(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114746385 B
(45)授权公告日 2024.09.10

(21)申请号 202080082290.2
(22)申请日 2020.11.26
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114746385 A
(43)申请公布日 2022.07.12
(30)优先权数据
2019-215296 2019.11.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/044095 2020.11.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/107046 JA 2021.06.03
(73)专利权人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 江藤友亮 中村新吾
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 崔仁娜
(51)Int.Cl.
C07C 17/389(2006.01)
C07C 19/08(2006.01)
(56)对比文件
CN 1069259 A,1993.02.24
JP H08206494 A,1996.08.13
US 2003157009 A1,2003.08.21
US 6107529 A,2000.08.22
审查员 吴永英

权利要求书1页 说明书20页

(54)发明名称

氟系烃化合物的脱水方法

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种对含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物进行脱水的方法。该脱水方法包括使含有氟系烃化合物的组合物与沸石接触的工序。

CN 114746385 B

1.一种含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法,其特征在于:

所述氟系烃化合物包含1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),

所述脱水方法包括使所述含有氟系烃化合物的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5.5以上的沸石接触的工序,

所述沸石为选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石。

2.如权利要求1所述的脱水方法,其特征在于:

所述工序使脱水后的组合物中的水分量低于3ppmwt。

3.如权利要求1或2所述的脱水方法,其特征在于:

还包括使所述含有氟系烃化合物的组合物与所述沸石接触,除去1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)的工序。

4.一种含有氟系烃化合物的组合物的制造方法,其特征在于:

所述氟系烃化合物包含1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),

所述制造方法包括使所述含有氟系烃化合物的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5.5以上的沸石接触的工序,

所述沸石为选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石。

5.如权利要求4所述的制造方法,其特征在于:

与所述沸石接触后的组合物的水分量低于3ppmwt。

6.如权利要求4或5所述的制造方法,其特征在于:

还包括使所述含有氟系烃化合物的组合物与所述沸石接触,除去1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)的工序。

7.一种高纯度氟系烃化合物的制造方法,其特征在于,包括:

使含有包含1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)的氟系烃化合物的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5.5以上的沸石接触,除去该氟系烃化合物中所含的杂质的工序,

所述沸石为菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石。

8.如权利要求7所述的制造方法,其特征在于:

所述杂质为选自水和1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)中的至少一种成分。

9.如权利要求7或8所述的制造方法,其特征在于:

除去所述杂质后的氟系烃化合物中所含的水分浓度为水分量低于3ppmwt。

氟系烃化合物的脱水方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氟系烃化合物的脱水方法。

背景技术

[0002] 二氟甲烷(HFC-32)等的氟系烃化合物作为半导体制造工艺中的蚀刻气体被广泛使用。

[0003] 目前,HFC-32等氟系烃化合物通过使用A型沸石吸附水分来进行脱水(例如,专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第5446710号

发明内容

[0007] 发明要解决的技术问题

[0008] 本发明的目的在于提供一种对含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物进行脱水的方法。

[0009] 用于解决技术问题的技术手段

[0010] 本发明包括以下的构成。

[0011] 项1.一种含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法,其中,上述氟系烃化合物为选自1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)、二氟甲烷(HFC-32)和2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)中的至少一种化合物,上述脱水方法包括使上述含有氟系烃化合物的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石接触的工序。

[0012] 项2.一种含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法,其中,上述氟系烃化合物为选自1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)、二氟甲烷(HFC-32)和2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)中的至少一种化合物,上述脱水方法包括使上述含有氟系烃化合物的组合物与选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序。

[0013] 项3.如上述项1或2所述的脱水方法,其中,上述工序使脱水后的组合物的水分量低于3ppmwt。

[0014] 项4.如上述项1～3中任一项所述的脱水方法,其还包括使上述含有氟系烃化合物的组合物与上述沸石接触,除去1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)的工序。

[0015] 该脱水方法中,上述工序优选使脱水后的组合物中的HFC-134的含量低于3ppmwt。

[0016] 另外,HFC-134的含量(ppm)例如为如下的值:采用气相色谱法,通过气相色谱/质谱分析法(GC/MS)进行质量分析,接着,使用NMR,利用NMR谱进行结构解析,由此进行测定的情况下,将含有氟系烃化合物的组合物所含的HFC-134的含量(体积)除以含有氟系烃化合物的组合物的体积得到的体积分率,即ppmvol(体积/体积)。

[0017] 例如,换而言之,HFC-134的含量(ppm)低于3ppmvol。

[0018] 项5.一种含有氟系烃化合物的组合物的制造方法,其中,上述氟系烃化合物为选自1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)、二氟甲烷(HFC-32)和2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)中的至少一种化合物,上述制造方法包括使上述含有氟系烃化合物的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石接触的工序。

[0019] 项6.一种含有氟系烃化合物的组合物的制造方法,其中,上述氟系烃化合物为选自1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)、二氟甲烷(HFC-32)和2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)中的至少一种化合物,上述制造方法包括使上述含有氟系烃化合物的组合物与选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序。

