モル % の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e と 1 0 0 モル % 未満 ~ 約 9 4 . 3 モル % のフッ化水素とを含み、蒸気圧が約 1 3 . 5 ~ 約 1 2 0 の温度で約 1 1 . 9 p s i (8 2 . 0 k P a) ~ 約 2 6 4 p s i (1 8 2 0 k P a) であることを特徴とする請求項 3 0 に記載の共沸組成物または近共沸組成物。

10

【請求項 3 5】

前記組成物が 0 モル % 超 ~ 約 5 . 7 モル % の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e および 1 0 0 モル % 未満 ~ 約 9 4 . 3 モル % のフッ化水素から本質的になり、蒸気圧が約 1 3 . 5 ~ 約 1 2 0 の温度で約 1 1 . 9 p s i (8 2 . 0 k P a) ~ 約 2 6 4 p s i (1 8 2 0 k P a) であることを特徴とする請求項 3 0 に記載の共沸組成物または近共沸組成物。

【請求項 3 6】

0 モル % 超 ~ 約 5 . 3 モル % の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e と 1 0 0 モル % 未満 ~ 約 9 4 . 7 モル % のフッ化水素とを含み、蒸気圧が約 1 3 . 5 ~ 約 1 2 0 の温度で約 1 1 . 9 p s i (8 2 . 0 k P a) ~ 約 2 6 4 p s i (1 8 2 0 k P a) であることを特徴とする請求項 3 0 に記載の共沸組成物。

20

【請求項 3 7】

前記組成物が 0 モル % 超 ~ 約 5 . 3 モル % の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e および約 1 0 0 モル % 未満 ~ 約 9 4 . 7 モル % のフッ化水素から本質的になり、蒸気圧が約 1 3 . 5 ~ 約 1 2 0 の温度で約 1 1 . 9 p s i (8 2 . 0 k P a) ~ 約 2 6 4 p s i (1 8 2 0 k P a) であることを特徴とする請求項 3 0 に記載の共沸組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0 0 0 1】

トリデカフルオロ - 3 - ヘブテ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、トリデカフルオロ - 3 - ヘブテンを生成するプロセスおよび精製するプロセスにおいて有用である。

【背景技術】

【0 0 0 2】

クロロフルオロカーボン (C F C) 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。C F C の代わりに用いられるフルオロカーボン (H F C) 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。

40

【0 0 0 3】

【特許文献 1】米国特許第 5 , 2 6 8 , 1 2 2 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5 , 1 7 1 , 9 0 2 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 4 , 9 7 8 , 6 4 9 号明細書

【非特許文献 1】ショッテ (W . S c h o t t e) 、 I n d . E n g . C h e m . P r o c e s s D e s . D e v . (1 9 8 0 年) 、 1 9 、 4 3 2 ~ 4 3 9 頁

【非特許文献 2】「プロセス設計における相平衡 (P h a s e E q u i l i b r i u m

50

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 (Poling) 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、スタンリー M・ワラス (Stanley M. Walas) 著、165~244頁

10

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

1つの態様は、1, 1, 1, 2, 2, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7 - トリデカフルオロ - 3 - ヘプテン ($\text{HFC} - 162 - 13\text{mczy}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) と 1, 1, 1, 2, 2, 3, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7 - トリデカフルオロ - 3 - ヘプテン ($\text{HFC} - 162 - 13\text{mcyz}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) 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。

【0005】

20

更なる態様は、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7 - テトラデカフルオロヘプタン ($\text{HFC} - 63 - 14\text{mcee}$) から Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ を分離する方法であって、(a) Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ 、 $\text{HFC} - 63 - 14\text{mcee}$ 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 $\text{HFC} - 63 - 14\text{mcee}$ を含有しないフッ化水素および Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ 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。

【0006】

更なる態様は、Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ 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 Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ を分離する方法であって、a) (i) フッ化水素または (ii) Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ 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) 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、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に関する。

30

【0007】

更なる態様は、Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ 、 $\text{HFC} - 63 - 14\text{mcee}$ およびフッ化水素の混合物から Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ 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、Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ 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 $\text{HFC} - 63 - 14\text{mcee}$ 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) Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ 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の留出組成物中に除去し、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。

40

【0008】

更なる態様は、Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ を生成する方法であって、a) 脱フッ化水素

50

のための反応域にHFC-63-14mcееをフィードして、Z-HFC-162-13、未反応HFC-63-14mcее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、Z-HFC-162-13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-63-14mcее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(ii)Z-HFC-162-13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の留出組成物中に除去し、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。

10

【0009】

更なる態様は、HFC-63-14mcее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-63-14mcееを分離する方法であって、a)(i)フッ化水素または(ii)HFC-63-14mcее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)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。

20

【0010】

更なる態様は、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-テトラデカフルオロペンタン(HFC-63-14mcее)とフッ化水素とを含む共沸組成物または近共沸組成物に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

1つの態様は、1, 1, 1, 2, 2, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロ-3-ヘプテン(HFC-162-13mczy、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)および1, 1, 1, 2, 2, 3, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロ-3-ヘプテン(HFC-162-13mcyz、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)を含有する組成物に関する。HFC-162-13mczyおよびHFC-162-13mcyzは、それぞれ2つの構造異性体の1つ、EまたはZとして存在することが可能である。本明細書で用いられるZ-HFC-162-13mczyは、異性体E-HFC-162-13mczyとZ-HFC-162-13mczyの混合物を意味する。ここで主たる異性体はZ-HFC-162-13mczyである。本明細書で用いられるZ-HFC-162-13mcyzは、異性体E-HFC-162-13mcyzとZ-HFC-162-13mcyzの混合物を意味する。ここで主たる異性体はZ-HFC-162-13mcyzである。本明細書で用いられる「Z-HFC-162-13」は、HFC-162-13mcyzとHFC-162-13mczyの混合物を意味する。ここで、両方の化合物は主としてZ異性体として存在する。Z-HFC-162-13mczyとZ-HFC-162-13mcyzのこうした混合物は、米国特許公報(特許文献1)に記載された方法などの当該技術分野で周知の方法によって調製してもよい。この特許は本明細書に引用して援用する。

