

公 告 本

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92100675 ※IPC分類： C07c 21/19※ 申請日期： 92-01-13

壹、發明名稱

(中文) 六氟-1,3-丁二烯的純化方法(英文) Purification of Hexafluoro-1,3-butadiene貳、發明人 (共 2 人)發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)姓名：(中文) 史帝文·安諾得·克魯西(英文) Steven Arnold Krouse住居所地址：(中文) 美國賓州塔馬夸·曼特維爾路 RR3, 136 號信箱

(英文)

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.參、申請人 (共 1 人)申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)姓名或名稱：(中文) 氣體產品及化學品股份公司(英文) Air Products and Chemicals, Inc.住居所或營業所地址：(中文) 美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號(英文) 7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA18195-1501, US國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.代表人：(中文) 威廉·F·馬許(英文) William F. Marsh 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 約翰·蕭杜爾

(英文) John Chodur

住居所地址：(中文) 美國賓州聶斯魁霍林·崔爾巷帝爾 76 號

(英文)

國籍：(中文) 美國 (英文) U.S.A.

發明人 3

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) (英文)

發明人 4

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) (英文)

發明人 5

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) (英文)

發明人 6

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) (英文)

捌、聲明事項

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：_____

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

- 1. _____
- 2. _____
- 3. _____

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

- 1. 美國；2002/01/16；10/050,352
- 2. _____
- 3. _____
- 4. _____
- 5. _____
- 6. _____
- 7. _____
- 8. _____
- 9. _____
- 10. _____

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

- 1. _____
- 2. _____
- 3. _____

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

- 1. _____
- 2. _____
- 3. _____

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

- 1. _____
- 2. _____
- 3. _____

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

發明所屬之技術領域

本發明係關於六氟-1,3-丁二烯的純化方法，並且更特別地是關於使用吸附劑完成所希冀之純化的該方法。

發明背景

六氟-1,3-丁二烯（HFBD）在半導體製造中作用為氧化矽及相關材料的蝕刻劑。半導體業所使用的 HFBD 必須具有超高純度。市售 HFBD 為 99.0 至 99.9 體積%純度，並包含有部分氟化及氯化之丁二烯同質異構體、丁二烯二聚體、原始材料及溶劑的混合物。半導體業要求更高純度的 HFBD。

使用吸附劑由全氟化飽和化合物移除全氟化烯系雜質係為所熟知。例如，美國專利第 3,696,156 號揭示一種使用氧化鋁而由飽和氟全鹵碳化物移除氣相烯系雜質的方法。該方法係於 180°C 至 250°C 的溫度範圍下進行。

美國專利第 5,300,714 號、相關專利案件美國專利第 5,507,941 號及歐洲專利第 0457613B1 號教導在室溫下將液體與氧化鋁型化合物接觸，而由飽和氟全鹵碳化物液體移除烯系雜質。使用 5Å 分子篩係經揭示；然而，除了對照實例的吸附劑以外，其在用於由全氟化烷移除全氟異丁烯之美國專利第 5,300,714 號的表 3 中所示的任一吸附劑中具有最低的效率（33%）。液態接觸及高於室溫的溫度為必要，且並無一種烯系雜質較另一種烯系雜質優先移除的說

明。並未提及移除水分、氫氟酸和/或異丙醇，其係為 HFBD 的雜質。

日本專利第 10287595 號揭示使用吸附劑而由飽和化合物六氟乙烷移除 C₂ 氫氟碳化物雜質 (C₂HFC)。適當的吸附劑包含有：沸石，其平均孔隙直徑為 3.5- 11 埃，且氧化矽/氧化鋁比率小於或等於 2.0；以及含碳吸附劑，其平均孔隙直徑為 3.5- 11 埃。據悉該吸附劑可將六氟乙烷中的 C₂HFC 降低至 10 ppm 或更低。

就含氟未飽和化合物的純化而言，美國專利第 3,381,041 號揭示使用 0 至 150°C 的硫酸及含水銀型化合物，而由飽和與未飽和氫氟碳化物移除烯系雜質。然而，並未揭示使用諸如沸石之吸附劑將雜質移除。

無論前揭進展為何，提供一種用於將 HFBD 純化成大於 99.99%純度的方法係為所希冀。提供使用吸附劑移除雜質的該種方法更為所希冀。提供一種用於由 HFBD 移除氫氟碳化物雜質與非氫氟碳化物雜質（諸如水、氫氟酸和/或醇）而使 HFBD 之該種雜質小於 0.01%的方法更為所希冀。

在此引用的所有參考資料係完全併入本案以作為參考。

發明內容

因此，本發明提供一種用於純化 HFBD 的方法，該方法包含有：(a) 將含有該 HFBD 的組成物與吸附劑接觸，

以便由該 HFBD 移除至少二種雜質，該至少二種雜質係選自水、醇、氫氟酸與氟化烯所組成之族群，其中該吸附劑為平均孔隙直徑約 5\AA 的固體，且係以每小時至少 2.7 公斤該 HFBD 的速率將該 HFBD 與該吸附劑接觸；以及 (b) 由該吸附劑將純化 HFBD 製品進行回收，該純化 HFBD 製品包含至少 99.9 體積% 的 HFBD、減量的該雜質與小於 0.1 體積% 的六氟-2-丁炔。