[0020] 项7.如上述项5或6所述的制造方法,其中,与上述沸石接触后的组合物的水分量低于3ppmwt。

[0021] 项8.如上述项5～7中任一项所述的制造方法,其还包括使上述含有氟系烃化合物的组合物与上述沸石接触,除去1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)的工序。

[0022] 该制造方法中,与上述沸石接触后的组合物优选HFC-134的含量低于3ppmwt。

[0023] 项9.一种高纯度氟系烃化合物的制造方法,其特征在于,包括:使含有选自1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)、二氟甲烷(HFC-32)和2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)中的至少一种氟系烃化合物的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石接触,除去该氟系烃化合物中所含的杂质的工序。

[0024] 项10.一种高纯度氟系烃化合物的制造方法,其特征在于,包括:使含有选自1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)、二氟甲烷(HFC-32)和2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)中的至少一种氟系烃化合物的组合物与选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触,除去该氟系烃化合物中所含的杂质的工序。

[0025] 项11.如上述项9或10所述的脱水方法,其中,上述杂质为选自水和1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)中的至少一种成分。

[0026] 项12.如上述项9～11中任一项所述的制造方法,其中,除去上述杂质后的氟系烃化合物中所含的水分浓度为水分量低于3ppmwt。

[0027] 该制造方法中,除去上述杂质后的氟系烃化合物中所含的HFC-134浓度优选为HFC-134的含量低于3ppmwt。

[0028] 项13.一种含有氟系烃化合物的组合物,其中,上述氟系烃化合物包含选自1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)、二氟甲烷(HFC-32)和2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)中的至少一种化合物,水分量低于3ppmwt或/和HFC-134的含量低于3ppmwt。

[0029] 项14.如上述项13所述的组合物,其作为蚀刻气体、制冷剂、热传递介质、沉积气体、有机合成用砌块或清洁气体使用。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据本发明,能够提供一种对含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物进行脱水的方法。

具体实施方式

[0032] 对于半导体制造工艺中的蚀刻气体而言,水分的除去很重要。

[0033] 本发明的发明人进行了深入研究,结果发现,在对含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物进行脱水时,通过使含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比(摩尔比)为5以上的沸石接触、或者与菱沸石型沸石接触,关于吸附于沸石的水分,即使脱水处理的时间经过,水分从沸石的放出也得到抑制,水分从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中被良好地除去(脱水)。

[0034] 本发明是基于这样的见解,进一步重复研究而完成的。

[0035] 本发明包括以下的实施方式。

[0036] (1)含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法

[0037] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法包括使含有氟系烃化合物的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石接触的工序。

[0038] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法包括使含有氟系烃化合物的组合物与选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序。

[0039] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法优选还包括使上述含有氟系烃化合物的组合物与上述沸石接触,除去1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)的工序。

[0040] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,上述氟系烃化合物包含选自1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)、二氟甲烷(HFC-32)和2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)中的至少一种化合物。

[0041] 本发明中,将上述工序设为,在脱水后的组合物中,水分量的最大值为10ppmwt(质量/质量)左右,优选水分量低于3ppmwt。本发明中,在脱水后的组合物中,水分量的最小值为0.1ppmwt左右。

[0042] 本发明中,将上述工序设为,在脱水后的组合物中,HFC-134的含量的最大值为10ppmwt(质量/质量)左右,优选HFC-134的含量低于3ppmwt。本发明中,在脱水后的组合物中,HFC-134的含量的最小值为0.1ppmwt左右。

[0043] 在本发明中,就上述工序而言,更优选脱水后的组合物中水分量低于3ppmwt,HFC-134的含量低于3ppmwt。

[0044] 另外,在本发明中,HFC-134的含量(ppm)例如为如下的值:采用气相色谱法,通过气相色谱/质谱分析法(GC/MS)进行质量分析,接着,使用NMR,利用NMR谱进行结构解析,由此进行测定的情况下,将含有氟系烃化合物的组合物所含的HFC-134的含量(体积)除以含有氟系烃化合物的组合物的体积得到的体积分率,即ppmvol(体积/体积)。

[0045] 例如,换而言之,HFC-134的含量(ppm)低于3ppmvol。

[0046] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在对HFC-134a等氟系烃化合物进行脱水时,通过使用特定的沸石,吸附于沸石的水分即使时间经过,也被抑制其从沸石放出,具有能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中良好地除去水分的优点、更优选为从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中良好地除去HFC-134的优点。

[0047] (1-1)含有氟系烃化合物的组合物

[0048] HFC-134a等氟系烃化合物在半导体的制造中作为用于氧化硅和相关材料的蚀刻

气体等使用。对于半导体产业中所使用的HFC-134a等氟系烃化合物,要求极高的纯度。对于半导体制造工艺中的蚀刻气体而言,水分的除去特别重要。

[0049] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,上述氟系烃化合物包含选自HFC-134a、HFC-125、HFC-32和HFO-1234yf中的至少一种化合物。

