200920723

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：96142104

※ 申請日期：96.11.7　　※IPC 分類：C07C 17/35 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C09K 5/00
C11D 7/30

一、發明名稱：(中文/英文)

製造2,3,3,3-四氟丙烯及/或1,2,3,3-四氟丙烯之方法及包含2,3,3,3-四氟丙烯及/或1,2,3,3-四氟丙烯之組合物

PROCESSES FOR PRODUCING AND COMPOSITIONS COMPRISING 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE AND/OR 1,2,3,3-TETRAFLUOROPROPENE

二、申 請 人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安　迪　麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國　籍：(中文/英文)

美國　U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓　名：(中文/英文)

1. 馬利歐 約瑟夫 那帕
   NAPPA, MARIO JOSEPH
2. 維利優　諾特　馬利卡朱那　勞爾
   RAO, VELLIYUR NOTT MALLIKARJUNA
3. 艾倫 卡普隆 希維特
   SIEVERT, ALLEN CAPRON

國　籍：(中文/英文)

1. 美國　　U.S.A.
2. 美國　　U.S.A.
3. 美國　　U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號　順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☑ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 專利合作條約；2007年10月31日；PCT/US07/22993

2. 美國；2006年10月31日；60/855,541

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包括製造鹵化烴產物之方法，該等鹵化烴產物包含2,3,3,3-四氟丙烯及/或1,2,3,3-四氟丙烯及包含2,3,3,3-四氟丙烯及/或1,2,3,3-四氫丙烯之組合物。

【先前技術】

由於Montreal協定正逐步禁用損耗臭氧之氯氟碳化物(CFC)及氫氯氟碳化物(HCFC)，因此工業上在過去之數十年中努力尋找替代致冷劑。大多數致冷劑生產者之解決方案為使氫氟碳化物(HFC)致冷劑商業化。目前最廣泛使用之新氫氟碳化物致冷劑，即HFC-134a(CF_3CH_2F)之臭氧層損耗指數為零，且因此不受目前由於蒙特婁(Montreal)協定之管制逐步禁用之影響。用於諸如溶劑、發泡劑、清潔劑、噴霧劑推進劑、熱轉移介質、介電質、滅火劑及動力循環工作流體之應用之其他氫氟碳化物的製造亦為受到相當關注之課題。

對研發用於車用空調市場之具有降低全球變暖潛勢之新致冷劑亦受到相當關注。

已鑑別具有零臭氧損耗及低全球變暖潛勢之2,3,3,3-四氟丙烯($CH_2=CFCF_3$，HFC-1234yf)及1,2,3,3-四氫丙烯($CHF=CFCHF_2$，HFC-1234ye)為致冷劑摻合物之潛在組份(參見PCT公開申請案WO 2006/094303)。如Haszeldine及Steele於Journal of the Chemical Society，第2193-2197頁(1957)中所報導，已藉由使$CH_2ClC_2F_5$與鋅於乙醇中反應

來製備HFC-1234yf。如Yasuhara等人於美國專利第5,629,461號中所揭示，已在3-氯-1,1,2,2-四氟丙烷經鉻催化劑之氣相氟化中以副產物形式製備HFC-1234ye。需要製造HFC-1234yf及HFC-1234ye之新製造方法。

【發明內容】

本發明提供一種用於製造HFC-1234yf或其與HFC-1234ye之混合物之方法。該方法包含在反應區中在包含選自由氧化鋁、氟化氧化鋁、氟化鋁及其混合物組成之群之載體上所支撐之催化有效量之鈀之催化劑存在下使$CCl_3CF_2CF_3$(CFC-215cb)及視情況選用之$CCl_2FCF_2CClF_2$(CFC-215ca)與氫(H_2)接觸以產生包含HFC-1234yf之產物混合物，且當存在CFC-215ca時，亦包含HFC-1234ye，其中饋入反應區之H_2與總CFC-215cb及CFC-215ca之莫耳比在約1:1與約5:1之間；自產物混合物回收HFC-1234yf或其與HFC-1234ye之混合物；及視情況將產物混合物中任何HFC-1234ye之至少一部分與產物混合物中之HFC-1234yf分離。

本發明亦提供另一種用於製造HFC-1234yf或其與HFC-1234ye之混合物之方法。此方法包含(a)在催化有效量之氫化催化劑存在下使CFC-215cb及視情況選用之CFC-215ca與H_2反應以形成$CH_3CF_2CF_3$(HFC-245cb)，且當存在CFC-215ca時，亦形成$CH_2FCF_2CHF_2$(HFC-245ca)；(b)使來自(a)之HFC-245cb及視情況選用之任何HFC-245ca脫氫氟化以形成包含HFC-1234yf之產物混合物，且若存在HFC-

245ca，亦包含HFC-1234ye；及(c)自(b)中所形成之產物混合物回收HFC-1234yf或其與HFC-1234ye之混合物；及視情況(d)將(b)中所形成之產物混合物中任何HFC-1234ye之至少一部分與(b)中所形成之產物混合物中之HFC-1234yf分離。

本發明亦提供一種包含(a)$CF_2HCF=CFH$及(b)HF之組合物，其中HF係以與$CF_2HCF=CFH$形成共沸組合之有效量存在。

本發明亦提供一種適用作致冷劑之組合物，其包含*Z*-HFC-1234ye。

本發明亦提供一種適用作致冷劑之組合物，其包含*E*-HFC-1234ye。

本發明亦提供一種包含(1)1234yf、(2)1234ye及(3)至少一種阻燃化合物之組合物。

本發明亦提供一種適用作發泡劑之組合物，其包含*Z*-HFC-1234ye。

本發明亦提供一種適用作發泡劑之組合物，其包含*E*-HFC-1234ye。

本發明亦提供一種適用作發泡劑之組合物，其包含(1)1234yf，(2)1234ye，及(3)至少一種選自由以下各物組成之群之化合物：CHF_2CH_3(HFC-152a)、CHF_2CHF_2(HFC-134)、CF_3CH_2F(HFC-134a)、CF_3CH_3(HFC-143a)、$CF_3CH_2CHF_2$(HFC-245fa)、$CF_3CH=CHCF_3$(HFC-1336mzz)、$CF_3CF=CHF$(HFC-1225ye)、$CF_3CH=CH_2$(HFC-1243zf)、丙烷、正