亦提供一種方法，包含有：(a) 將含有該 HFBD 的組成物與吸附劑接觸，以便由該 HFBD 移除至少二種雜質，該至少二種雜質係選自水、醇、氫氟酸與氟化烯所組成之族群，其中該吸附劑為平均孔隙直徑約 5\AA 的固體；以及 (b) 由該吸附劑將純化 HFBD 製品進行回收，該純化 HFBD 製品包含大於 99.96 體積% 的 HFBD、減量的該雜質與小於 0.04 體積% 的六氟-2-丁炔。

更提供一種方法，包含有：(a) 將含有該 HFBD 的組成物與吸附劑接觸，以便由該 HFBD 移除至少二種雜質，該至少二種雜質係選自水、醇、氫氟酸與氟化烯所組成之族群，其中該吸附劑為長度至少 30 公分且內徑至少 2.5 公分之塔中的固體填充床，而該接觸包含將含有該 HFBD 的進料氣體流過該填充床；以及 (b) 由該吸附劑將純化 HFBD 製品進行回收，該純化 HFBD 製品包含至少 99.9 體積% 的 HFBD、減量的該雜質與小於 0.1 體積% 的六氟-2-丁炔。

額外提供一種方法，包含有：(a) 將含有該 HFBD 的組成物與吸附劑接觸，以便由該 HFBD 移除至少二種雜

質，該至少二種雜質係選自水、醇、氫氟酸與氟化烯所組成之族群，其中該吸附劑為平均孔隙直徑約 5Å 的固體；(b) 由該吸附劑將純化 HFBD 製品進行回收，該純化 HFBD 製品包含大於 99.9 體積%的 HFBD、減量的該雜質與小於 0.1 體積%的六氟-2-丁炔；以及 (c) 在該吸附劑已進行至少一次該接觸與該回收的循環後，將該吸附劑再生，其中該再生包含在乾燥鈍氣的沖洗下加熱該廢吸附劑，並接著在進行新的該接觸前，將該經加熱的吸附劑冷卻至室溫。

亦提供以本發明之方法所製做的 HFBD。

實施方式

過去以吸附劑將氫氟碳化物進行純化的努力皆仰賴吸附劑與烯系化合物的反應性作為其移除的基礎。本發明係部分基於本發明人的驚人發現，其發現某些吸附劑可在未與 HFBD 有實質反應下，將雜質由 HFBD 移除。

藉由本研究，本發明人已發現將 HFBD 吸附於某些吸附劑乃為放熱過程，其提供引發 HFBD 親核重新排列成六氟-2-丁炔 (HFB) 所需的熱能。該重新排列同樣為快速且放熱。在 3/4" (1.91 公分) 外徑 (OD) × 34" (86.4 公分) 長的吸附劑塔中，在數秒內觀察到超過 400°C 的塔溫度與超過 60 psig 的壓力。該親核重新排列的基礎化學係見諸於文獻中。(Miller 等人., JACS 1767- 1768 (1961 年 4 月 5 日); Weigert, 65 J. Fluorine Chem 67- 71 (1993); Chambers 等人., 91 J. Fluorine Chem 63- 68 (1998))。這

種行為如果可能發生的話，將使其難以安全地擴大吸附劑填充床。

本發明得以在未將 HFBD 實質異構體化而形成 HFB 的情況下，由 HFBD 移除至少一種雜質，該至少一種雜質係選自由水、醇、氫氟酸與氟化烯所組成之族群。來自 HFBD 製造的該雜質最好將製品以氣相形式流過固體吸附劑填充床而移除，其係選擇性地移除副產品、溶劑、未反應的原始材料及部分反應的原始材料。本發明方法之實施例的方法流程圖示於第 1 圖中。來自氣源儲槽 T1 的氣流會流過流量指示器 FI、閥門 V1、吸附劑填充床 1、閥門 V2、壓力指示器 PI 及流量控制閥 V3，而進入接收儲槽 T2。

使用於本發明方法的較佳吸附劑較先前使用的吸附劑進步，因為當雜質吸附時，主成分（HFBD）被排除在吸附劑外，因此使用較少的填充床便可產生純化製品，並避免發生有害的分解反應。此外，使用該較佳吸附劑可使純化得以在較先前更高的溫度下進行。使用包含微小孔隙吸附劑（排除 HFBD）的吸附劑，而改良 HFBD 的純化。本發明的最佳吸附劑為可控孔隙尺寸約 5\AA 的分子篩，其有效地排除 HFBD 吸附進入內部孔隙容積。因此，平均孔隙尺寸小於 6\AA 的吸附劑為較佳，平均孔隙尺寸 4\AA 至 6\AA 的吸附劑為更佳，以及 5\AA 的分子篩為最佳。