[0050] 含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中,包含制造HFC-134a等氟系烃化合物时混入的杂质。作为该杂质,有中间体、异构体、副产物(例如氟化氢、氢氟烃类、氢氯氟烃类、氯氟烃类、氟代烯烃类等)等。

[0051] 另外,含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中,包含HFC-134a等氟系烃化合物的使用时混入的杂质。将HFC-134a等氟系烃化合物作为半导体制造用蚀刻气体使用时,作为杂质,有水、HF等的酸成分、氟代烃、非冷凝气体(N_2、CO_2、CO、CH_4、O_2)等。作为冷冻机制冷剂用使用时,作为杂质,有水。

[0052] 含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中,作为水以外的杂质,有1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)。

[0053] 含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中,作为杂质,如果存在水、氟化氢等,则特别是在由于含氟化合物具有双键等反应性部位等理由而化学上不稳定时,有可能引起含氟化合物的变质(分解或聚合、异构化等),陷入导致纯度进一步降低这样的恶性循环。

[0054] 本发明中,作为由沸石吸附除去的杂质,特别是有包含水的杂质、包含氟化氢的杂质、包含烃的杂质、包含卤化碳化合物的杂质、包含卤代烃化合物(HFC-134等)的杂质、包含与该沸石接触的含氟化合物的异构体、例如碳—碳双键的位置异构体、环状异构体等的杂质。

[0055] 作为上述杂质,具体而言,可以列举七氟丁烯、氯七氟丁烯、碘甲烷、氯三氟乙烯等。

[0056] 在半导体产业中,从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中除去水分特别重要。

[0057] (1-2)沸石

[0058] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法包括使含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触的工序。

[0059] 沸石(Zeolite)是粘土矿物质的一种,是由具有规则的孔道(管状细孔)和空腔(空洞)的刚直的阴离子性骨架构成,且包含碱或碱土金属的含水铝硅酸盐。

[0060] 沸石通常由下式的组成来表示,阳离子补偿铝硅酸盐的骨架的负电荷。

[0061] $(M^{I},M^{II}_{1/2})_m(Al_mSi_nO_{2(m+n)})\cdot xH_2O,(n\geq m)$

[0062] (M^{I}:Li^+、Na^+、K^+等、M^{II}:Ca^{2+}、Mg^{2+}、Ba^{2+}等)

[0063] 沸石中的阳离子的种类没有特别限制,通常可以使用H^+、Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Ba^{2+}等。

[0064] 结构的基本单元为SiO4或AlO4的四面体结构(统称TO4四面体),它们在三维方向无限地连续,形成结晶。沸石中,其结晶为多孔质,且细孔的直径通常为0.2nm～1.0nm(2Å～10Å)左右。沸石具有大于沸石的细孔径的分子无法进入这样的分子筛作用(molecular sieve)。沸石除了来自其骨架结构的细孔带来的分子筛效果以外,还具有固体酸性、离子交换性能、催化性能、吸附性能等特性。

[0065] 本发明中,所谓使含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触,意指使HFC-134a等的氟系烃化合物通过填充有沸石的柱等,或者将其填充于填充有沸石的容器中。

[0066] 本发明中,所使用的沸石的使用形态没有特别限制。可以使含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物在填充有沸石的装置中流通,还可以向填充有沸石的容器中填充含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物,在经过规定时间之后,取出经脱水处理后的含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物。

[0067] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法包括:使含有氟系烃化合物的组合物与下述的二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石接触的工序、和/或、使其与选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序。

[0068] 二氧化硅氧化铝比(SiO_2/Al_2O_3比)为5以上的沸石

[0069] 本发明中,从能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,并且,从更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的方面考虑,使用二氧化硅氧化铝比(SiO_2/Al_2O_3比)(摩尔比)为5以上的沸石。在本发明中,所使用的沸石的SiO_2/Al_2O_3比优选为5.5以上,更优选为6以上。

[0070] 在本发明中,所使用的沸石的SiO_2/Al_2O_3比优选为50以下,更优选为45以下,进一步优选为40以下。

[0071] 在本发明中,SiO_2/Al_2O_3比小于5时,沸石的极性变高,此外,大于50时,沸石的极性变低,因此,优选使用SiO_2/Al_2O_3比为5~50的沸石。

[0072] 在本发明中,SiO_2/Al_2O_3比小于5时,沸石的极性变高,此外,SiO_2/Al_2O_3比大于50时,沸石的极性变低,因此,优选使用SiO_2/Al_2O_3比为5~50的沸石。

[0073] (i)菱沸石型沸石

[0074] 菱沸石型(CHA型)结构具有三维的细孔结构,细孔径为约0.38nm(3.8Å),在内部具有较大的笼(cage)。

[0075] 在本发明中,从能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,并且,从更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的方面考虑,使用菱沸石(Chabazite)型(CHA型)沸石。在本发明中,能够在市售品中使用特定的菱沸石型沸石。