丁烷、異丁烷及二甲醚。

本發明亦提供一種適用作清潔劑之組合物，其包含*Z*-HFC-1234ye。

本發明亦提供一種適用作清潔劑之組合物，其包含*E*-HFC-1234ye。

本發明亦提供一種適用作清潔劑之組合物，其包含(1)1234yf，(2)1234ye及(3)至少一種選自由以下各物組成之群之化合物：CH_2Cl_2(二氯甲烷)、CH_3CCl_3(1,1,1-三氯乙烷)、CH_2ClCH_2Cl(1,2-二氯乙烷)、*E*-或*Z*-CHCl=CHCl(順或反-1,2-二氯乙烯)、三氯乙烯、全氯乙烯、正丙基溴化物、甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、甲基-第三丁基醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、丙酮、甲基乙基酮、丁基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、六甲基二矽氧烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、己烯、庚烯、$CF_3CH_2CF_2CH_3$(HFC-365mfc)、$CF_3CHFCHFCF_2CF_3$(HFC-43-10mee)、環-$CF_2CF_2CF_2CHFCH_2$-(HFC-C447fec)、$C_4F_9OCH_3$(HFE-7100)及$C_4F_9OC_2H_5$(HFE-7200)。

本發明亦提供一種噴霧劑清潔組合物，其包含(i)作為噴霧劑推進劑之HFC-1234yf；(ii)至少一種選自由以下各物組成之群之溶劑：(a)選自由飽和氯碳化物、不飽和氯碳化物及飽和溴碳化物組成之群之鹵化化合物，(b)選自由醇、醚、酮、酯及矽氧烷組成之群之含氧化合物，及(c)式C_nH_{2n+2}之烴及式C_mH_{2m}之烴，其中m及n為4至8之整數；及(iii)至少一種選自由飽和氫氟碳化物、不飽和氫氟碳化

物、飽和氫氟醚、不飽和氫氟醚及不飽和鹵氟碳化物組成之群之氟化化合物。

【實施方式】

本發明提供一種藉由在反應區中經合適催化劑使至少一種選自由CFC-215cb及CFC-215ca組成之群之化合物與氫反應來製造HFC-1234yf或其與1234ye之混合物的方法。HFC-1234ye可以兩種構型異構體*E*或*Z*之一存在。如本文中所使用之HFC-1234ye係指*E*-HFC-1234ye(CAS Reg第[115781-19-6]號)或*Z*-HFC-1234ye(CAS Reg.第[730993-62-1]號)以及該等異構體之任何組合或混合物。

應注意與氫反應之$C_3Cl_3F_5$組份(亦即總CFC-215cb及CFC-215ca)主要為CFC-215cb之實施例。特別應注意與氫反應之$C_3Cl_3F_5$基本上不含CFC-215ca之實施例。

CFC-215cb及CFC-215ca可自多種起始材料製備。舉例而言，如Paleta等人於Collections of Czechoslovia Chemical Communications，第36卷，第1867至1875頁(1971)中所報導，可藉由在氯化鋁存在下使三氯氟甲烷(CFC-11)與四氫乙烯(TFE)反應來製備CFC-215cb與CFC-215ca之混合物。然而，CFC-215cb與CFC-215ca之沸點彼此相差在約攝氏1度之內，使得藉由習知蒸餾分離極為困難。在本發明之一實施例中，可藉由在氯氟化鋁存在下以至少1:1之莫耳比使TFE與CFC-11反應來製備基本上不含CFC-215ca之CFC-215cb。在此等條件下，作為CFC-215cb之共產物形成之CFC-215ca與額外TFE反應以形成

$CClF_2CF_2CCl_2C_2F_5$(CFC-419lca)(參見實例1)。當TFE與CFC-11之莫耳比小於1時，反應產物中存在實質量之CFC-215ca(參見實例2)。CFC-419lca之沸點大體上高於CFC-215cb，此允許藉由習知蒸餾容易地分離CFC-215cb。

適用於進行自$C_3Cl_3F_5$起始材料製造本發明之HFC-1234產物(亦即HFC-1234yf及視情況之HFC-1234ye)之方法的催化劑包含鈀且可視情況包含其他第VIII族金屬(例如Pt、Ru、Rh或Ni)。鈀係支撐於氧化鋁、氟化氧化鋁、氟化鋁或其混合物上。用於製備催化劑之含鈀前驅物較佳為鈀鹽(例如氯化鈀)。可在製備催化劑期間將其他金屬(若使用)添加至載體。

可藉由此項技術中已知之習知方法，諸如如Satterfield於Heterogenous Catalysis in Industrial Practice，第2版(McGraw-Hill, New York, 1991)第95頁所述，藉由以催化金屬之可溶鹽(例如氯化鈀或硝酸銠)浸漬載體來製備經支撐之金屬催化劑。氧化鋁上所支撐之鈀可購得。另一製備含有氟化氧化鋁上鈀之催化劑之合適程序描述於美國專利第4,873,381號中，其以引用的方式併入本文中。

催化有效量意謂載體上之催化劑濃度足以進行催化反應。載體上之鈀濃度通常在以催化劑之總重量計約0.1重量%至約10重量%之範圍內，且較佳在以催化劑之總重量計約0.1重量%至約5重量%之範圍內。額外第VIII族金屬(若使用)之濃度為以催化劑之總重量計約3重量%或更少；但鈀通常為以存在於載體上之總金屬重量計至少50重量

%，且較佳為以存在於載體上之總金屬重量計至少80重量%。

在於含有含鈀催化劑之反應區中接觸$C_3Cl_3F_5$期間所饋入之氫的相對量為每莫耳$C_3Cl_3F_5$約1莫耳H_2至每莫耳$C_3Cl_3F_5$約5莫耳H_2，較佳為每莫耳$C_3Cl_3F_5$約1莫耳H_2至每莫耳$C_3Cl_3F_5$約4莫耳H_2，且更佳為每莫耳$C_3Cl_3F_5$約1莫耳H_2至每莫耳$C_3Cl_3F_5$約2莫耳H_2。

催化氫化$C_3Cl_3F_5$之反應區溫度通常在約100℃至約400℃之範圍內，且較佳在約125℃至約350℃之範圍內。接觸時間通常在約1至約450秒鐘之範圍內，且較佳在約10至約120秒鐘之範圍內。反應通常係在接近大氣壓下進行。

反應區之排出物通常包括HCl、未反應氫、HF、$CF_3CF=CH_2$(HFC-1234yf)、$CF_3CF_2CH_3$(HFC-245cb)、較高沸點產物及中間物，其通常包括$CF_3CF=CCl_2$(CFC-1214ya)、$CF_3CF=CHCl$(HCFC-1224yd)、$CHCl_2CF_2CF_3$(HCFC-225ca)、$CH_2ClCF_2CF_3$(HCFC-235cb)、$CF_3CHFCHClF$(HCFC-235ea)、CF_3CHFCH_2Cl(HCFC-244eb)及任何未經轉化之CFC-215cb中之一或多者。當CFC-215ca作為起始材料存在時，反應區之排出物亦可包括CFC-1214yb($CClF=CFCClF_2$)、$CClF=CFCHF_2$(HCFC-1224yb)、$CF_2=CFCHClF$(HCFC-1224yc)、$CHClFCF_2CClF_2$(HCFC-225cb)、$CHClFCHFCClF_2$(HCFC-234eb)、$CHClFCF_2CHF_2$(HCFC-235ca)、$CHClFCHFCHF_2$(HCFC-244ea)、$CH_2FCF_2CHF_2$(HFC-245ca)及任何未經轉化之CFC-215ca中之一或多