包含鋁以外之組織元素的諸多種無機微孔金屬矽酸鹽對於 HFBD 純化亦為有用。例如，矽鋁磷酸鹽 SAPO-42 與 A 型沸石具有相同結構。較佳的結晶化鋁矽酸鹽通常意

指選自由下列結構所組成之族群的沸石，其中該結構含有 8 組氧環開孔，並具有 4-5Å 之名目有效孔隙入口。這些沸石通常具有微小孔隙，並作為 4Å 與 5Å 型的篩孔，而將有效直徑大於 5Å 的分子排除。廣義而言，在本方法條件下為穩定並排除 HFBD 進入內部孔隙容積的任何金屬矽酸鹽皆適用於本發明方法。根據其有效性及所呈現的效用，微小孔隙的沸石為較佳，且 A 型沸石為最佳。較佳的沸石組成物包含有 A 型沸石、ZK-4、ZK-5、斜方沸石、毛沸石、鈉菱沸石及鉀沸石。該沸石可為合成或天然形成，並可與諸多種陽離子交換，以改變對雜質的平衡親合力或改變通向沸石之微小孔隙的尺寸。例如，NaA 沸石（稱為 4A 型）的孔隙尺寸可藉由習知離子交換法將大多數的鈉離子以鈣取代而進行修改係為所熟知。所形成的 CaA 沸石稱為 5A 型，並將吸附 NaA 所排除的分子。

其他較不佳的吸附劑可配合排除 HFBD 的吸附劑使用，以由加工氣流移除各種雜質。該吸附劑包含有（但非僅限於此）3Å 分子篩、13X 分子篩、活性碳、氟化鈉、活性氧化鋁及其混合物。本發明人已發現當 13X 填充床（最好含有約 0.5 至 2.5 重量%的水）置於包含 5Å 分子篩之填充床的入口處時，可獲得最純的製品。本發明實施例之方法流程圖示於第 2 圖中。

來自氣源儲槽 T1 的氣流會流過流量指示器 FI、閥門 V1、包含 13X 分子篩的吸附劑填充床 1、閥門 V2、壓力指示器 PI、流量控制閥 V3、包含 5Å 分子篩的吸附劑填充床

2、閥門 4,5，而進入接收儲槽 T2。

將本方法擴大至超過 1/4" OD (0.64 公分 OD 及 0.46 公分 ID 或內徑) 的填充床尺寸，則發現幾乎所有過篩的吸附劑皆促使 HFBD 重新排列成 1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁炔。此過程伴隨著壓力與溫度的快速增加。然而，5Å 分子篩係於未促使重新排列的狀況下，成功達成希冀的純度水平。藉由在填充床與含有 HFBD 的進料氣體接觸並產生純化 HFBD 製品時，該吸附劑將填充床溫度維持於或低於約 35°C 的能力，便可確認本發明額外的較佳吸附劑。

因此，本發明的較佳純化方法包含有使用如下的 5Å 分子篩。5Å 分子篩吸附劑捕捉阱 (亦即第 1 圖的吸附劑填充床 1) 係於高溫及乾燥氮氣沖洗下裝料與活化而進行製備。活化期間的填充床溫度以大於 500°F (260°C) 為佳。在純化步驟之前，得以接著將捕捉阱冷卻至室溫。在多次的純化循環之後，可使用相同程序將廢填充床再生。倘若水分移除對於純化 HFBD 的最終消費者並不重要，則可省略 5Å 分子篩活化步驟。接著將氣源儲槽 T1 連接至吸附劑填充床 1 的前端，並接著以真空泵將儲槽與填充床抽真空。當系統不漏氣且低於 0.02 Torr (2.7 Pa) 的絕對壓力時，接著將接收儲槽 T2 的溫度降低至低於氣源儲槽 T1 的溫度。-100°F 至 32°F (-73.3°C 至 0°C) 的溫度為較佳。更低 (諸如液態氮) 與更高的溫度亦可行，只要氣源儲槽 T1 的溫度高於接收儲槽 T2 的溫度即可，但是較為不佳。

關閉流量控制閥 V3，開啓氣源鋼瓶，而將系統 (壓

力指示器 PI) 提升至氣源儲槽的蒸氣壓。觀察到 10 至 15 psig (69 至 103 kPa) 的壓力。接著藉由開啓流量控制閥 V3 並以流量指示器 FI 監控流量，而開始收集純化製品。流量最好維持在 1.5 至 8.0 lbs/hr (0.68 至 3.6 kg/hr) 之間。基於經濟上的考量，更高的流速為更佳，而更低的流速則較不佳。在某些實施例中，流速大於 2.7 kg/hr，而大於 3 kg/hr 為較佳。

在藉由流量控制閥 V3 降低流速的該方法期間，在壓力指示器 PI 所觀察到的系統壓力指示可達到的最大流量，並維持在高於 -4 psig (-28 kPa)，最好為 1 至 4 psig (6.9 至 28 kPa)。純化可於更低壓下進行，雖然會犧牲 5Å 分子篩填充床的容量。當 (1) 接收儲槽裝滿，(2) 5Å 分子篩填充床耗費完和/或 (3) 當氣源儲槽用完時，便終止純化。接著將接收儲槽 T2 隔離並加熱至室溫。