[0076] 菱沸石属中,有钠菱沸石型、毛沸石型、插晶菱沸石(levynite)型、菱沸石型等。

[0077] 本发明中,所谓菱沸石型沸石,意指包含于菱沸石属,优选使用具有选自菱沸石型、钠菱沸石型、毛沸石型和插晶菱沸石型中的至少1种类型的沸石。在本发明中,作为菱沸石型沸石,更优选使用菱沸石型沸石、或包含菱沸石型和作为其它菱沸石属的钠菱沸石型、毛沸石型、插晶菱沸石型等的混合沸石(合成沸石),进一步优选使用包含菱沸石型和作为其它菱沸石属的毛沸石型的混合沸石(合成沸石)。

[0078] 在本发明中,具体而言,作为菱沸石型沸石,优选使用结晶系为天然矿物的菱沸石与毛沸石的混合物、即菱沸石型的合成沸石(菱沸石型沸石)与毛沸石型的合成沸石(毛沸石型沸石)的混合物的合成沸石。

[0079] 天然矿物的菱沸石的二氧化硅/氧化铝比(SiO_2/Al_2O_3)通常为2左右,但合成菱沸石型沸石的二氧化硅/氧化铝比(SiO_2/Al_2O_3)为6.1～6.7左右。

[0080] (ii)丝光沸石型沸石

[0081] 丝光沸石(mordenite)也称为morden沸石,化学式为$(Ca,K_2,Na_2)\{AlSi_5O_{12}\}_2 \cdot 7H_2O$,是硅酸盐矿物。丝光沸石型的丝光沸石结构通常是具有由SiO_4和AlO_4共用氧而结合的氧12元环和8元环构成的细孔结构的沸石,其细孔径为氧12元环为0.67nm×0.70nm左右,氧8元环为0.29nm×0.57nm左右。

[0082] 在本发明中,从能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,并且,从更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的方面考虑,使用丝光沸石型沸石。在本发明中,能够从市售品中使用特定的丝光沸石型沸石。

[0083] (iii)β型沸石

[0084] β型沸石是包含Si和Al的结晶性铝硅酸盐的1种,具有包含氧12元环的细孔的三维的细孔结构。

[0085] 在本发明中,从能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,并且,从更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的方面考虑,使用β型沸石。在本发明中,能够在市售品中使用特定的β型沸石。

[0086] (iv)Y型沸石

[0087] Y型沸石具有直径为0.74nm左右的细孔入口,是在市售的沸石中具有最大的细孔的沸石。

[0088] 在本发明中,从能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,并且,从更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的方面考虑,使用Y型沸石。在本发明中,能够在市售品中使用特定的Y型沸石。

[0089] 沸石的细孔径

[0090] 在本发明中,从能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,并且,从更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的方面考虑,优选使用具有3Å～15Å的平均细孔径的沸石。在本发明中,所使用的沸石的平均细孔径更优选为4Å～12Å,特别优选为具有5Å～10Å的平均细孔径的沸石。

[0091] 在本发明中,沸石优选为多孔质。

[0092] 在本发明中,通过使所使用的沸石的平均细孔径为3Å～15Å,在组合物所含的氟系烃化合物优选为碳原子数2的化合物(C2化合物)～碳原子数8的化合物(C8化合物)时,更优选为C2化合物～C4化合物时,具有能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理的优点、以及更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的优点。

[0093] 沸石的阳离子种类

[0094] 在本发明中,从能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,并且,从更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的方面考虑,能够优选地使用沸石的阳离子种类(阳离子种)优选为H^+、Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Ba^{2+}等、更优选为H^+、Na^+等的阳离子种的沸石。

[0095] 在本发明中,通过沸石中的阳离子与水发生静电相互作用,从而能够更高效地进行脱水处理。

[0096] 沸石的比表面积

[0097] 在本发明中,从能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,并且,从更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的方面考虑,沸石的通过BET法测得的比表面积(以下,也称为BET比表面积。)优选为$50m^2/g$～$3,000m^2/g$,更优选为$100m^2/g$～$1,000m^2/g$,进一步优选为$200m^2/g$～$800m^2/g$,特别优选为$250m^2/g$～$700m^2/g$。

[0098] 在本发明中,在沸石的催化剂的BET比表面积处于这样的范围时,沸石的颗粒的密度不会过小,因此,具有能够高效地进行脱水处理的优点、以及更优选能够高效地从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中除去HFC-134的优点。

[0099] 沸石的性状

[0100] 本发明所使用的沸石优选为多孔质。

[0101] 在本发明中,所使用的沸石可以以粉末状、颗粒状、或粒料状使用,也可以作为成型体使用。使用的沸石在工业上优选作为成型体使用。成型体的形状没有特别限制,例如优选使用直径为0.5mm～5mm左右、长度为1mm～15mm左右的圆柱状、或直径为0.5mm～10mm左右的球状的成型体。