者。

應注意HFC-1234yf為所需產物且將其自產物混合物回收之實施例。可藉由習知方式(例如蒸餾)將存在於反應區排出物中之HFC-1234yf與產物混合物之其他組份及未反應之起始材料分離。當排出物中存在HF時，此分離亦可包括藉由使用類似於美國專利申請案第2006/0106263號(其以引用的方式併入本文中)中所揭示之程序分離HFC-1234yf與HF之共沸或接近共沸之組合物且進一步處理以產生不含HF之HFC-1234yf。

本發明亦提供一種用於製造HFC-1234之方法，其包含(a)在反應區中在催化有效量之氫化催化劑存在下使$C_3Cl_3F_5$與H_2反應以形成$C_3H_3F_5$(亦即總HFC-245cb及任何HFC-245ca)；及(b)使來自(a)之$C_3H_3F_5$脫氫氟化以形成HFC-1234。在本發明之此方法之步驟(a)中，在氫化催化劑存在下使$C_3Cl_3F_5$與氫反應。適用於本發明之氫化催化劑包括包含至少一種選自由鐵、鈷、銠、鎳、鈀及鉑組成之群之催化金屬組份的催化劑。該催化金屬組份通常係支撐於含碳載體(諸如活性碳或石墨)或以鋁為主之載體(諸如氧化鋁、氟化氧化鋁、氟化鋁或其混合物)上。應注意碳載體已經酸洗滌且具有低於約0.1重量%之含灰量之碳支撐催化劑。低灰碳上所支撐之氫化催化劑描述於美國專利第5,136,113號中，其教示以引用的方式併入本文中。特別應注意碳上所支撐之鈀催化劑(例如參見美國專利第5,523,501號，其教示以引用的方式併入本文中)。亦特別

應注意三維基質多孔含碳材料上所支撐之鈀催化劑。該等三維基質多孔含碳材料之製備揭示於美國專利第4,978,649號中，其以引用的方式併入本文中。亦應注意氧化鋁、氟化氧化鋁、氟化鋁或其混合物上所支撐之鉑催化劑。

亦應注意在步驟(a)中使用氧化鋁、氟化氧化鋁、氟化鋁或其混合物上所支撐之鈀，其中HFC-1234yf係於步驟(a)及步驟(b)中產生。

與$C_3Cl_3F_5$接觸之氫之相對量通常為每莫耳$C_3Cl_3F_5$約1莫耳氫至每莫耳$C_3Cl_3F_5$起始材料約15莫耳H_2。合適反應溫度通常為約100℃至約350℃，較佳為約125℃至約300℃。接觸時間通常為約1至約450秒鐘，較佳為約10至約120秒鐘。反應通常係在大氣壓或超大氣壓下進行。

在本發明之此方法中，反應區之排出物通常包括HCl、未反應氫、HFC-245cb及CFC-215cb、CFC-1214ya、HCFC-235cb及HCFC-225ca中之一或多者。若CFC-215ca作為起始材料存在，則反應區之排出物通常亦包括HFC-245ca及CFC-215ca、HCFC-225cb、$CCl_2FCF_2CHF_2$(HCFC-225cc)、$CH_2FCF_2CClF_2$(HCFC-235cc)、HCFC-235ca及CFC-1214yb中之一或多者。在本發明之一實施例中，將HFC-245cb藉由此項技術中已知之分離方法(諸如蒸餾)分離，且接著將所分離之HFC-245cb用於方法之步驟(b)。

可將未反應之$C_3Cl_3F_5$及中間物產物(諸如$C_3HCl_2F_5$及$C_3H_2ClF_5$異構體)再循環至方法之步驟(a)中。可將反應副產物(諸如$C_3Cl_2F_4$異構體)回收且在方法步驟(a)之反應區中

或單獨藉由在氫化催化劑存在下與氫接觸而轉化為HFC-1234。

在本發明之另一實施例中，可在催化劑存在下，以約1:1至約10:1之H_2與$C_3Cl_3F_5$莫耳比，使$C_3Cl_3F_5$與氫反應；且在分離氯化氫及任何氫後，接著將剩餘反應區排出物直接送至方法之步驟(b)中。

在本發明方法之步驟(b)中，在反應區中使步驟(a)中所產生之$C_3H_3F_5$與脫氫氟化催化劑接觸歷時足以使至少一部分$C_3H_3F_5$轉化為HFC-1234yf之時間，且若將HFC-245ca饋入反應區，亦轉化為HFC-1234ye。脫氫氟化反應可在約200℃至約500℃，且較佳約300℃至約450℃之溫度下於氣相中在管式反應器中進行。接觸時間通常為約1至約450秒鐘，較佳為約10至約120秒鐘。

反應壓力可為亞大氣壓、大氣壓或超大氣壓。一般而言，接近大氣壓為較佳。然而，$C_3H_3F_5$之脫氫氟化可有利地在減壓(亦即小於1個大氣壓之壓力)下進行。

催化脫氫氟化可視情況在惰性氣體(諸如氮、氦或氬)存在下進行。添加惰性氣體可用以增加脫氫氟化程度。應注意惰性氣體與$C_3H_3F_5$之莫耳比為約5:1至1:1之方法。氮為較佳惰性氣體。

典型脫氫氟化反應條件及脫氫氟化催化劑揭示於美國專利第5,396,000號中，其全文以引用的方式併入本文中。較佳地，脫氫氟化催化劑包含至少一種選自由碳、氟化鋁、氟化氧化鋁及三價氧化鉻組成之群之催化劑。

適用於將來自步驟(a)之$C_3H_3F_5$轉化為HFC-1234產物之其他脫氫氟化催化劑描述於美國專利第6,093,859號中，此揭示案教示之全文以引用的方式併入本文中。美國專利第6,369,284號中亦描述適用於步驟(b)中之其他脫氫氟化催化劑，此揭示案教示之全文以引用的方式併入本文中。

步驟(b)反應區之產物通常包括HF、HFC-1234yf，且當存在HFC-245ca時，亦包括*E*-及*Z*-形式之HFC-1234ye。可將未經轉化之$C_3H_3F_5$回收且再循環回脫氫氟化反應器中以產生額外量之HFC-1234。

可使用習知分離技術(諸如蒸餾)來進行包括回收HFC-1234yf及/或HFC-1234ye之分離步驟，諸如以上步驟(c)及(d)。

可個別及/或以其混合物形式回收本發明方法所產生之HFC-1234產物。應注意以下方法，其中在步驟(a)中與H_2接觸之$C_3Cl_3F_5$包括CFC-215ca；其中在(b)中經脫氫氟化之$C_3H_3F_5$包括HFC-245ca；且其中在(b)中所形成之產物混合物包括HFC-1234ye。包括回收基本上不含HFC-1234ye之HFC-1234yf及/或回收基本上不含HFC-1234yf之HFC-1234ye的方法。