在本發明的較佳實施例中，填充床裝料於 OD 大於 0.635 公分 (至少 2.7 公分為較佳) 的塔 (不鏽鋼塔為較佳) 中。該塔 (及位於其中的填充床) 具有至少 30 公分的較佳長度及至少 2.5 公分的較佳 ID，至少 5.1 公分為更佳。填充床最好包含有 5Å 分子篩或作為固體吸附物的類似物。5Å 分子篩對於 HFBD 的性質使本發明人得以安全地放大純化方法，而滿足半導體業所希冀的低雜質水平。

本發明可產生純度大於 99.9 體積% (最好大於 99.96%) 的 HFBD。所移除的雜質通常包含 (但並非僅限於此) 水、醇 (諸如異丙醇等)、氫氟酸及有機物，該有機物為諸

如氟化烯、甲烷、乙烷、乙炔、丙烷、丙炔、丁烷與丁炔。所移除的氟化烯通常包含（但並非僅限於此）C₂ 氟碳乙炔、C₂ 氫氟碳乙炔、C₂ 氫氟氫碳乙炔、C₃ 氟碳丙炔、C₃ 氫氟碳丙炔、C₃ 氫氟氫碳丙炔、C₄ 氟碳丁炔與丁二炔、C₄ 氫氟碳丁炔與丁二炔，以及 C₄ 氫氟氫碳丁炔與丁二炔。

純化 HFBD 製品中的水濃度最好較不純的 HFBD 原料至少低 100 ppm，最好至少低 1000 ppm。

純化 HFBD 製品中的醇濃度最好較不純的 HFBD 原料至少低 10 ppm，最好至少低 100 ppm。

純化 HFBD 製品中的氟化烯濃度最好較不純的 HFBD 原料至少低 10 ppm，最好至少低 100 ppm。

純化 HFBD 製品中的氫氟酸濃度最好較不純的 HFBD 原料至少低 10 ppm，最好至少低 100 ppm。

在未產生實質數量之六氟-2-丁炔的情況下完成純化。在特別較佳的實施例中，純化 HFBD 製品包含小於 0.1 體積%（小於 0.04 體積%為更佳）的六氟-2-丁炔。

本發明將參考下列實例進行更詳細的說明，但應瞭解地是本發明並非僅限於此。

實例

六氟-1, 3-丁二烯（C₄F₆）係由三個供應商購得：Ausimont(Thorofare, NJ)、PCR/Lancaster(Windham, NH) 及 American Gas Products（俄羅斯氣源），並以 Ausimont 為最佳。氣源鋼瓶為由 5 lb（2.3 kg）至 110 lb（50 kg）

的最大充氣尺寸。可由各供應商購得之最高純度製品的試樣係以 GC-MS, GC-AED 及 GC-FTIR 進行分析。根據 GC-AED 分析的碳 179 nm 面積計算，該製品的純度皆未超過 99.9 體積 %。

倘若鈍氣水平很高，則以熟知的換氣或可控排氣程序進行移除。除了鈍氣（氮氣與氧氣）以外，換氣程序顯示未對雜質有任何正面影響。

實例 1- 3 所使用的 5Å 分子篩捕捉阱係以下列方式活化。

將 1.6 lb (0.73 kg) 的 5Å 分子篩 (advanced Specialty Gas Equipment, Middlesex, NJ) 裝料於 2" (5.08 cm) 內徑 × 16" (40.64 cm) 長之不鏽鋼塔 (具有約 0.093" (0.236 cm) 的壁厚) 中。將該填充床連接至流量 50- 500 sccm 的乾燥氮氣源。填充床溫度上升至 500°F (260°C)。在 24 小時後，終止氮氣沖洗，將熱源關閉，並以真空泵將填充床抽真空至小於 1 Torr (133 Pa)，直至填充床溫度到達室溫為止。

實例 1：以 5Å 分子篩進行 88 lb/40 kg 之 HFBD 的純化

參考第 1 圖，由 Ausimont 公司所供應之 110 lb (49.9 kg) 的 HFBD 鋼瓶 (其鈍氣已以控制排氣移除) 係作用為氣源儲槽 T1。將系統抽真空至 0.02 Torr (2.7 Pa)，並以乾冰將接收儲槽 T2 冷卻至 -100°F (-73.3°C)。接著使用控制閥將系統壓力維持在大於 -4 psig (-28 kPa) 且流速小於或等於 8 lb/hr (3.6 kg/hr)。在 6 小時後，輸送完成並

將接收儲槽 T2 隔離與移開。連接後續的接收儲槽，並將系統（包含 5Å 分子篩填充床）抽真空至小於 0.02 Torr (2.7 Pa)。雖非必要，但已觀察到在填料期間將 5Å 分子篩抽真空可延長其使用壽命。重複該程序直至四個接收儲槽皆填充至 22 lb (10 kg) 為止。輸送前之氣源儲槽 T1 中的組成物及四個接收儲槽中之純化材料的組成物係表示於以下的表 1 中。獲得大於 99.99% 的製品純度。