30

40

【0012】

本明細書で用いられる主たる異性体は、50モル%を上回る、好ましくは60モル%を上回る、より好ましくは70モル%を上回る、なおより好ましくは80モル%を上回る、最も好ましくは90モル%を上回る濃度で組成物中に存在する当該異性体を意味することを意図している。

【0013】

無水フッ化水素(HF)も本明細書で開示された組成物中に含まれ、市販されている。

50

【 0 0 1 4 】

更なる態様は、米国特許公報（特許文献 2）に記載された方法などの当該技術分野で周知の方法によって調製してもよい 1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7 - テトラデカフルオロヘプタン（ $\text{HFC} - 63 - 14 \text{ m c e e}$ 、 $\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{CHFCHFCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_3$ ）を含有する組成物に関する。この特許は本明細書に引用して援用する。

【 0 0 1 5 】

Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ および HF への $\text{HFC} - 63 - 14 \text{ m c e e}$ 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 Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ の分離を考慮して、ヒドロフルオロオレフィン Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ 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。更に、ヒドロフルオロカーボン $\text{HFC} - 63 - 14 \text{ m c e e}$ が HF と共沸混合物を形成することが発見された。

10

【 0 0 1 6 】

1 つの態様は、共沸組成物を形成するために Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ 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、Z - $\text{HFC} - 162 - 13$ 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。

【 0 0 1 7 】

更なる態様は、共沸組成物を形成するために $\text{HFC} - 63 - 14 \text{ m c e e}$ 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、 $\text{HFC} - 63 - 14 \text{ m c e e}$ 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。当該技術上理解されるように、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、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。

20

【 0 0 1 8 】

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。

30

【 0 0 1 9 】

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。

【 0 0 2 0 】

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。

40

【 0 0 2 1 】

50

フッ化水素と Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 9 0 . 3 モル % ~ 約 9 8 . 7 モル % の H F と約 9 . 7 モル % ~ 約 1 . 3 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 とを含む組成物 (約 - 2 0 ~ 約 1 0 8 の間の温度および約 2 . 9 p s i (2 0 . 0 k P a) ~ 約 2 2 5 p s i (1 5 5 1 k P a) の間の圧力で共沸沸騰を形成する) を含む。

【 0 0 2 2 】

更に、H F と Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の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 - 1 0 ~ 約 9 0 の範囲の温度および約 4 . 6 p s i (3 1 . 7 k P a) ~ 約 1 4 3 p s i (9 8 6 k P a) の圧力で約 0 . 8 モル % ~ 約 9 . 1 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 と約 9 9 . 2 モル % ~ 約 9 0 . 1 モル % の H F とを含む。

10

【 0 0 2 3 】

フッ化水素と H F C - 6 3 - 1 4 m c e e の共沸組み合わせを含む組成物も形成してよい。これらは、約 9 4 . 7 % ~ 1 0 0 モル % 未満の H F と約 5 . 3 モル % ~ 0 モル % 超の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e とを含む組成物 (約 1 3 . 5 ~ 約 1 2 0 の間の温度および約 1 1 . 9 p s i (8 2 . 0 k P a) ~ 約 2 6 4 p s i (1 8 2 0 k P a) の間の圧力で共沸沸騰を形成する) を含む。

【 0 0 2 4 】

更に、H F および H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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 3 0 ~ 約 1 2 0 の範囲の温度および約 2 1 . 5 p s i (1 4 8 k P a) ~ 約 2 6 4 p s i (1 8 2 0 k P a) の圧力で約 0 . 7 モル % ~ 約 5 . 7 モル % の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e と約 9 9 . 3 モル % ~ 約 9 4 . 3 モル % の H F とを含む。

20

【 0 0 2 5 】

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。

【 0 0 2 6 】

フッ化水素と Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 9 0 . 3 モル % ~ 約 9 8 . 7 モル % の H F および約 9 . 7 モル % ~ 約 1 . 3 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 から本質的になる組成物 (約 - 2 0 ~ 約 1 0 8 の間の温度および約 2 . 9 p s i (2 0 . 0 k P a) ~ 約 2 2 5 p s i (1 5 5 1 k P a) の間の圧力で共沸沸騰を形成する) を含む。

30

【 0 0 2 7 】

約 - 1 0 ~ 約 9 0 の範囲の温度および約 4 . 6 p s i (3 1 . 7 k P a) ~ 約 1 4 3 p s i (9 6 8 k P a) の圧力で約 0 . 8 モル % ~ 約 9 . 1 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 および約 9 9 . 2 モル % ~ 約 9 0 . 9 モル % の H F から本質的になる近共沸組成物も形成してよい。

【 0 0 2 8 】

フッ化水素と H F C - 6 3 - 1 4 m c e e の共沸組み合わせを含む組成物も形成してよい。これらは、約 9 4 . 7 % ~ 1 0 0 モル % 未満の H F と約 5 . 3 モル % ~ 0 モル % 超の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e とを含む組成物 (約 1 3 . 5 ~ 約 1 2 0 の間の温度および約 1 1 . 9 p s i (8 2 . 0 k P a) ~ 約 2 6 4 p s i (1 8 2 0 k P a) の間の圧力で共沸沸騰を形成する) を含む。