關於藉由蒸餾將HFC-1234ye自產物混合物分離之方法之考慮包括其與HF之共沸組合。

HFC-1234ye/HF共沸物：

如上所述，本發明亦提供包含有效量之與HFC-1234ye組合之氟化氫的共沸組合物。

有效量意謂當與HFC-1234ye組合時致使形成共沸物混合物之量。此項技術中認為共沸物組合物為兩種或兩種以上不同物質之恆沸液體混雜物，其中混雜物在無實質組成改變下蒸餾且表現為恆沸組合物。以共沸為特徵之恆沸組合物與相同物質之非共沸混合物相比展現最大或最小沸點。如本文中所使用之共沸組合物包括均質共沸物，其為因為藉由部分蒸發或蒸餾液體所產生之蒸氣與液體具有相同組成而表現為單一物質之兩種或兩種以上物質的液體混雜物。如本文中所使用之共沸組合物亦包括異質共沸物，其中液相分為兩個或兩個以上液相。在此等實施例中，在共沸點下，氣相與兩個液相平衡且所有三相具有不同組成。若將異質共沸物之兩個平衡液相組合且計算總液相之組成，則其將與氣相之組成相同。

因此，共沸組合物之基本特徵為在既定壓力下，液體組合物之沸點固定且沸騰組合物上之蒸氣組成基本上為沸騰液體組合物之組成(亦即不發生液體組合物組份之分餾)。此項技術中亦認為在共沸組合物經歷不同壓力下之沸騰時，共沸組合物中各組份之沸點及重量百分比均可改變。因此，可根據以指定壓力下固定沸點為特徵之組合物之組份之間存在的獨特關係或組份之組成範圍或各組份的精確重量百分比來定義共沸組合物。此項技術中亦認為可計算出各種共沸組合物(包括其在特定壓力下之沸點)(例如參見W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439)。可使用包括相同組份之共沸組合物之實驗鑑別

來確認該等計算值之精確度及/或修正相同或其他溫度及壓力下之計算。

根據本發明，提供包含HFC-1234ye及HF之組合物，其中HF係以與HFC-1234ye形成共沸組合之有效量存在。根據計算，此等組合物包括包含約80莫耳%至約60莫耳% HF及約20莫耳%至約40莫耳% HFC-1234ye之組合物(其形成在約0℃與約100℃之間之溫度下沸騰之共沸物)。

可形成基本上由氟化氫與HFC-1234ye之共沸組合組成之組合物。此等組合物包括經計算基本上由約80莫耳%至約60莫耳%HF及約20莫耳%至約40莫耳% HFC-1234ye組成之組合物(其形成在約0℃與約100℃之間之溫度下沸騰之共沸物)。

HF與HFC-1234ye之共沸組合物適用作氟化反應中之HF來源。舉例而言，藉由將HF與HFC-1234ye之共沸物與氟化前驅化合物組合，可獲得不含HF之HFC-1234ye及氟化產物(例如參見美國專利第6,224,781號)。

用於實施本發明之方法之反應器、蒸餾塔及其相關進料管線、排出管線及相關裝置應由抗氟化氫及氯化氫之材料建構。氟化技術中熟知之典型建構材料包括不鏽鋼，特別是奧氏體型(austenitic type)；熟知之高鎳合金，諸如Monel™鎳-銅合金、Hastelloy™以鎳為主之合金及Inconel™鎳-鉻合金；及包銅鋼。

HFC-1234yf、HFC-1234ye之*Z*異構體及HFC-1234ye之*E*異構體均適用作(個別及其混合物形式)致冷劑組合物、發

泡劑組合物、殺菌劑組合物、噴霧劑推進劑組合物及清潔組合物之組份。應注意包含HFC-1234yf、HFC-1234ye及至少一種阻燃化合物之組合物。包括阻燃組份包含至少一種選自由以下各物組成之群之化合物的組合物：氫氟碳化物、氫氯氟碳化物、全氟碳化物、全氟酮、溴全氟酮、全氟碸、氫氟碸、溴氟碸、全氟聚醚、氫氟聚醚、氫氟醚、氯氟碳化物、溴氟碳化物、溴氯氟碳化物、氫溴碳化物、碘氟碳化物及氫溴氟碳化物。此群包括飽和及不飽和化合物。舉例而言，術語"溴氟碳化物"包括溴氟烷烴以及溴氟烯烴，且術語"氫氟碳化物"包括氫氟烷烴以及氫氟烯烴。應注意阻燃組份包含HFC-1225ye($CF_3CF=CHF$)、HFC-125(CF_3CHF_2)、HFC-23(CHF_3)、HFC-227ea(CF_3CHFCF_3)、HFC-236fa($CF_3CH_2CF_3$)CF_3I及/或$CF_3CBr=CH_2$之組合物。

亦應注意阻燃組份包含二氧化碳且二氧化碳為組合物之至少約20重量%之組合物。應注意其中HFC-1234ye基本上由*Z*異構體組成之該等組合物。亦應注意其中HFC-1234ye基本上由*E*異構體組成之該等組合物。

本發明提供包含HFC-1234ye之特定致冷劑組合物。在一實施例中，致冷劑組合物包含*Z*-HFC-1234ye。在另一實施例中，致冷劑組合物包含*E*-HFC-1234ye。此等組合物可另外包含如(例如)PCT公開申請案WO 2006/094303(其全文以引用的方式併入本文中)中所述之其他組份。特別應注意包含*Z*-HFC-1234ye及CF_3I之致冷劑組合物。此等組合物亦可包含*E*-HFC-1234ye。應注意其中HFC-1234ye基本上由*Z*

異構體組成之致冷劑組合物。亦應注意其中HFC-1234ye基本上由*E*異構體組成之致冷劑組合物。

本發明亦提供包含HFC-1234ye及HFC-1234yf之特定發泡劑組合物。此等組合物中之某些可用於(例如)製造熱固性及熱塑性樹脂之發泡體之方法中。此等組合物可另外包含如(例如)美國專利第5,147,896號及第5,164,419號(兩者之全文均以引用的方式併入本文中)中所述之其他組份。在一實施例中，提供一種包含*Z*-HFC-1234ye之發泡劑組合物。在另一實施例中，提供一種包含*E*-HFC-1234ye之發泡劑組合物。在另一實施例中，提供一種包含以下各物之發泡劑組合物：HFC-1234ye、HFC-1234yf及至少一種選自由HFC-152a(CH_2FCH_2F)、HFC-134(CHF_2CHF_2)、HFC-134a(CF_3CH_2F)、HFC-143a(CF_3CH_3)、HFC-245fa($CF_3CH_2CHF_2$)、HFC-1336mzz($CF_3CH{=}CHCF_3$)、HFC-1225ye($CF_3CF{=}CHF$)、HFC-1243zf($CF_3CH{=}CH_2$)、丙烷、正丁烷及二甲醚組成之群之化合物。應注意其中HFC-1234ye基本上由*Z*異構體組成之發泡劑組合物。亦應注意其中HFC-1234ye基本上由*E*異構體組成之發泡劑組合物。