[0102] 在本发明中,沸石的成型体的制造方法没有特别限制,例如能够采用作为粘合剂使用高岭土系粘土的现有公知的方法。

[0103] 本发明中使用的沸石能够通过商业渠道获得。

[0104] 优选的沸石

[0105] 在本发明中,从能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,并且,从更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的方面考虑,如上所述,优选使用二氧化硅氧化铝比(SiO_2/Al_2O_3比)(摩尔比)为5以上、选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石。

[0106] (1-3)使含有氟系烃化合物的组合物与沸石接触的工序

[0107] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法包括:使含有氟系烃化合物的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石接触的工序、和/或、与选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序。上述脱水方法优选还包括使上述含有氟系烃化合物的组合物与上述沸石接触,除去HFC-134的工序。

[0108] 在本发明中,所谓使上述组合物与上述沸石接触,意指使上述组合物通过填充有上述沸石的柱等、或者将上述组合物填充于填充有上述沸石的容器中。

[0109] 在本发明中,将上述沸石作为水分的除去材料(脱水剂)使用,通过使含有氟系烃化合物的组合物与其接触(使通过),除去该组合物中所含的水分。上述脱水方法优选还除去上述组合物中所含的HFC-134。

[0110] 在本发明中,为了有效地除去水分(脱水),进而,优选为了有效地除去HFC-134,使含有氟系烃化合物的组合物与上述沸石按质量比(含有氟系烃化合物的组合物:沸石)计,优选以100:1~1:10左右的比例接触,更优选以50:1~1:5左右的比例接触,进一步优选以10:1~1:3左右的比例接触。在本发明中,关于上述沸石的使用量,例如,可以相对于沸石的10g填充物(不锈钢制料筒等),使含有氟系烃化合物的组合物以10g~100g左右的范围接触。

[0111] 在本发明中,可以对上述沸石在其使用前进行活化处理。作为活化处理的条件,可举:优选在真空中(10^{-1}mmHg~10^{-3}mmHg)、或在氮气等的不活泼气体流通下,作为能够维持沸石的结晶结构的温度范围,在150℃~300℃的范围内的温度下加热一晚等的干燥处理。

[0112] 在本发明中,也能够合适地使用没有施以上述活化处理的沸石。

[0113] 在本发明中,所使用的沸石的使用形态没有特别限制。可以向填充有上述沸石的装置流通含有氟系烃化合物的组合物,还可以向填充有上述沸石的容器中填充含有氟系烃化合物的组合物,在经过规定时间后取出上述组合物。

[0114] 在本发明中,使含有氟系烃化合物的组合物与上述沸石接触的温度没有特别限制。考虑含有氟系烃化合物的组合物所含的HFC-134a等氟系烃化合物的沸点等而确定即可。从接触时抑制氟系烃化合物的异构化等副反应的方面考虑,通常优选在低温下接触。优选为-50℃~100℃左右的范围。

[0115] 在本发明中,使含有氟系烃化合物的组合物与上述沸石接触的时间没有特别限制。

[0116] 优选的接触工序

[0117] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,上述接触工序可以为使上述含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物(i)与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石接触的工序、和(ii)与选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序中的任一工序,也可以为(iii)将与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石接触的工序、和与选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序组合而成的方法。

[0118] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,上述接触工序也可以为使上述含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物(iv)与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上且选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序。

[0119] (1-4)气相中的接触工序

[0120] 本发明中,含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在进行使含有氟系烃化合物的组合物如上所述与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石接触的工序、与选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序、和/或、与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的、选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序时,优选在气相中进行该工序。

[0121] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,优选在气相中进行上述接触

工序,特别是以使用固定床反应器的气相连续流通式进行。以气相连续流通式进行时,能够使装置、操作等简化,并且在经济上也有利。

[0122] 气相中的接触工序的温度

[0123] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在气相中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触的温度没有特别限制。

[0124] 本发明中的上述接触工序中,关于气相中的接触温度的下限值,从能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,并且,从更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的方面考虑,优选为-30℃,更优选为-20℃。

[0125] 本发明的上述接触工序中,气相中的接触温度的上限值为100℃左右。

[0126] 本发明的上述接触工序中,关于气相中的接触温度,出于吸附力强这样的理由,优选为低温。本发明的上述接触工序中,在考虑设备的运转、设备的操作时,气相中的接触温度最优选为常温。

[0127] 气相中的接触工序的时间

[0128] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在气相中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触的时间没有特别限制。

[0129] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在气相中进行时,通过适当调整上述接触的反应温度和反应时间(接触时间),具有能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的优点、以及更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的优点。

[0130] 气相中的接触工序的压力

[0131] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在气相中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触的压力没有特别限制。

[0132] 本发明的进行氯化反应的工序中,关于其接触压力,从能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,并且,从更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的方面考虑,优选为-0.05MPa～2MPa,更优选为-0.01MPa～1MPa,进一步优选为常压～0.5MPa。