40

【 0 0 2 9 】

更に、H F および H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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 3 0 ~ 約 1 2 0 の範囲の温度および約 2 1 . 5 p s i (1 4 8 k P a) ~ 約 2 6 4 p s i (1 8 2 0 k P a) の圧力で約 0 . 7 モル % ~ 約 5 . 7 モル % の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e と約 9 9 . 3 モル % ~ 約 9 4 . 3 モル % の H F とを含む。

【 0 0 3 0 】

50

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。これらの追加の成分は共沸組成物の個々の成分を含み、こうした成分は共沸組成物として存在する量を超える過剰分として存在する。例えば、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 と H F の共沸混合物は、過剰の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 を有する組成物において存在してもよい。それは、共沸組成物が存在し、追加の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 も存在することを意味する。更に、H F C - 6 3 - 1 4 m c e e と H F の共沸混合物は、過剰の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e を有する組成物において存在してもよい。それは、共沸組成物が存在し、追加の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e も存在することを意味する。

【 0 0 3 1 】

フッ化水素と Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 9 0 . 3 モル % ~ 約 9 8 . 7 モル % の H F および約 9 . 7 モル % ~ 約 1 . 3 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 から本質的になる組成物 (約 - 2 0 ~ 約 1 0 8 の間の温度および約 2 . 9 p s i (2 0 . 0 k P a) ~ 約 2 2 5 p s i (1 5 5 1 k P a) の間の圧力で共沸沸騰を形成する) を含む。

【 0 0 3 2 】

約 - 1 0 ~ 約 9 0 の範囲の温度および約 4 . 6 p s i (3 1 . 7 k P a) ~ 約 1 4 3 p s i (9 6 8 k P a) の圧力で約 0 . 8 モル % ~ 約 9 . 1 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 および約 9 9 . 2 モル % ~ 約 9 0 . 9 モル % の H F から本質的になる近共沸組成物も形成してよい。

【 0 0 3 3 】

大気圧で、フッ化水素酸および Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の沸点は、それぞれ約 1 9 . 5 および 2 9 である。H F および Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の 1 6 . 3 p s i (1 1 2 k P a) および 1 9 . 9 での比揮発度は、9 6 . 7 モル % の H F および 3 . 3 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 に接近するにつれてほぼ 1 . 0 であることが見出された。8 2 . 2 p s i (5 6 7 k P a) および 6 9 . 6 での比揮発度は、9 3 . 1 モル % の H F および 6 . 9 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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。

【 0 0 3 4 】

H F と Z - H F C - 1 2 6 - 1 3 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。

【 0 0 3 5 】

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 (N R T L) 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。N R T L 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。

【 0 0 3 6 】

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、H F と Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の混合物が理想的な方式で挙動するか否かを N R T L 反応式が十分に予測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測することが可能であることが考えられる。従って、比揮発度は、3 . 3 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 に 1 9 . 9 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 H F から Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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

10

20

30

40

50

ステムを定義する。

【0037】

Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 と H F 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。Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 および約 9 0 . 3 モル % の H F (および 9 . 7 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3) ~ 約 9 8 . 7 モル % の H F (および 1 . 3 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3) の範囲の H F から本質的になる共沸組成物は、(- 2 0 の温度で) 2 . 9 p s i (2 0 . 0 k P a) ~ (1 0 0 の温度で) 2 2 5 p s i (1 5 5 1 k P a) の間で形成してもよい。約 9 6 . 7 モル % の H F および約 3 . 3 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 から本質的になる H F と Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の共沸混合物は、1 9 . 9 および 1 6 . 3 p s i (1 1 2 k P a) で見出された。約 9 3 . 1 モル % の H F および約 6 . 9 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 から本質的になる H F と Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の共沸混合物も 6 9 . 6 および 8 2 . 2 p s i (5 6 7 k P a) 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共沸組成を計算してもよい。約 9 8 . 7 モル % の H F および約 1 . 3 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の共沸組成物を - 2 0 および 2 . 9 p s i (2 0 . 0 k P a) で形成することが可能であり、約 9 0 . 3 モル % の H F および約 9 . 7 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の共沸組成物を 1 0 8 および 2 2 5 p s i (1 5 5 1 k P a) 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 9 0 . 3 モル % ~ 約 9 8 . 7 モル % の H F および約 9 . 7 モル % ~ 約 1 . 3 モル % の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 から本質的になる共沸組成物を提供する。前記組成物は、2 . 9 p s i (2 0 . 0 k P a) で約 - 2 0 ~ 2 2 5 p s i (1 5 5 1 k P a) で約 1 0 8 の沸点を有する。

10

20

【0038】

0 モル % 超 ~ 約 5 . 7 モル % の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e および 1 0 0 モル % 未満 ~ 約 9 4 . 3 モル % の H F から本質的になる共沸組成物または近共沸組成物を約 1 3 . 5 ~ 約 1 2 0 の範囲の温度で約 1 1 . 9 p s i (8 2 . 0 k P a) ~ 約 2 6 4 p s i (1 8 2 0 k P a) の間で形成してもよいことも見出された。

【0039】

フッ化水素と H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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 9 4 . 7 モル % ~ 1 0 0 モル % 未満の H F および約 5 . 3 モル % ~ 0 モル % 超の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e から本質的になる組成物 (約 1 3 . 5 ~ 約 1 2 0 の間の温度および約 1 1 . 9 p s i (2 0 . 7 k P a) ~ 約 2 6 4 p s i (1 8 2 0 k P a) の間の圧力で共沸沸騰を形成する) を含む。