本發明提供清潔組合物。在一實施例中，提供一種包含*Z*-HFC-1234ye之清潔組合物。在另一實施例中，提供一種包含*E*-HFC-1234ye之清潔組合物。

在另一實施例中，提供一種包含以下各物之清潔組合物：HFC-1234ye、HFC-1234yf及至少一種選自由CH_2Cl_2(二氯甲烷)、CH_3CCl_3(1,1,1-三氯乙烷)、

CH_2ClCH_2Cl(1,2-二氯乙烷)、*E*-或*Z*-CHCl=CHCl(順或反-1,2-二氯乙烯)、三氯乙烯、全氯乙烯、正丙基溴化物、甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、甲基-第三丁基醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、丙酮、甲基乙基酮、丁基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、六甲基二矽氧烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、己烯、庚烯、$CF_3CH_2CF_2CH_3$(HFC-365mfc)、$CF_3CHFCHFCF_2CF_3$(HFC-43-10mee)、環-$CF_2CF_2CF_2CHFCH_2$-(HFC-C447fec)、$C_4F_9OCH_3$(HFE-7100)、$C_4F_9OC_2H_5$(HFE-7200)組成之群之化合物。此等清潔組合物可另外包含如(例如)美國專利第6,852,684號(其全文以引用的方式併入本文中)中所述之其他組份。應注意其中HFC-1234ye基本上由*Z*異構體組成之清潔組合物。亦應注意其中HFC-1234ye基本上由*E*異構體組成之該等組合物。

本發明亦提供包含HFC-1234yf之噴霧劑組合物。特別應注意包含以下各物之噴霧劑清潔組合物：(i)作為噴霧劑推進劑之HFC-1234yf；(ii)至少一種選自由以下各物組成之群之溶劑：(a)選自由飽和氯碳化物、不飽和氯碳化物及飽和溴碳化物組成之群之鹵化化合物，(b)選自由醇、醚、酮、酯及矽氧烷組成之群之含氧化合物，及(c)式C_nH_{2n+2}之烴及式C_mH_{2m}之烴，其中m及n為4至8之整數；及(iii)至少一種選自由飽和氫氟碳化物、不飽和氫氟碳化物、飽和氫氟醚、不飽和氫氟醚及不飽和鹵氟碳化物組成之群之氟化化合物。

組份(ii)之實例包括CH_2Cl_2(二氯甲烷)、CH_3CCl_3(1,1,1-三氯乙烷)、CH_2ClCH_2Cl(1,2-二氯乙烷)、*E*-及/或*Z*-CHCl=CHCl(順及/或反-1,2-二氯乙烯)、三氯乙烯、全氯乙烯、正丙基溴化物、甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、甲基-第三丁基醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、丙酮、甲基乙基酮、丁基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、六甲基二矽氧烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、己烯及庚烯。

組份(iii)之實例包括HFC-1234ye、HFC-43-10mee、HFC-365mfc、HFC-245fa、HFC-C447fec、$CF_3CF_2CH=CHCF_2CF_2CF_2CF_3$(F24E)、HFE-7100及HFE-7200及如(例如)美國專利第6,852,684號及美國臨時專利申請案第60/732,771號中所述之其他化合物。應注意包含至少一種選自由以下各物組成之群之化合物的噴霧劑清潔組合物：HFC-1234ye、HFC-43-10mee、HFC-365mfc、HFC-C447fec、$CF_3CF_2CH=CHCF_2CF_2CF_2CF_3$(F24E)、HFE-7100及HFE-7200。

以下特定實例僅供說明用，且不以任何方式限制本發明之剩餘部分。

實例

說明

215aa為$CF_3CCl_2CClF_2$	215cb為$CF_3CF_2CCl_3$
216cb為$CCl_2FCF_2CF_3$	225ca為$CHCl_2CF_2CF_3$
235cb為$CH_2ClCF_2CF_3$	235cc為$CH_2FCF_2CClF_2$
244為$C_3H_3ClF_4$	245cb為$CF_3CF_2CH_3$

254eb為CF_3CHFCH_3　　263fb為$CF_3CH_2CH_3$

1234yf為$CF_3CF=CH_2$

實例1

CFC-11與TFE之反應

向400 mL Hastelloy™C震盪管中裝入氯氟化鋁(7 g)及CFC-11(69 g，0.50 mol)。氯氟化鋁係根據美國專利第5,157,171號中之程序來製備。將管於乾冰中冷卻、抽空且以氮淨化3次。將冷卻管置放於隔板中，裝入20 g TFE(0.20 mol)且加熱至41℃。再添加30 g TFE(總共0.50 mol)，最大壓力為58 psig。將管保持在37-41℃下歷時4 h，最終壓力為8吋汞柱真空。排出產物得到棕色固體上124 g透明上清液。下表中給出藉由^{19}F NMR之產物分析。

組份	化學式	GC%
CFC-216ca+cb	$C_3Cl_2F_6$	3.5
CFC-215aa	$CClF_2CCl_2CF_3$	1.1
CFC-215cb	$CCl_3CF_2CF_3$	68.9
CFC-215ca	$CCl_2FCF_2CClF_2$	a
CFC-214cb	$CCl_3CF_2CClF_2$	3.5
CFC-419lca	$CClF_2CF_2CCl_2CF_2CF_3$	13.5
CFC-41-10mca	$CF_3CF_2CCl_2CF_2CF_3$	3.3

在GC痕量分析中與CFC-215cb重疊。^{19}F NMR展示0.8莫耳%之CFC-215ca。

實例2

CFC-11與TFE之反應

將氯氟化鋁(15 g)於CFC-11(600 g，4.37 mol)中之懸浮液抽入經抽空之1 L攪拌高壓釜中。反應器已含有來自先前類似操作之廢催化劑。在15.4℃之溫度及6.3 psig之壓力下起始將經d-檸檬烯抑制之TFE饋入反應器中。經約0.72 h之時程將總共410.6 g TFE(4.11 mol)添加至高壓釜中。反應放熱使反應器中之溫度達至40.2℃。接著使反應物冷卻且排出產物而得到906.9 g粗產物，將其藉由^{19}F NMR分析，結果在下文中給出。

組份	化學式	GC%
CFC-12	CCl_2F_2	0.5
CFC-11	CCl_3F	0.5
HCC-10	CCl_4	3.0
CFC-216cb+ca	$C_3Cl_2F_6$	2.3
CFC-215cb	$CCl_3CF_2CF_3$	71.8
CFC-215ca	$CCl_2FCF_2CClF_2$	10.8
CFC-214cb	$CCl_3CF_2CClF_2$	3.8
CFC-41-10mca	$CF_3CF_2CCl_2CF_2CF_3$	1.4
CFC-419lca	$CClF_2CF_2CCl_2CF_2CF_3$	3.0