[0133] 在本发明中,对于压力没有标记时,设为表压。

[0134] 气相中的接触工序的容器

[0135] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,作为用于在气相中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触的反应器,只要能够耐受上述温度和压力,形状和结构没有特别限定。作为上述反应器,例如,可以列举立式反应器、卧式反应器、多管型反应器等。作为反应器的材质,例如,可以列举玻璃、不锈钢、铁、镍、铁镍合金等。

[0136] 气相中的接触工序的例示

[0137] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,通过在气相中,在上述反应器中使上述含有氟系烃化合物的组合物连续地与特定的沸石接触,从该反应器中连续地取出经脱水处理后的氟系烃化合物的流通式以及分批式的任一种方式,都能够实施。优选以

流通式实施,使得脱水处理后的氟系烃化合物不留在反应器中。

[0138] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,优选在气相中进行使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触的工序,特别是以使用固定床反应器的气相连续流通式进行。以气相连续流通式进行时,能够使装置、操作等简化,并且在经济上也有利。

[0139] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,关于在气相中进行脱水处理时的气氛,从抑制沸石劣化的方面考虑,可以在不活泼气体的存在下进行。该不活泼气体优选为选自氮气、氦气、氩气和二氧化碳中的至少1种。在这些不活泼气体中,从抑制成本的方面考虑,更优选氮气。该不活泼气体的浓度优选设为导入反应器中的气体成分的0~50mol%。

[0140] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,关于在气相中进行脱水处理时的气氛,优选在不活泼气体的不存在下进行。

[0141] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在气相中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触后,能够根据需要按照常规方法进行精制处理,得到经脱水后的氟系烃化合物。

[0142] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,通过在气相中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触,具有能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的优点、以及更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的优点。

[0143] (1-5)液相中的接触工序

[0144] 本发明中,含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在进行使含有氟系烃化合物的组合物如上述与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石接触的工序、与菱沸石型沸石接触的工序、和/或、与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的菱沸石型沸石接触的工序时,优选在液相中进行该工序。

[0145] 液相中的接触工序的溶剂

[0146] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在液相进行时,如果氟系烃化合物为液状,则不特别需要溶剂。

[0147] 液相中的接触工序的温度

[0148] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在液相中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触的温度没有特别限制。

[0149] 本发明的上述接触工序中,关于液相中的接触温度的下限值,从能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,并且,从更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的方面考虑,优选为-30℃,更优选为-20℃。

[0150] 本发明的上述接触工序中,液相中的接触温度的上限值为100℃左右。

[0151] 本发明的上述接触工序中,关于液相中的接触温度,出于吸附力强这样的理由,优选为低温。本发明的上述接触工序中,在考虑设备的运转、设备的操作时,液相中的接触温度最优选为常温。

[0152] 液相中的接触工序的压力

[0153] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,只要能够在液相中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触,对反应器就没有限制。上述液相的条件只要上述含有氟系烃化合物的组合物能够良好地液化即可,可以是在氟系烃化合物的饱和蒸气压下的反应。

[0154] 液相中的密闭反应体系和/或加压反应体系

[0155] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,只要能够在液相中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触,在反应器中,对于压力就没有特别限制。

[0156] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在液相中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触的工序,从能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,并且,从更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的方面考虑,优选在密闭反应体系和/或加压反应体系中进行。

[0157] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,作为在液相中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触的反应器,只要能够耐受反应即可,形状和结构没有特别限定。

[0158] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,作为液相中的密闭反应体系,优选使用分批式的耐压反应容器使反应体系密闭,进行反应。

[0159] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,作为液相中的加压反应体系,作为能够液化的条件,优选将反应压力设为成为对象的氟系烃化合物的饱和蒸气压以上。

[0160] 在本发明中,只要没有记载,反应压力为表压。

[0161] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在液相中的密闭反应体系和/或加压反应体系中,对反应器没有限制,例如,优选在高压釜等压力容器中投入上述含有氟系烃化合物的组合物等,用加热器升温至适当的反应温度,在搅拌下反应一定时间。作为反应器的材质,例如,可以列举玻璃、不锈钢、铁、镍、铁镍合金等。作为反应气氛,优选在氮气、氦气、碳酸气体等不活泼气体的气氛中进行反应。例如,优选使用分批式的耐压反应容器(高压釜等),使反应体系密闭,进行反应。作为反应器的材质,例如,可以列举玻璃、不锈钢、铁、镍、铁镍合金等。

[0162] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,液相中的加压反应体系的反应压力是加压反应体系所使用的反应容器内部的压力。本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,关于使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触的反应压力,从能够高效地从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的方面考虑,优选在能够液化的条件、更优选在0.5MPa以上、进一步优选在0.7MPa以上、特别优选在1.0MPa以上的压力下进行反应。

[0163] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,从与上述同样的方面考虑,在液相中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触的反应压力的上限值通常为1.0MPa左右。关于加压,通过向反应体系中送入氮气、氦气、碳酸气体等不活泼气体,能够使反应体系内的压力上升。