表 1. 實例 1 之傳輸與製品氣體的組成物

種類	氣源 (110lb/50kg)	第 1 號接收 儲槽 (22lb/10kg)	第 2 號接收 儲槽 (22lb/10kg)	第 3 號接收 儲槽 (22lb/10kg)	第 4 號接收 儲槽 (22lb/10kg)
氬	0	0	0	0	0
氫氣	75.4	0	0	5.4	1.6
氮氣	175.6	6.5	2.0	6.6	2.2
甲烷	10.7	0	0	2.0	0.7
一氧化碳	0	0	0	0	0
六氟-2-丁炔	54.4	25.6	30.0	33.1	31.2
丙烯	11.4	24.6	20.7	30.8	27.8
C ₄ 碳氟化物	30.0	63.3	1.6	6.0	11.2
異丙醇	0	0	0	0	0
C ₄ 氯氟碳化物	13.8	6.4	0	0	0
環辛氟二烯	0	0	0	0	0
水	250	10	10	10	10
氫氟酸	1	1	1	1	1
總量(ppm _v)	622.3	137.6	65.3	94.9	85.7
純度(體積%)	99.938	99.986	99.993	99.991	99.992

實例 2：以 5Å 分子篩進行 99 lb/45 kg 之 HFBD 的純化

再次參考第 1 圖，由 Ausimont 公司所供應之 110 lb 的 HFBD 鋼瓶（其鈍氣已以控制排氣移除）係作用為氣源

儲槽 T1。將系統抽真空至 0.02 Torr，並以乾冰將接收儲槽 T2 冷卻至 -100°F (-73.3°C)。接著使用控制閥將系統壓力維持在大於 -4 psig (-28 kPa) 且流速小於或等於 8 lb/hr (3.6 kg/hr)。該輸送係以 8 小時為間隔而中斷。在該期間，氣源與接收儲槽 T1 與 T2 被關閉並隔離。將系統的其餘部分（包含吸附劑填充床）抽真空。隔天早晨恢復輸送，並持續至接收儲槽裝滿為止。該特別的輸送花費三個 8 小時的循環而完成。雖非必要，但已觀察到在填料期間將 5\AA 分子篩抽真空可延長其使用壽命。輸送前之氣源儲槽中的組成物及接收儲槽中之純化材料的組成物係表示於以下的表 2 中。獲得大於 99.98% 的製品純度。

表 2. 實例 2 之傳輸與製品氣體的組成物

種類	氣源儲槽 (110lb/50kg)	接收儲槽 (99lb/10kg)
氦	0	0
氫氣	65.7	0
氮氣	163.6	7.9
甲烷	0	0
一氧化碳	0	0
六氟-2-丁炔	3.3	139.9
丙烯	99.7	0
C ₄ 碳氟化物	65.9	1.55
異丙醇	12.4	0
C ₄ 氯氟碳化物	7.16	24.9
環辛氟二烯	0	0.7
水	350	10
氫氟酸	1	1
總量 (ppm _v)	768.8	186.6
純度 (體積%)	99.92	99.982

實例 3：以 5Å 分子篩分級收集進行 HFBD 的純化

再次參考第 1 圖，由 Ausimont 公司所供應之 110 lb 的 HFBD 鋼瓶（其鈍氣已以控制排氣移除）係作用為氣源儲槽 T1。將系統抽真空至 0.02 Torr，並以乾冰將接收儲槽 T2 冷卻至 -100°F（-73.3°C）。接著使用控制閥將系統壓力維持在大於 -4 psig（-28 kPa）且流速小於或等於 8 lb/hr（3.6 kg/hr）。尺寸由 2 lb（0.91 kg）至 20 lb（9.1 kg）之超過二十個不同的接收儲槽係由該接收儲槽進行充氣。在氣源鋼瓶逐漸變空期間，本發明人隨機選擇三個連續的接收儲槽填充床進行分析。在各接收儲槽填充期間，該氣源與接收儲槽係關閉與隔離。將系統的其餘部分（包含吸附劑填充床）抽真空。接著恢復輸送。輸送前之氣源儲槽中的組成物及三個接收儲槽中之純化材料的組成物係表示於以下的表 3 中。獲得大於 99.98% 的製品純度。

表 3. 實例 3 之傳輸與製品氣體之組成物

種類	氣源 (110lb/50kg)	第 1 號接收儲槽 (5lb/2.3kg)	第 2 號接收儲槽 (2lb/0.91kg)	第 3 號接收儲槽 (2lb/0.91kg)
氬	0	0	0	0
氫氣	35.6	1.4	0	0
氮氣	160.0	8.8	18.8	15.0
甲烷	6.7	33	0	19.3
一氧化碳	0	0	0	0
六氟-2-丁炔	1.9	29.1	15.0	41.4
丙烯	29.4	17.3	22.8	8
C ₄ 碳氟化物	109.6	6.0	9.0	30.7
異丙醇	0	0	0	0
C ₄ 氟碳化合物	14.9	0	0	0
環辛氟二烯	0.8	0	0	0
水	150	10	10	10
氫氟酸	1	1	1	1
總量 (ppm _v)	509.9	107.6	76.6	125.4
純度 (體積%)	99.949	99.989	99.992	99.987