30

【0040】

約 1 3 . 5 ~ 約 1 2 0 の間の温度および約 1 1 . 9 p s i (2 0 . 7 k P a) ~ 約 2 6 4 p s i (1 8 2 0 k P a) の間の圧力で約 9 4 . 7 モル % ~ 1 0 0 モル % 未満の H F および約 5 . 3 モル % ~ 0 モル % 超の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e から本質的になる近共沸組成物 (約 1 3 . 5 ~ 約 1 2 0 の間の温度および約 1 1 . 9 p s i (2 0 . 7 k P a) ~ 約 2 6 4 p s i (1 8 2 0 k P a) の間の圧力で共沸沸騰を形成する) も形成してよい。

【0041】

大気圧で、フッ化水素酸および H F C - 6 3 - 1 4 m c e e の沸点は、それぞれ約 1 9 . 5 および 9 4 . 7 である。H F および H F C - 6 3 - 1 4 m c e e の 2 2 p s i (1 5 2 k P a) および 3 0 . 8 での比揮発度は、9 8 . 5 モル % の H F および 1 . 5 モル % の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e に接近するにつれてほぼ 1 . 0 であることが見出された。9 9 . 6 p s i (6 8 7 k P a) および 8 0 . 2 での比揮発度は、9 6 . 3 モル % の H F および 3 . 7 モル % の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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。

40

【0042】

H F と H F C - 6 3 - 1 4 m c e e の比揮発度を決定するために「P t x 法」も用いて

50

よい。次に、これらの測定を、液相非理想度を表すために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した。この場合、非ランダム2液(NRTL)反応式も用いた。

【0043】

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-63-14mceeの混合物が理想的な方式で挙動するか否かをNRTL反応式が十分に予測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測することが可能であることが考えられる。比揮発度が、1.5モル%のZ-HFC-162-13に30.8で接近するにつれてほぼ1.0になることが見出された。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Z-HFC-162-13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。

10

【0044】

HFC-63-14mcee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-63-14mceeおよび約94.7モル%のHF(および5.3モル%のHFC-63-14mcee)~100モル%未満のHF(および0モル%超のHFC-63-14mcee)の範囲のHFから本質的になる共沸組成物は、(13.5の温度で)11.9psi(82.0kPa)~(120の温度で)約264psi(1820kPa)の間で形成してもよい。約98.5モル%のHFおよび約1.5モル%のHFC-63-14mceeから本質的になるHFとHFC-63-14mceeの共沸混合物は、30.8および22psi(153kPa)で見出された。約96.3モル%のHFおよび約3.7モル%のHFC-63-14mceeから本質的になるHFとHFC-63-14mceeの共沸混合物も80.2および99.6psi(687kPa)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。ほぼ100モル%のHFおよび約0.003モル%のHFC-63-14mceeの共沸組成物を13.5および11.9psi(82.0kPa)で形成することが可能であり、約96.3モル%のHFおよび約3.7モル%のHFC-63-14mceeの共沸組成物を80.2および99.6psi(687kPa)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94.7モル%~100モル%未満のHFおよび約5.3モル%~0モル%超のHFC-63-14mceeから本質的になる共沸組成物を提供する。前記組成物は、11.9psi(82.0kPa)で約13.5~264psi(1820kPa)で約120の沸点を有する。

20

30

【0045】

0モル%超~約5.3モル%のHFC-63-14mceeおよび100モル%未満~約94.7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13.5~約120の範囲の温度で約11.9psi(82.0kPa)~約264psi(1820kPa)の間で形成してもよいことも見出された。

【0046】

HF/Z-HFC-162-13の共沸組成物または近共沸組成物およびHF/HFC-63-14mceeの共沸組成物または近共沸組成物は、Z-HFC-162-13を生成するプロセスにおいて、Z-HFC-162-13を精製するプロセスにおいて、およびHFC-63-14mceeを精製するプロセスにおいて有用である。実際、HF/Z-HFC-162-13の共沸組成物または近共沸組成物は、Z-HFC-162-13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。そしてHF/HFC-63-14mceeの共沸組成物または近共沸組成物は、HFC-63-14mcee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。

40

【0047】

共沸蒸留は、気相脱フッ化水素によるZ-HFC-162-13の生産のための出発材料であるHFC-63-14mceeからZ-HFC-162-13を分離するために行

50

ってもよい。その後、二塔共沸蒸留は、所望の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 生成物から共生
産 H F を分離するために行ってもよい。そして、別の二塔共沸蒸留は、H F C - 6 3 - 1
4 m c e e から H F を分離するために行ってもよい。H F 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し得る。従って、こうした生成混合
物からの H F を利用するプロセスが必要とされ続けている。

【 0 0 4 8 】

H F 含有組成物に Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 を添加すること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、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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。

10

【 0 0 4 9 】

Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 は、米国特許公報（特許文献 1）に記載されたプロセスなど
の当該技術分野で周知のプロセスによる H F C - 6 3 - 1 4 m c e e の気相脱フッ化水素
によって調製してもよい。この特許は本明細書に引用して援用する。

【 0 0 5 0 】

更なる態様は、H F C - 6 3 - 1 4 m c e e から Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 を分離する
方法であって、（ a ） Z - H F C - 1 6 2 - 1 3、H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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 - 6 3 - 1 4 m c e e を含有
しない H F および Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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を提供する。

20

【 0 0 5 1 】

本明細書に記載された「本質的に H F C - 6 3 - 1 4 m c e e を含有しない」は、組成
物が約 1 0 0 p p m（モル基準）未満、好ましくは約 1 0 p p m 未満、最も好ましくは約
1 p p m 未満の H F C - 6 3 - 1 4 m c e e を含有することを意味する。

【 0 0 5 2 】

この共沸蒸留は、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 および H F 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 H F C - 6 3
- 1 4 m c e e の沸点より低い温度で沸騰する。