[0164] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在液相中使上述含有氟系烃

化合物的组合物与特定的沸石接触的工序中,还可以通过将背压阀与连续相槽型反应器(CSTR)连接等方法,一边取出液体,或者一边使产物气化并取出,以连续且加压下的反应方式进行。

[0165] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,在液相中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触后,能够根据需要,通过常规方法进行精制处理,得到经脱水后的氟系烃化合物。

[0166] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中,通过在液相中,在密闭反应体系和/或加压反应体系中使上述含有氟系烃化合物的组合物与特定的沸石接触,具有能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地进行脱水处理,即使脱水处理的时间经过后也能够良好地抑制水分从沸石放出的优点、以及更优选能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中高效地除去HFC-134的优点。

[0167] (1-6)使水分量或/和HFC-134的含量低于3ppmwt

[0168] 根据本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法,对含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物进行脱水时,通过使用上述二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石、和/或、选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石,即使时间经过后,也能够抑制吸附于沸石的水分放出。

[0169] 根据本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法,在脱水后的组合物中,即,在与上述沸石接触后的组合物中,能够使含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中的水分量低于10ppmwt(质量/质量)左右,优选低于3ppmwt左右。在本发明中,在脱水后的组合物中,水分量的最小值为0.1ppmwt左右。

[0170] 根据本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法,在脱水后的组合物中,即,在与上述沸石接触后的组合物中,能够使含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中的HFC-134的含量低于10ppmwt(质量/质量)左右,优选低于3ppmwt左右。在本发明中,在脱水后的组合物中,HFC-134的含量的最小值为0.1ppmwt左右。

[0171] 根据本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法,更优选能够在含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中使水分量低于3ppmwt左右,且使HFC-134的含量低于3ppmwt左右。

[0172] 根据本发明,通过将含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中的水分量有效地脱水(除去),能够将该脱水(除去)了水分的HFC-134a等氟系烃化合物、更优选除去了HFC-134的HFC-134a等氟系烃化合物合适地用作半导体制造用的蚀刻气体。此外,也能够抑制装置的腐蚀、早期劣化。

[0173] (2)含有氟系烃化合物的组合物的制造方法

[0174] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的制造方法中,上述氟系烃化合物包含选自HFC-134a、HFC-125、HFC-32和HFO-1234yf中的至少一种化合物,该制造方法包括使上述含有氟系烃化合物的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石接触的工序。

[0175] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的制造方法中,上述氟系烃化合物包含选自HFC-134a、HFC-125、HFC-32和HFO-1234yf中的至少一种化合物,该制造方法包括使上述含有氟系烃化合物的组合物与选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序。

[0176] 优选本发明的含有氟系烃化合物的组合物的制造方法还包括使上述含有氟系烃化合物的组合物与上述沸石接触,除去HFC-134的工序。

[0177] 使上述含有氟系烃化合物的组合物与各种沸石接触的工序能够采用上述说明的脱水方法中的工序。

[0178] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的制造方法中,在与上述沸石接触后的组合物中,水分量低于10ppmwt左右,优选低于3ppmwt左右。本发明中,在上述组合物中,水分量的最小值为0.1ppmwt左右。

[0179] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的制造方法中,在与上述沸石接触后的组合物中,HFC-134的含量低于10ppmwt左右,优选低于3ppmwt左右。本发明中,在上述组合物中,HFC-134的含量的最小值为0.1ppmwt左右。

[0180] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的制造方法中,在与上述沸石接触后的组合物中,更优选水分量低于3ppmwt左右,且HFC-134的含量低于3ppmwt左右。

[0181] 本发明的制造方法为一种高纯度氟系烃化合物的制造方法,其特征在于,包括使选自1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)、二氟甲烷(HFC-32)和2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)中的至少一种氟系烃化合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石接触,除去该氟系烃化合物中所含的杂质的工序。

[0182] 本发明的制造方法为一种高纯度氟系烃化合物的制造方法,其特征在于,包括使选自1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)、二氟甲烷(HFC-32)和2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)中的至少一种氟系烃化合物与选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触,除去该氟系烃化合物中所含的杂质的工序。

[0183] 上述杂质优选为选自水和HFC-134中的至少一种成分。

[0184] 使上述含有氟系烃化合物的组合物与各种沸石接触的工序能够采用上述说明的脱水方法中的工序。

[0185] 在本发明的制造方法中,上述被除去的杂质例如为上述说明的水。关于除去上述杂质后的氟系烃化合物中所含的水分浓度,水分量低于10ppmwt左右,优选低于3ppmwt左右。在本发明中,水分量的最小值为0.1ppmwt左右。

[0186] 在本发明的制造方法中,上述被除去的杂质例如为上述说明的HFC-134。关于除去上述杂质后的氟系烃化合物中所含的HFC-134浓度,HFC-134的含量低于10ppmwt左右,优选低于3ppmwt左右。在本发明中,HFC-134的含量的最小值为0.1ppmwt左右。

[0187] 关于除去上述杂质后的氟系烃化合物中所含的水分浓度和HFC-134浓度,更优选为水分量低于3ppmwt左右,HFC-134的含量低于3ppmwt左右。