實例3

藉由使用氟化氧化鋁催化劑脫氫氟化之$CF_3CF=CH_2$合成

以25 cc研磨至12-20目篩(0.84至1.68 mm)之γ-氧化鋁填充Hastelloy™管式反應器(2.54 cm OD×2.17 cm ID×24.1 cm L)。將催化劑藉由在氮淨化下於200℃下加熱15分鐘來活化且接著與加熱高達425℃之HF/N_2混合物反應以產生16.7 gm經活化氟化氧化鋁。

在350℃之溫度下，將10 sccm氮(1.7×10^{-7} m^3/s)與15 sccm(2.5×10^{-7} m^3/s)$CF_3CF_2CH_3$混合且使其流過反應器。接著使溫度升至400℃，將流速保持恆定。對兩種溫度下之排出物取樣且藉由^{19}F NMR分析。此外，藉由GC分析排出物以測定濃度，其列於表1中。

表1

溫度，℃	N_2流速(sccm)	$CF_3CF_2CH_3$流速(sccm)	濃度(莫耳%)		
			$CF_3CF=CH_2$	$CF_3CF_2CH_3$	Unks
350	10	15	84.2	12.8	3.0
400	10	15	91.3	1.9	6.8

Unks=未知

實例4

使用碳催化劑之$CF_3CF=CH_2$合成

根據實例3之程序，使10 sccm(1.7×10^{-7} m^3/s)氮與15 sccm(2.5×10^{-7} m^3/s)$CF_3CF_2CH_3$之混合物穿過反應器，提供60秒鐘之接觸時間。將流速降低至5 sccm(8.3×10^{-8} m^3/s)氮及7.5 sccm(1.3×10^{-7} m^3/s)$CF_3CF_2CH_3$，提供120秒鐘之接觸時間。對兩組條件下之排出物取樣且藉由^{19}F NMR分析。藉由GC所測定之排出物組成列於表2中。

表 2

溫度，℃	N_2流速 (sccm)	$CF_3CF_2CH_3$流速 (sccm)	濃度，莫耳%		
			$CF_3CF=CH_2$	$CF_3CF_2CH_3$	Unks
400	10	15	6.0	93.9	0.1
400	5	7.5	22.8	76.4	0.8

Unks=未知

實例 5

自 $CHF_2CF_2CH_2F$ 之 $CHF_2CF=CHF$ 合成

向 0.375 吋 (0.95 cm) O.D. Hastelloy™ 鎳合金管中裝入 7.0 公克 (10 cc) 研磨至 12/20 目篩 (0.84 至 1.68 mm) 之 γ-氧化鋁。隨著溫度自 40℃ 升高至 175℃，將管以氮 (50 sccm，8.3×10^{-7} m^3/s) 淨化 20 分鐘。持續氮流，同時將無水氟化氫 (50 sccm，8.3×10^{-7} m^3/s) 添加至反應器中歷時約 1.5 小時。接著經 3.7 小時之時程，隨著管中溫度自 174℃ 增加至 373℃，將氮流速降低至 20 sccm (3.3×10^{-7} m^3/s) 且將氟化氫流速增加至 80 sccm (1.3×10^{-6} m^3/s)。接著在 400℃ 下，將氮流速降低至 10 sccm (1.7×10^{-7} m^3/s) 且將氟化氫流量維持於 80 sccm (1.3×10^{-6} m^3/s) 歷時 1 小時。接著將反應器溫度調節至 290℃ 且將反應器以氮淨化。

將 $CHF_2CF_2CH_2F$ 蒸發且以使其與催化劑維持 120 秒鐘接觸時間之速率饋入反應器中。不存在共饋入之氮。三種溫度下反應器排出物之氣相層析分析列於表 3 中。

表 3

反應器溫度，℃	GC面積%		
	$CHF_2CF_2CH_2F$	$CHF_2CHFCHF_2$	*E*及*Z*-$CHF_2CF=CHF$
275	72.3	5.5	22.0
325	40.8	6.9	51.7
375	27.0	3.2	68.9

實例 6

CFC-215cb經氟化Pd/Al_2O_3催化劑之加氫脫氯

將可購得之氧化鋁上鈀催化劑(0.5% Pd/Al_2O_3，10 cc，14.45 g，12-20目篩(1.68-0.84 mm))置於30.5 cm×1.27 cm o.d. Hastelloy®管中。將管連接至反應器系統且以電熱爐包圍。首先隨著爐溫升至300℃，將催化劑在氮淨化(25 sccm，4.2×10^{-7} m^3/s)下乾燥3小時。使反應器冷卻至150℃，且接著隨著反應器中之溫度增加至300℃，使氫氣(20 sccm，3.3×10^{-7} m^3/s)穿過反應器歷時3小時。在氮流(20 sccm，3.3×10^{-7} m^3/s)下再次將反應器冷卻至150℃。接著根據以下程序將催化劑以氮與氟化氫之混合物氟化：在150℃下，7.5×10^{-7} m^3/s之N_2流速及8.3×10^{-8} m^3/s之HF流速2小時；在150℃下，6.6×10^{-7} m^3/s之N_2流速及1.7×10^{-7} m^3/s之HF流速2小時；在200℃下，6.6×10^{-7} m^3/s之N_2流速及1.7×10^{-7} m^3/s之HF流速2小時；在250℃下，6.6×10^{-7} m^3/s之N_2流速及1.7×10^{-7} m^3/s之HF流速2小時；及在250℃下，4.2×10^{-7} m^3/s之N_2流速及4.2×10^{-7} m^3/s之HF流速2小時。接

著停止氟化氫流且將反應器以氮淨化。

在350℃下，將1:1:2莫耳比之氫、$CF_3CF_2CCl_3$(CFC-215cb)及氟化氫之混合物饋入以上催化劑中，接觸時間為25秒鐘。表4中給出藉由GC-MS所測定之反應器排出物分析。

表4

實例號	GC面積%								
	HFC-245cb	HFC-1234yf	HCFC-235cc	HCFC-235cb	CFC-216cb	HCFC-225ca	CFC-215aa	CFC-216cb	C_6化合物
6a	19.5	6.2	0.6	0.1	4.9	10.4	2.1	44.7	9.9

a. C_6化合物為還原偶合產物E/Z-$C_2F_5CCl{=}CClC_2F_5$與$C_2F_5CH{=}CClC_2F_5$之混合物。

實例7

CFC-215cb經氟化Pd/Al_2O_3催化劑之加氫脫氯

在350℃下，將2:1:2莫耳比之氫、$CF_3CF_2CCl_3$(CFC-215cb)及氟化氫之混合物饋入以上催化劑中，接觸時間為20秒鐘。表5中給出藉由GC-MS所測定之反應器排出物分析。