【 0 0 5 3 】

前述したように、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3、H F C - 6 3 - 1 4 m c e e および H F
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、H F
C - 6 3 - 1 4 m c e e の脱フッ化水素によって生成する反応混合物から Z - H F C - 1
6 2 - 1 3 を分離するために特に有用である。H F は、この脱フッ化水素反応において生
成する共生産物である。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 H F
C - 6 3 - 1 4 m c e e を除去してもよい。Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 は、Z - H F C -
1 6 2 - 1 3 と H F 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。H F C - 6 3 - 1 4 m c e e は、塔底物組成物として塔の底から
取り出され、少量の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 も含有してよい。蒸留塔の塔底物からの H
F C - 6 3 - 1 4 m c e e 中の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の量は、脱フッ化水素反応を行
う方式に応じて約 5 0 モル % から約 1 パーツパーミリオン（ p p m、モル基準）まで異な
ってもよい。

30

40

【 0 0 5 4 】

H F C - 6 3 - 1 4 m c e e と Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 とを含む塔底物組成物は、例
えば、標準蒸留技術を用いて蒸留して 2 種の成分を分離してもよい。しかし、本質的に Z
- H F C - 1 6 2 - 1 3 を含有しない H F C - 6 3 - 1 4 m c e e を含む塔底物組成物を
生成するような方式で共沸蒸留を行うことが好ましい。

【 0 0 5 5 】

1 つの実施形態において、本共沸蒸留の運転は、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 / H F 共沸
オーバーヘッドのみを送るのではなく、過剰の一切の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3（これは

50

共沸濃度より高い Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 であろう) も送るために蒸留パラメータを修正することを含む。適切な条件を用いる場合、すべての Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 は H F と一緒にオーバーヘッドに行く。従って、塔底物から除去された H F C - 6 3 - 1 4 m c e e は、本質的に Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 を含有しない。

【 0 0 5 6 】

本明細書で記載された「本質的に Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 を含有しない」は、組成物が約 1 0 0 p p m (モル基準) 未満、好ましくは約 1 0 p p m 未満、最も好ましくは約 1 p p m 未満の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 を含有することを意味する。

【 0 0 5 7 】

蒸留工程において、H F と Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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、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。蒸留塔の運転圧力は、約 1 0 p s i ~ 約 2 0 0 p s i (1 3 8 0 k P a) 、通常は約 1 5 p s i (1 0 3 k P a) ~ 約 5 0 p s i (3 4 5 k P a) の範囲であってもよい。蒸留塔は、典型的には、約 5 0 ~ 約 1 2 0 の底温度および約 5 0 ~ 約 9 0 の頂上温度で約 2 0 p s i (1 3 8 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 . 2 / 1 ~ 1 0 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。

【 0 0 5 8 】

本質的に H F C - 6 3 - 1 4 m c e e を含有しない H F および Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 H F を除去してもよく、そして生成物として純 Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 を提供してもよい。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。

【 0 0 5 9 】

更なる態様は、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 および H F の共沸組成物または近共沸組成物を含む混合物から Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 を分離する方法であって、a) (i) フッ化水素または (i i) Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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、前記第 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。

【 0 0 6 0 】

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、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 と H F 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、H F / Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 共沸混合物は、より高いレベルの Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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フッ化水素をもたらす、それは純フッ化水素とである第 1 の塔底物組成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、H F / Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 共沸混合物は、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 が存在する。共沸混合物より高い沸点を有する過剰の Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 は、第 2 の塔底物組成物として第 2 の蒸留塔から出る。

10

20

30

40

50

【0061】

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、HF/Z-HFC-162-13共沸混合物は、より高いレベルの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Z-HFC-162-13をもたらし、それは純Z-HFC-162-13である第1の塔底物組成物として塔から出る。その後、第1の塔留出組成物は、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、HF/Z-HFC-162-13共沸混合物は、フッ化水素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、過剰のフッ化水素が存在する。過剰のフッ化水素は、塔底物組成物として第2の蒸留塔から出る。

10

【0062】

Z-HFC-162-13を生成するためのHFC-63-14mcее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。両方とも本明細書に記載された蒸留プロセスによって生成される純HFC-63-14mcееまたは純Z-HFC-162-13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Z-HFC-162-13の導入がHFC-63-14mcееのワンパス転化率の減少をもたらすので、HFC-63-14mcееは好ましい熱キャリアであろう。

20

【0063】

第1の蒸留工程と第2の蒸留工程の両方において、HFとZ-HFC-162-13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50psi（345kPa）～約300psi（2068kPa）、通常は約100psi（690kPa）～約250psi（1724kPa）の範囲であってもよい。高圧蒸留塔は、典型的には、約117の底温度および約109の頂上温度で約225psi（1551kPa）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。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

【0064】

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5psi（34kPa）～約50psi（345kPa）、通常は約10psi（69kPa）～約25psi（172kPa）の範囲であってもよい。低圧蒸留塔は、典型的には、約85の底温度および約26の頂上温度で約20psi（138kPa）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。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。

40

【0065】

図1は、Z-HFC-162-13とHF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、HFとZ-HFC-162-13とを含む前述の共沸蒸留から誘導されたフィード混合物であって、HF:Z-HFC-162-13のモル比が約15:1（またはそれ以下）であるフィード混合物を約2

50

5 の温度および約 20 p s i (1 3 8 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 5 の温度および約 2 2 p s i (1 5 2 k P a) の圧力で本質的に純粋な Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 2 7 の温度および約 2 0 p s i (1 3 8 k P a) の圧力で H F / Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 共沸混合物 (H F : Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 モル比は約 2 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 0 9 の温度および約 2 2 5 p s i (1 5 5 0 k P a) の圧力で H F / Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 共沸混合物 (モル比は約 1 0 : 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 1 1 8 の温度および約 2 2 7 p s i (1 5 6 5 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。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