對照實例 4：以 13X 進行 HFBD 的純化

將 1.9 lb(0.86 kg) 的 13X 分子篩裝料於 2"(5.08 cm) 內徑 × 16"(40.64 cm) 長的不鏽鋼塔(具有約 0.093"(0.236 cm) 的壁厚) 中。將填充床連接至流量 50- 500 sccm 的乾燥氮氣源。填充床溫度上升至 500°F。在 24 小時後，終止氮氣沖洗，將熱源關閉，並以真空泵將填充床抽真空至小於 1 Torr (133 Pa)，直至填充床溫度到達室溫為止。所產生之 31 克的活化 13X 接著置於 3/4" 外徑 (1.9 cm 外徑與 1.6 cm 內徑) × 18"(46 cm) 長的不鏽鋼管中，以進行 HFBD 純化。

再次參考第 1 圖，使用市售等級的 HFBD 作為氣源儲槽 T1。將系統抽真空至 0.02 Torr，並以乾冰將接收儲槽

T2 冷卻至 -100°F (-73.3°C)。關閉流量控制閥 V3，開啓氣源儲槽 T1，且供應至填充床的起始流量為 3 gm/hr ，以試圖在調整階段 (C_4F_6 的吸附) 期間，將填充床溫度維持在低於 80°F (27°C)。在 25 分鐘後，填充床溫度快速爬升至 150°F (66°C)。此時，試樣分析顯示材料已完全異構化成六氟-2-丁炔。此種異構化方法亦適用於氧化鋁、活性碳及其他大孔隙分子篩 (諸如鈉絲光沸石)。

雖然本發明已參考其具體實例而詳細地說明，但是熟諳本技藝者顯然可在不離開其精神與範疇下完成各種改變與修改。

圖式簡單說明

本發明將配合下列圖式進行說明，其中相似的參考數字代表相似的元件，以及其中：

圖 1 為用於進行本發明方法之設備的方法流程圖；以及

圖 2 為用於進行本發明方法之另一實施例的另一種設備的方法流程圖。

主要元件之圖號說明

T1 氣源儲槽；FI 流量指示器；V1, 4, 5, V2, V3 閥門；
1, 2 吸附劑填充床；PI 壓力指示器；T2 接收儲槽

肆、中文發明摘要

一種 HFBD 的純化方法，包含：(a) 將含有 HFBD 的組成物與吸附劑接觸，而由 HFBD 移除至少二種雜質，該至少二種雜質係選自水、醇、氫氟酸與氟化烯所組成之族群，其中該吸附劑為平均孔隙直徑約 5 Å 的固體，且係以每小時至少 2.7 公斤 HFBD 的速率與吸附劑接觸；及 (b) 由吸附劑回收純化的 HFBD 製品，該製品含有至少 99.9 體積 % 的 HFBD、減量的該雜質與小於 0.1 體積 % 的六氟-2-丁炔。或者，本方法可在任何接觸速率下進行，以產生 99.96 體積 % 的 HFBD。本方法亦可在具有至少 30 公分長度與至少 2.5 公分內徑的塔中，以任何接觸速率進行。

伍、英文發明摘要

An HFBD purification process includes: (a) contacting a composition containing HFBD with an adsorbent to remove from the HFBD at least two impurities selected from the group consisting of water, an alcohol, hydrofluoric acid and a fluorinated olefin, wherein the adsorbent is a solid having an average pore diameter of about 5 Å and the adsorbent is contacted with the HFBD at a rate of at least 2.7 kg of the HFBD per hour; and (b) recovering from the adsorbent a purified HFBD product containing at least 99.9 vol.% HFBD, a reduced amount of the impurities and less than 0.1 vol.% hexafluoro-2-butyne. Alternatively, the process can be conducted at any contacting rate to produce 99.96 vol.% HFBD. The process can also be conducted at any contacting rate in a bed within a column having a length of at least 30 cm and an inner diameter of at least 2.5 cm.