表5

實例號	GC面積%								
	HFC-245cb	HFC-1234yf	HCFC-235cc	HCFC-235cb	CFC-216cb	HCFC-225ca	CFC-215aa	CFC-216cb	C_6化合物
7[a,b]	57.8	7.3	1.7	0.8	3.2	7.3	0.5	3.6	11.1

a. C_6化合物為還原偶合產物E/Z-$C_2F_5CCl{=}CClC_2F_5$與$C_2F_5CH{=}CClC_2F_5$之混合物。

b. 亦觀察到0.5% 254eb。

實例8

CFC-215cb經氟化Pt/Al_2O_3催化劑之加氫脫氯

將可購得之氧化鋁上鉑催化劑(5% Pt/Al_2O_3，10 cc，9.42 g，12-20目篩(1.68-0.84 mm))置於30.5 cm×1.27 cm o.d. Hastelloy®管中。將管連接至反應器系統且以電熱爐包圍。如實例6所述，將催化劑首先乾燥、還原且氟化。

在250℃下，將4:1莫耳比之氫與$CF_3CF_2CCl_3$(CFC-215cb)之混合物饋入以上催化劑中，接觸時間為30秒鐘。表5中給出藉由GC-MS所測定之反應器排出物分析。

表5

實例號	GC面積%								
	HFC-245cb	HFC-263fb	HFC-254eb	HCFC-244	HCFC-235cc	HCFC-235cb	CFC-216cb	HCFC-225ca	CFC-215aa
8	79.3	1.2	0.8	1.3	0.6	9.3	4.8	1.1	2.9

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於製造$CF_3CF=CH_2$或其與$CHF=CFCHF_2$之混合物之方法。該方法包括在包括氧化鋁、氟化氧化鋁及/或氟化鋁之載體上所支撐之催化有效量之鈀之催化劑存在下，使$CCl_3CF_2CF_3$及視情況選用之$CCl_2FCF_2CClF_2$與H_2接觸，以產生包括$CH_2=CFCF_3$之產物混合物(且當存在$CCl_2FCF_2CClF_2$時，亦包括$CHF=CFCHF_2$)；自該產物混合物回收$CH_2=CFCF_3$或其與$CHF=CFCHF_2$之混合物；及視情況將該產物混合物中任何$CHF=CFCHF_2$之至少一部分與該產物混合物中之$CH_2=CFCF_3$分離。饋入反應區之H_2與總$CCl_3CF_2CF_3$及$CCl_2FCF_2CClF_2$之莫耳比在約1:1與約5:1之間。本發明亦提供另一種用於製造$CH_2=CFCF_3$及其與$CHF=CFCHF_2$之混合物之方法。此方法包括(a)在催化有效量之氫化催化劑存在下，使$CCl_3CF_2CF_3$及視情況選用之$CCl_2FCF_2CClF_2$與H_2反應，以形成$CH_3CF_2CF_3$(且當存在$CCl_2FCF_2CClF_2$時，亦形成$CH_2FCF_2CHF_2$)；(b)使來自(a)之$CH_3CF_2CF_3$及視情況選用之任何$CH_2FCF_2CHF_2$脫氫氟化，以形成包括$CH_2=CFCF_3$之產物混合物，且若存在$CH_2FCF_2CHF_2$，亦包括$CHF=CFCHF_2$；(c)自(b)中所形成之該產物混合物回收$CH_2=CFCF_3$或其與$CHF=CFCHF_2$之混合物；及視情況(d)將(b)中所形成之該產物混合物中任何$CHF=CFCHF_2$之至少一部分與(b)中所形成之該產物混合物中之$CH_2=CFCF_3$分離。

本發明亦提供包括$CH_2=CFCF_3$及/或$CHF=CFCHF_2$之組合

物，其包括適用作致冷劑、發泡劑、清潔劑及噴霧劑之組合物，及包括(a)$CF_2HCF=CFH$及(b)HF之共沸組合物。

六、英文發明摘要：

A process is disclosed for making $CF_3CF=CH_2$ or mixtures thereof with $CHF=CFCHF_2$. The process involves contacting $CCl_3CF_2CF_3$ and optionally $CCl_2FCF_2CClF_2$ with H_2 in the presence of a catalyst including a catalytically effective amount of palladium supported on a support of alumina, fluorided alumina and/or aluminum fluoride, to produce a product mixture including $CH_2=CFCF_3$(and when $CCl_2FCF_2CClF_2$ is present, $CHF=CFCHF_2$); recovering $CH_2=CFCF_3$ or a mixture thereof with $CHF=CFCHF_2$ from the product mixture; and optionally, separating at least a portion of any $CHF=CFCHF_2$ in the product mixture from the $CH_2=CFCF_3$ in the product mixture. The mole ratio of H_2 to the total of $CCl_3CF_2CF_3$ and $CCl_2FCF_2CClF_2$ fed to the reaction zone is between about 1:1 and about 5:1. The present invention also provides another process for making $CH_2=CFCF_3$ or mixtures thereof with $CHF=CFCHF_2$ This process involves (a) reacting $CCl_3CF_2CF_3$ and optionally $CCl_2FCF_2CClF_2$ with H_2 in the presence of a catalytically effective amount of a hydrogenation catalyst to form $CH_3CF_2CF_3$ (and when $CCl_2FCF_2CClF_2$ is present, $CH_2FCF_2CHF_2$); (b) dehydrofluorinating $CH_3CF_2CF_3$ and optionally any $CH_2FCF_2CHF_2$ from (a) to form a product

mixture including $CH_2=CFCF_3$, and if $CH_2FCF_2CHF_2$ is present, $CHF=CFCHF_2$; (c) recovering $CH_2=CFCF_3$ or a mixture thereof with $CHF=CFCHF_2$ from the product mixture formed in (b); and optionally (d) separating at least a portion of any $CHF=CFCHF_2$ in the product mixture formed in (b) from the $CH_2=CFCF_3$ in the product mixture formed in (b).

The present invention also provides compositions involving $CH_2=CFCF_3$ and/or $CHF=CFCHF_2$, including compositions useful as refrigerants, foam blowing agents, cleaning agents and aerosols and azeotropic compositions involving (a) $CF_2HCF=CFH$ and (b) HF.