更なる態様は、H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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 - 6 3 - 1 4 m c e e 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 - 6 3 - 1 4 m c e e 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、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、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。

【 0 0 6 7 】

前述した二塔共沸蒸留に似て、第 1 の蒸留工程と第 2 の蒸留工程の両方に関して、H F と H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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。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 (高圧は第 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 0 p s i (3 4 5 k P a) ~ 約 2 0 0 p s i (1 3 8 0 k P a) 、通常は約 1 0 0 p s i (7 0 k P a) ~ 約 2 0 0 p s i (1 3 8 0 k P a) の範囲であってもよい。高圧蒸留塔は、典型的には、約 1 0 4 の底温度および約 1 0 0 の頂上温度で約 1 6 5 p s i (1 1 3 8 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。

【 0 0 6 8 】

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 1 0 p s i (6 9 k P a) ~ 約 1 0 0 p s i (6 8 9 k P a) 、通常は約 1 5 p s i (1 0 3 k P a) ~ 約 5 0 p s i (3 4 5 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 1 0 7 の底温度および約 2 8 の頂上温度で約 2 0 p s i (1 3 8 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。

【 0 0 6 9 】

図 1 は、H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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 C - 6 3 - 1 4 m c

e e および H F の共沸組成物または近共沸組成物を含むフィード混合物であって、H F : H F C - 6 3 - 1 4 m c e e のモル比が約 4 . 4 : 1 (またはそれ以下) であるフィード混合物を約 2 7 の温度および約 2 0 p s i (1 3 8 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 1 0 7 の温度および約 2 2 p s i (1 5 2 k P a) の圧力で本質的に純粋な H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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 2 8 の温度および約 2 0 p s i (1 3 8 k P a) の圧力で H F / H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 共沸混合物 (H F : H F C - 6 3 - 1 4 m c e e モル比は約 6 6 : 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 0 0 の温度および約 1 6 5 p s i (1 1 3 8 k P a) の圧力で H F / H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 共沸混合物 (モル比は約 2 4 : 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 1 0 4 の温度および約 1 6 7 p s i (1 1 5 1 k P a) の圧力で本質的に純粋なフッ化水素を含有する塔 (5 2 0) の塔底物をライン (5 8 6) を通して除去する。

10

【 0 0 7 0 】

更なる態様は、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3、H F C - 6 3 - 1 4 m c e e および H F の混合物から Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 - 6 3 - 1 4 m c e e を含む第 1 の塔底物組成物を形成する工程と、b) (i) フッ化水素または (i i) H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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 の留出組成物中に除去し、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を提供する。

20

【 0 0 7 1 】

更なる態様は、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 - 6 3 - 1 4 m c e e をフィードして、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3、未反応 H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 - 6 3 - 1 4 m c e e 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) Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 (b) における第 2 の塔底物組成物中に富む成分を第 3 の留出組成物中に除去し、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を提供する。任意に、本プロセスは、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の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の前記第 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、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本質的に H F C - 6 3 - 1 4 m c e e および H F を含有しない Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 として回収する工程を更に含んでもよい。

30

40

【 0 0 7 2 】

本明細書に記載された「本質的に H F C - 6 3 - 1 4 m c e e および H F を含有しない

50

」は、組成物が約 100 ppm 未満（モル基準）、好ましくは約 10 ppm 未満、最も好ましくは約 1 ppm 未満の HFC - 63 - 14 m c e e および HF の各々を含有することを意味する。

【0073】

脱フッ化水素のための反応域は、好ましくは脱フッ化水素触媒の固定床を含有する流通反応装置を含んでもよい。本明細書で開示されたすべてのプロセスのためのプロセス装置および関連したフィードライン、エフルエントラインおよび関連した装置は、フッ化水素に耐える材料から製作してもよい。当業者に周知されている典型的な建設材料には、ステンレススチール、特にオーステナイト型のステンレススチール、「モネル（Monel）」（登録商標）ニッケル - 銅合金、「ハステロイ（Hastelloy）」（登録商標）ニッケル系合金および「インコネル（Inconel）」（登録商標）ニッケル - クロム合金などの周知された高ニッケル合金が挙げられる。

10

【0074】

図 2 は Z - HFC - 162 - 13 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 - 63 - 14 m c e e をライン（360）を通して反応器（320）にフィードする。HF、HFC - 63 - 14 m c e e および Z - HFC - 162 - 13 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て、多段蒸留塔（410）にフィードする。本質的に純粋な HFC - 63 - 14 m c e e 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 / Z - HFC - 162 - 13 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 Z - HFC - 162 - 13 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、第 1 の蒸留塔（410）に再循環して戻してもよい。HF / Z - HFC - 162 - 13 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 / Z - HFC - 162 - 13 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

【0075】

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。

【0076】

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。

40

【実施例】

【0077】

（実施例 1）

（HF と Z - HFC - 162 - 13 の混合物の相研究）

Z - HFC - 162 - 13 および HF 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 19.9 と 69.6 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。

【0078】

50

表 1 は、規定温度および圧力での H F および Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 7 9 】