公 告 本

圖 1

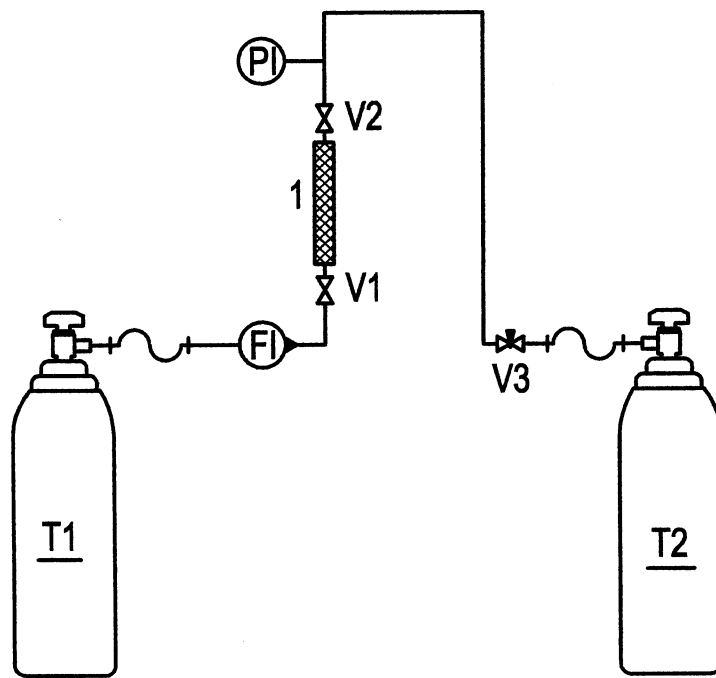
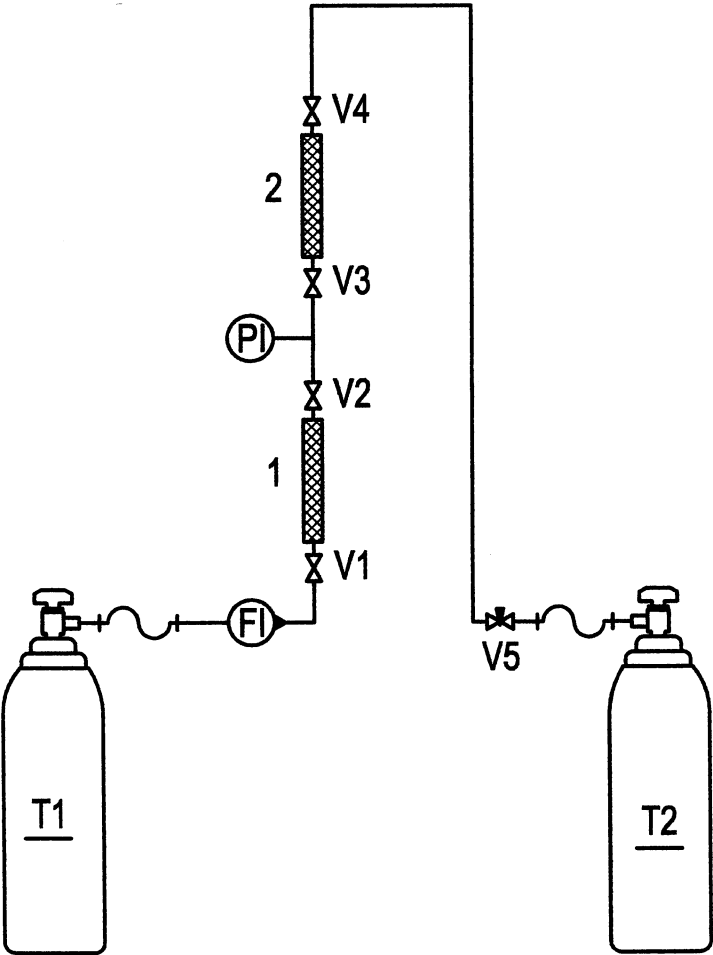


圖 2



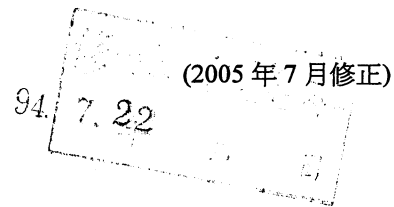
陸、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

T1..氣源儲槽； T2..接收儲槽； FI..流量指示器；

V1,V2,V3..閥門； 1..吸附劑填充床； PI..壓力指示器

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



申請專利範圍

1. 一種用於純化六氟-1, 3-丁二烯 (HFBD) 的方法，該方法包含：

將含有該 HFBD 的組成物與吸附劑接觸，以便由該 HFBD 移除至少二種雜質，該至少二種雜質係選自水、醇、氫氟酸與氟化烯所組成之族群，其中該吸附劑為平均孔隙直徑 5\AA 的固體，且係以每小時至少 2.7 公斤該 HFBD 的速率將該 HFBD 與該吸附劑接觸，其中該吸附劑以於一塔中的填充床被提供，且該接觸包含將含有該 HFBD 的進料氣體流過該填充床，及在該接觸期間，該塔中的塔壓力為 69 至 103kPa；以及