十、申請專利範圍：

1. 一種用於製造$CH_2=CFCF_3$或其與$CHF=CFCHF_2$之混合物之方法，其包含：

在一反應區中在包含選自由氧化鋁、氟化氧化鋁、氟化鋁及其混合物組成之群之載體上所支撐之催化有效量之鈀之催化劑存在下使$CCl_3CF_2CF_3$及視情況選用之$CCl_2FCF_2CClF_2$與H_2接觸，以產生包含$CH_2=CFCF_3$之產物混合物，且當$CCl_2FCF_2CClF_2$存在時，亦包含$CHF=CFCHF_2$，其中饋入該反應區之H_2與總$CCl_3CF_2CF_3$及$CCl_2FCF_2CClF_2$之莫耳比在約1:1與約5:1之間；

自該產物混合物回收$CH_2=CFCF_3$或其與$CHF=CFCHF_2$之混合物；及視情況

將該產物混合物中任何$CHF=CFCHF_2$之至少一部分與該產物混合物中之$CH_2=CFCF_3$分離。

2. 如請求項1之方法，其中與H_2接觸之$C_3Cl_3F_5$主要為$CCl_3CF_2CF_3$。

3. 如請求項1之方法，其中與H_2接觸之$C_3Cl_3F_5$係藉由使$CF_2=CF_2$與CCl_3F反應而製得。

4. 如請求項3之方法，其中$CF_2=CF_2$與CCl_3F之莫耳比大於1:1且其中產生$CCl_3CF_2CF_3$與$CClF_2CF_2CCl_2CF_2CF_3$之混合物。

5. 如請求項1之方法，其中與H_2接觸之$C_3Cl_3F_5$包括$CCl_2FCF_2CClF_2$且該產物混合物包括$CHF=CFCHF_2$。

6. 一種用於製造$CH_2=CFCF_3$或其與$CHF=CFCHF_2$之混合物

之方法，其包含：

(a)在催化有效量之氫化催化劑存在下，使$CCl_3CF_2CF_3$及視情況選用之$CCl_2FCF_2CClF_2$與H_2反應，以形成$CH_3CF_2CF_3$，且若存在$CCl_2FCF_2CClF_2$，亦形成$CH_2FCF_2CHF_2$；

(b)使來自(a)之$CH_3CF_2CF_3$及視情況選用之任何$CH_2FCF_2CHF_2$脫氫氟化，以形成包含$CH_2=CFCF_3$之產物混合物，且當存在$CH_2FCF_2CHF_2$時，亦包含$CHF=CFCHF_2$；

(c)自(b)中所形成之該產物混合物回收$CH_2=CFCF_3$或其與$CHF=CFCHF_2$之混合物；及視情況

(d)將(b)中所形成之該產物混合物中任何$CHF=CFCHF_2$之至少一部分與(b)中所形成之該產物混合物中之$CH_2=CFCF_3$分離。

7. 如請求項6之方法，其中與H_2接觸之該$C_3Cl_3F_5$包括$CCl_2FCF_2CClF_2$；其中將(a)中所產生之$CH_2FCF_2CHF_2$與(a)中所產生之$CH_3CF_2CF_3$分離；且其中在(b)中經脫氫氟化之$C_3H_3F_5$基本上不含$CH_2FCF_2CHF_2$。

8. 如請求項6之方法，其中與H_2接觸之該$C_3Cl_3F_5$包括$CCl_2FCF_2CClF_2$；其中在(b)中經脫氫氟化之$C_3H_3F_5$包括$CH_3CF_2CF_3$；且其中(b)中所形成之該產物混合物包括$CHF=CFCHF_2$。

9. 如請求項8之方法，其中回收基本上不含$CHF=CFCHF_2$之$CH_2=CFCF_3$。

10. 如請求項8之方法，其中回收基本上不含$CH_2=CFCF_3$之$CHF=CFCHF_2$。

11. 一種組合物，其包含：

(a)$CF_2HCF=CFH$，及

(b)HF；其中HF係以與$CF_2HCF=CFH$形成共沸組合之有效量存在。

12. 一種適用作致冷劑之組合物，其包含*Z*-$CHF=CFCHF_2$。

13. 一種適用作致冷劑之組合物，其包含*E*-$CHF=CFCHF_2$。

14. 如請求項12或13之組合物，其另外包含CF_3I。

15. 一種組合物，其包含：

(1)$CH_2=CFCF_3$；

(2)$CHF=CFCHF_2$；及

(3)至少一種阻燃化合物。

16. 如請求項15之組合物，其中組份(3)包含至少一種選自由以下各物組成之群之化合物：氫氟碳化物、氫氯氟碳化物、全氟碳化物、全氟酮、溴全氟酮、全氟碸、氫氟碸、溴氟碸、全氟聚醚、氫氟聚醚、氫氟醚、氯氟碳化物、溴氟碳化物、溴氯氟碳化物、氫溴碳化物、碘氟碳化物及氫溴氟碳化物。

17. 如請求項16之組合物，其中組份(3)包含至少一種選自由以下各物組成之群之化合物：$CF_3CF=CHF$、CF_3CHF_2、CHF_3、CF_3CHFCF_3、$CF_3CH_2CF_3$、CF_3I及$CF_3CBr=CH_2$。

18. 一種適用作發泡劑之組合物，其包含*Z*-$CHF=CFCHF_2$。

19. 一種適用作發泡劑之組合物，其包含*E*-$CHF=CFCHF_2$。

20. 一種適用作發泡劑之組合物，其包含：

(1)$CH_2=CFCF_3$；

(2)$CHF=CFCHF_2$；及

(3)至少一種選自由以下各物組成之群之化合物：CHF_2CH_3、CHF_2CHF_2、CF_3CH_2F、CF_3CH_3、$CF_3CH_2CHF_3$、$CF_3CH=CHCF_3$、$CF_3CF=CHF$、$CF_3CH=CH_2$、丙烷、正丁烷及二甲醚。

21. 一種適用作清潔劑之組合物，其包含*Z*-$CHF=CFCHF_2$。

22. 一種適用作清潔劑之組合物，其包含*E*-$CHF=CFCHF_2$。

23. 一種適用作清潔劑之組合物，其包含：

(1)$CH_2=CFCF_3$；

(2)$CHF=CFCHF_2$；及

(3)至少一種選自由以下各物組成之群之化合物：CH_2Cl_2、CH_3CCl_3、CH_2ClCH_2Cl、*E*-或*Z*-$CHCl=CHCl$、三氯乙烯、全氯乙烯、正丙基溴化物、甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、甲基-第三丁基醚、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、丙酮、甲基乙基酮、丁基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、六甲基二矽氧烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、己烯、庚烯、$CF_3CH_2CF_2CH_3$、$CF_3CHFCHFCF_2CF_3$、環-$CF_2CF_2CF_2CHFCH_2$-、$C_4F_9OCH_3$及$C_4F_9OC_2H_5$。

24. 一種噴霧劑清潔組合物，其包含：

(i)作為噴霧劑推進劑之$CH_2=CFCF_3$；

(ii)至少一種選自由以下各物組成之群之溶劑：(a)選

自由飽和氯碳化物、不飽和氯碳化物及飽和溴碳化物組成之群之鹵化化合物，(b)選自由醇、醚、酮、酯及矽氧烷組成之群之含氧化合物，及(c)式C_nH_{2n+2}之烴及式C_mH_{2m}之烴，其中m及n為4至8之整數；及

(iii)至少一種選自由飽和氫氟碳化物、不飽和氫氟碳化物、飽和氫氟醚、不飽和氫氟醚及不飽和鹵氟碳化物組成之群之氟化化合物。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)