【 表 1 】

表 1

温度 ℃	圧力 psi (kPa)	モル% HF	モル% Z-HFC-162-13
-20	2.9 (20.0)	98.7	1.3
-15	3.7 (25.5)	98.5	1.5
-10	4.7 (32.4)	98.3	1.7
-5	5.9 (40.7)	98.1	1.9
0	7.3 (50.3)	97.9	2.1
19.9	16.3 (112)	96.7	3.3
20	16.3 (112)	96.7	3.3
25.1	19.7 (136)	96.4	3.6
40	33.2 (229)	95.4	4.6
60	62.3 (430)	93.9	6.1
65	72.1 (497)	93.5	6.5
69.6	82.2 (567)	93.1	6.9
70	83.3 (574)	93.1	6.9
75	95.7 (660)	92.7	7.3
80	110 (758)	92.3	7.7
85	125 (862)	91.9	8.1
90	143 (986)	91.5	8.5
95	162 (1117)	91.2	8.8
100	183 (1262)	90.8	9.2
108.4	225 (1551)	90.3	9.7

10

20

30

【 0 0 8 0 】

(実施例 2)

(Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の最低濃度および最高濃度 (

40

【 0 0 8 1 】

【表 2】

表 2

温度 ℃	共沸組成 モル%Z-HFC-162-13	近共沸組成 モル%Z-HFC-162-13	
		最低	最高
-10	1.7	0.8	1.7
20	3.3	2.0	3.4
60	6.2	4.8	6.6
90	8.5	7.0	9.1

10

【 0 0 8 2 】

(実施例 3)

(H F と H F C - 6 3 - 1 4 m c e e の混合物の相研究)

H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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 3 0 . 8 と 8 0 . 2 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 8 3 】

20

表 3 は、規定温度および圧力での H F および H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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 8 4 】

【表 3】

表 3

温度 ℃	圧力 psi (kPa)	モル%HF	モル% HFC-63-14mcee
13.5	11.9 (82.0)	<100	0.003
14	12.1 (83.4)	99.9	0.1
14.5	12.3 (84.8)	99.9	0.1
15	12.6 (86.9)	99.8	0.2
20	15.1 (104)	99.3	0.7
25	18.1 (125)	98.8	1.2
27.4	19.7 (136)	98.6	1.4
30	21.6 (149)	98.5	1.5
30.8	22.2 (153)	98.5	1.5
40	30.3 (209)	98.2	1.8
50	41.7 (288)	97.7	2.3
60	56.5 (390)	97.3	2.7
70	75.3 (519)	96.8	3.2
80	99.1 (683)	96.3	3.7
80.2	99.6 (687)	96.3	3.7
90	129 (889)	95.8	4.2
99.8	165 (1138)	95.4	4.6
100	165 (1138)	95.4	4.6
110	210 (1484)	95.0	5.0
120	264 (1820)	94.7	5.3

10

20

30

【 0 0 8 5 】

(実施例 4)

(H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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HFC-63-14mcee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 8 6 】

【表 4】

表 4

温度 ℃	共沸組成 モル%HFC-63-14mcee	近共沸組成 モル%HFC-63-14mcee	
		最低	最高
30	1.5	0.7	1.5
60	2.7	1.1	2.9
90	4.2	2.5	4.4
120	5.3	3.6	5.7

10

【 0 0 8 7 】

(実施例 5)

(H F C - 6 3 - 1 4 m c e e から Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 を分離するための共沸蒸留)

Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の精製の目的のために H F、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 および H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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。

20

【 0 0 8 8 】

【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-63-14mcee モル%	33.4	1 ppm	51.0
Z-HFC-162-13 モル%	33.3	3.6	49.0
HF モル%	33.3	96.4	--
温度 ℃	--	58.2	93.8
圧力 psi (kPa)	--	19.7 (136)	21.7 (150)

30

【 0 0 8 9 】

40

(実施例 6)

(H F C - 6 3 - 1 4 m c e e から Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 を分離するための共沸蒸留)

Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の精製の目的のために H F、Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 および H F C - 6 3 - 1 4 m c e e 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。

【 0 0 9 0 】

【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-63-14mcee モル%	33.4	1 ppm	100
Z-HFC-162-13 モル%	33.3	50.0	8 ppm
HF モル%	33.3	50.0	--
温度 °C	--	75.4	107
圧力 psi (kPa)	--	19.7 (136)	21.7 (150)

10

【 0 0 9 1 】

(実施例 7)

20

(H F から Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 を分離するための二塔共沸蒸留)

Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の精製の目的のために H F と Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 7 のデータを得た。列の一番上の番号は図 1 に関連する。

【 0 0 9 2 】

【表 7】

表 7

化合物または変数	540 フィード 混合物	570 塔 (510) 留出物	566 Z-HFC-162- 13 生成物	585 塔 (520) 留出物	586 HF 生成物
HF モル%	93.9	95.8	100	91.0	100
Z-HFC-162-13 モル%	6.1	4.2	--	9.0	--
温度 °C	--	26.9	84.8	109	117.5
圧力 psi (kPa)	--	19.7 (136)	21.7 (150)	224.7 (1549)	226.7 (1563)

30

40

【 0 0 9 3 】

(実施例 8)

(H F から Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 を分離するための二塔共沸蒸留)

Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 の精製の目的のために H F と Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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 8 のデータを得た。列の一番上の番号は図 1 に関連する。

【 0 0 9 4 】

【表 8】

表 8

化合物または 変数	540 フィード 混合物	570 塔 (510) 留出物	566 Z-HFC-162- 13 生成物	585 塔 (520) 留出物	586 HF 生成物
HF モル%	61.7	96.0	--	91.0	100
Z-HFC-162-13 モル%	38.3	4.0	100	9.0	--
温度 °C	--	26.3	84.8	109	117.5
圧力 psi (kPa)	--	19.7 (136)	21.7 (150)	224.7 (1549)	226.7 (1563)

10

【0095】

20

(実施例 9)

(HF から HFC - 63 - 14 mcee を分離するための二塔共沸蒸留)

HFC - 63 - 14 mcee の精製の目的のために HF と HFC - 63 - 14 mcee 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。