由該吸附劑回收純化的 HFBD 製品，該純化 HFBD 製品包含至少 99.9 體積%的 HFBD、減量的該等雜質與小於 0.1 體積%的六氟-2-丁炔，

其中在該接觸及該回收期間，該填充床之床溫度絕不超過 35°C 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該吸附劑的平均孔隙直徑為 4\AA 至 6\AA 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該吸附劑為 5\AA 分子篩。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該塔具有至少 2.5 公分的內徑。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該填充床具有至少 2.7 公分的外徑，及至少 30 公分的長度。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該回收期間，該純化的 HFBD 製品的一接收儲槽溫度為 -74°C 至 0°C ，且其中該接收儲槽溫度低於該進料氣體的進料氣體溫度。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包含在該接觸之前將該吸附劑活化，其中該活化包含在乾燥氮氣的沖洗下將該填充床加熱至 260°C ，並接著在該接觸之前將該填充床冷卻至室溫。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包含在該吸附劑已進行至少一次該接觸與該回收的循環後，將該吸附劑再生，其中該再生包含在乾燥氮氣的沖洗下加熱該廢吸附劑至 260°C ，並接著在該接觸前，將該經加熱的吸附劑冷卻至室溫。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該水、該醇與該氟化烯由該 HFBD 被移除。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該純化 HFBD 製品中的水濃度較包含 HFBD 的該組成物至少低 100 ppm，以及該 HFBD 製品中的該氟化烯濃度較包含 HFBD 的該組成物至少低 10 ppm。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該純化 HFBD 製品中的醇濃度較包含 HFBD 的該組成物至少低 10 ppm，以及該 HFBD 製品中的該氟化烯濃度較包含 HFBD 的該組成物至少低 10 ppm。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該醇為異丙

醇。

13.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該氟化烯為選自下列物質所組成之族群中的至少一種物質：C₂ 氟碳乙炔、C₂ 氫氟碳乙炔、C₂ 氫氟氫碳乙炔、C₃ 氟碳丙炔、C₃ 氫氟碳丙炔、C₃ 氫氟氫碳丙炔、C₄ 氟碳丁炔與丁二炔、C₄ 氫氟碳丁炔與丁二炔，以及 C₄ 氫氟氫碳丁炔與丁二炔所組成的族群。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該速率為至少每小時 3 公斤的 HFBD。

15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該純化 HFBD 製品包含有小於 0.01 體積%的六氟-2-丁炔。

16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中包含該 HFBD 的組成物係與超過一種該吸附劑接觸，以及其中該組成物係先與包含至少 0.5 重量%水的 13X 分子篩吸附劑接觸，再接著與 5Å 分子篩吸附劑接觸。

17.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該純化 HFBD 製品含有超過 99.96%的 HFBD。

18.一種六氟-1, 3-丁二炔 (HFBD) 的純化方法，該方法包含：

將含有該 HFBD 的組成物與吸附劑接觸，以便由該 HFBD 移除至少二種雜質，該至少二種雜質係選自水、醇、氫氟酸與氟化烯所組成之族群，其中該吸附劑為平均孔隙直徑 5Å 的固體，其中該吸附劑以於一塔中的填充床被提供，且該接觸包含將含有該 HFBD 的進料氣體流過該填充

床，及在該接觸期間，該塔中的塔壓力為 69 至 103kPa；
以及

由該吸附劑將純化 HFBD 製品進行回收，該純化 HFBD 製品含有大於 99.96 體積%的 HFBD、減量的該雜質與小於 0.04 體積%的六氟-2-丁炔，

其中在該接觸及該回收期間，該填充床之床溫度絕不超過 35°C。

19.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該塔具有至少 30 公分的長度與至少 2.5 公分的內徑。

20.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中係以每小時至少 2.7 公斤該 HFBD 的速率將該 HFBD 與該吸附劑接觸。

21.一種六氟-1, 3-丁二烯 (HFBD) 的純化方法，該方法包含：

將含有該 HFBD 的組成物與吸附劑接觸，以便由該 HFBD 移除至少二種雜質，該至少二種雜質係選自水、醇、氫氟酸與氟化烯所組成之族群，其中該吸附劑為平均孔隙直徑 5Å 的固體，並且以長度至少 30 公分且內徑至少 2.5 公分之塔中的填充床被提供，而該接觸包含將含有該 HFBD 的進料氣體流過該填充床，其中在該接觸期間，該塔中的塔壓力為 69 至 103kPa；以及

由該吸附劑將純化 HFBD 製品進行回收，該純化 HFBD 製品含有至少 99.9 體積%的 HFBD、減量的該雜質與小於 0.1 體積%的六氟-2-丁炔，

其中在該接觸及該回收期間，該填充床之床溫度絕不

超過 35°C。

22. 一種六氟-1, 3-丁二烯 (HFBD) 的純化方法，該方法包含：

將含有該 HFBD 的組成物與吸附劑接觸，以便由該 HFBD 移除至少二種雜質，該至少二種雜質係選自水、醇、氫氟酸與氟化烯所組成之族群，其中該吸附劑為平均孔隙直徑 5Å 的固體，其中該吸附劑以於一塔中的填充床被提供，且該接觸包含將含有該 HFBD 的進料氣體流過該填充床，及在該接觸期間，該塔中的塔壓力為 69 至 103kPa；

由該吸附劑將純化 HFBD 製品進行回收，該純化 HFBD 製品含有至少 99.9 體積% 的 HFBD、減量的該雜質與小於 0.1 體積% 的六氟-2-丁炔，其中在該接觸及該回收期間，該填充床之床溫度絕不超過 35°C；以及

在該吸附劑已進行至少一次該接觸與該回收的循環後，將該吸附劑再生，其中該再生包含在乾燥鈍氣的沖洗下加熱該廢吸附劑，並接著在進行新的該接觸前，將該經加熱的吸附劑冷卻至室溫。