【0096】

【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 HF 生成物	585 塔 (520) 留出物	586 HFC-63- 14mcee 生成物
HF モル%	81.5	98.5	100	96.0	100
HFC-63-14mcee モル%	18.5	1.5	--	4.0	--
温度 °C	--	28.3	107.4	100.3	104.1
圧力 psi (kPa)	--	19.7 (136)	21.7 (150)	164.7 (1136)	166.7 (1150)

30

40

【0097】

(実施例 10)

(HF から HFC - 63 - 14 mcee を分離するための二塔共沸蒸留)

HFC - 63 - 14 mcee の精製の目的のために HF と HFC - 63 - 14 mcee 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

50

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 0 9 8 】

【 表 1 0 】

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-63- 14mcee 生成物	585 塔 (520) 留出物	586 HF 生成物
HF モル%	34.3	98.5	100	96.0	100
HFC-63-14mcee モル%	65.7	1.5	--	4.0	--
温度 °C	--	28.3	107.4	100.3	104.1
圧力 psi (kPa)	--	19.7 (136)	21.7 (150)	164.7 (1136)	166.7 (1150)

10

20

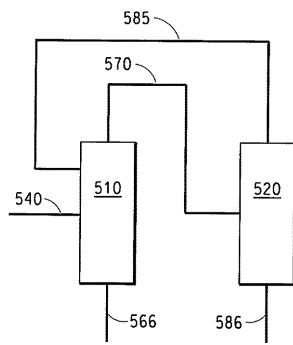
【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 9 9 】

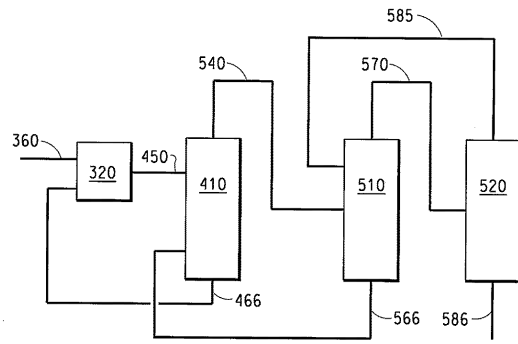
【 図 1 】二塔共沸蒸留プロセスの実施のための一実施形態を例示している概略流れ図である。

【 図 2 】Z - H F C - 1 6 2 - 1 3 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している概略流れ図である。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/042770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C17/386 C07C17/23 C07C21/18 C07C19/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 268 122 A (RAO V N MALLIKARJUNA [US] ET AL) 7 December 1993 (1993-12-07) cited in the application	1-25
Y	column 8, lines 5-11; column 14, lines 19-38; column 23, Example 11	1-37
Y	WO 99/26907 A (ICI PLC [GB]; EWING PAUL NICHOLAS [GB]) 3 June 1999 (1999-06-03) claims, e.g. claims 1-5	1-37
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 April 2007		Date of mailing of the international search report 26/04/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Sen, Alina

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/042770

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PETROV V A ET AL: "ELECTROPHILIC CONDENSATION OF 1-HYDROPERFLUOROPROPYLENE AND 1-HYDROPERFLUORO-1-BUTENE WITH FLUOROETHYLENES" BULLETIN OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR, DIVISION OF CHEMICAL SCIENCES, XX, XX, vol. 31, no. 7, 1982, pages 1414-1416, XP009082321 ISSN: 0568-5230 page 1414, compound (III)	1-25
A	US 5 171 902 A (KRESPAN CARL GEORGE [US] ET AL) 15 December 1992 (1992-12-15) claims	26-37
P,A	WO 2006/086683 A (DU PONT [US]; MERCHANT ABID N [US]; MINOR BARBARA HAVILAND [US]; MOIYA) 17 August 2006 (2006-08-17) claims 19 and 20	26-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2006/042770

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5268122	A	07-12-1993	AU 2511292 A CN 1070903 A EP 0602133 A1 JP 6510297 T WO 9305002 A2 US 6194619 B1	05-04-1993 14-04-1993 22-06-1994 17-11-1994 18-03-1993 27-02-2001
WO 9926907	A	03-06-1999	AU 747117 B2 AU 1047799 A CA 2309694 A1 CN 1284053 A EP 1034157 A1 JP 2001524460 T	09-05-2002 15-06-1999 03-06-1999 14-02-2001 13-09-2000 04-12-2001
US 5171902	A	15-12-1992	AR 246943 A1 AU 8764491 A CN 1060461 A CN 1139152 A DE 69120426 D1 DE 69120426 T2 EP 0552252 A1 ES 2089238 T3 HK 207496 A JP 3162379 B2 JP 5508418 T MX 9101530 A1 RU 2073664 C1 WO 9206941 A1 US 5504265 A ZA 9108127 A	31-10-1994 20-05-1992 22-04-1992 01-01-1997 25-07-1996 05-12-1996 28-07-1993 01-10-1996 29-11-1996 25-04-2001 25-11-1993 05-06-1992 20-02-1997 30-04-1992 02-04-1996 13-04-1993
WO 2006086683	A	17-08-2006	US 2006180785 A1	17-08-2006

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ラルフ ニュートン ミラー

アメリカ合衆国 19711 デラウェア州 ニューアーク ヒルストリーム ロード 39

(72)発明者 マリオ ジョーゼフ ナッパ

アメリカ合衆国 19711 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 ベリユール ノット マリカルジュナ ラオ

アメリカ合衆国 19809 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 21921 メリーランド州 エルクトン レット レーン 215

Fターム(参考) 4D076 AA16 AA24 BB08 BB23 EA02Z EA20Z GA01 HA03 JA01