[0188] 在本发明中,上述工序中,优选从上述含有氟系烃化合物的组合物中,使水分吸附于上述沸石,进行脱水,从与上述沸石接触前的组合物中除去水分。在本发明中,上述工序中,还更优选从上述含有氟系烃化合物的组合物中除去HFC-134。

[0189] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的制造方法中,上述接触工序可以是使上述含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸石接触的工序、和与选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序中的任一个工序,也可以是将与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的沸

石接触的工序、和与选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序组合而成的工序。

[0190] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的制造方法中,上述接触工序可以是使上述含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上、且选自菱沸石型沸石、丝光沸石型沸石、β型沸石和Y型沸石中的至少一种沸石接触的工序。

[0191] 本发明中,能够使与上述沸石接触后的组合物中,特别是含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中的水分量优选低于3ppmwt。

[0192] 本发明中,能够使与上述沸石接触后的组合物中,特别是含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中的HFC-134的含量优选低于3ppmwt。

[0193] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的制造方法中,关于进行脱水处理的对象的含有氟系烃化合物的组合物、所使用的沸石、使含有氟系烃化合物的组合物与沸石接触的工序、气相中的接触工序、液相中的接触工序、使水分量低于3ppmwt、使HFC-134的含量低于3ppmwt等,如在上述本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法中所说明的那样。

[0194] (3)含有氟系烃化合物的组合物

[0195] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物中,上述氟系烃化合物包含选自HFC-134a、HFC-125、HFC-32和HFO-1234yf中的至少一种化合物,水分量低于3ppmwt。

[0196] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物中,上述氟系烃化合物包含选自HFC-134a、HFC-125、HFC-32和HFO-1234yf中的至少一种化合物,HFC-134的含量低于3ppmwt。

[0197] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物更优选水分量低于3ppmwt,HFC-134的含量低于3ppmwt。

[0198] 水分量的测定

[0199] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的水分量是使用卡尔·费休水分仪测得的水分量,是基于卡尔·费休法得到的水分量。具体而言,是指在卡尔·费休水分仪中加入1g含有氟系烃化合物的组合物(液化气),在溶剂中捕集水分,用滴定法测得的值。

[0200] 水分量(ppm)是将含有氟系烃化合物的组合物中所含的水分量(质量)除以含有氟系烃化合物的组合物的质量得到的质量分率,即ppmwt(质量/质量)。

[0201] HFC-134的含量的测定

[0202] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的HFC-134的含量能够基于质量分析和结构解析进行测定。

[0203] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的HFC-134的含量,例如能够使用气相色谱(例如,岛津制作所株式会社制,商品名“GC-2014”),通过气相色谱/质谱分析法(GC/MS)进行质量分析,接着,使用NMR(例如,JEOL公司制,商品名“400YH”),利用NMR谱进行结构解析,由此进行测定。

[0204] 本发明中,使用这些机器时的HFC-134的含量(ppm)是将含有氟系烃化合物的组合物中所含的HFC-134的含量(体积)除以含有氟系烃化合物的组合物的体积得到的体积分率、即ppmvol(体积/体积)。

[0205] 换言之,HFC-134的含量(ppm)例如能够表述为低于3ppmvol。

[0206] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物优选与HFC-134a、HFC-125、HFC-32、HFO-1234yf等同样,作为用于形成半导体、液晶等最前沿的微细结构的蚀刻气体、以及制冷剂或

热传递介质使用。此外,本发明的含有氟系烃化合物的组合物除了用作蚀刻气体以外,还能够在沉积气体、有机合成用砌块、清洁气体等的各种用途中有效利用。

[0207] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物优选作为蚀刻气体、制冷剂、热传递介质、沉积气体、有机合成用砌块或清洁气体使用。

[0208] 上述沉积气体是堆积蚀刻耐受性聚合物层的气体。

[0209] 上述有机合成用砌块,意指能够成为具有反应性高的骨架的化合物的前体的物质。例如,使本发明的含有氟系烃化合物的组合物与$CF_3Si(CH_3)_3$等含氟有机硅化合物发生反应,则能够导入CF_3基等氟烷基,转换成能够成为清洗剂、含氟医药中间体的物质。

[0210] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但是,只要不超出请求保护的范围的宗旨和范围,能够对方式和细节进行多种变更。

[0211] 实施例

[0212] 以下,列举实施例,对本发明进行具体说明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0213] 含有氟系烃化合物的组合物中的水分量的测定

[0214] 利用下述的测定装置、条件和方法,测定水分量。

[0215] 测定装置:卡尔·费休水分仪

[0216] 测定条件:电量滴定法

[0217] 含有氟系烃化合物的组合物的水分量是使用卡尔·费休水分仪测得的水分量,是基于卡尔·费休法的电量滴定法获得的水分量。具体而言,在卡尔·费休水分仪中,投入1g含有氟系烃化合物的组合物,在溶剂中捕集水分,使用通过滴定法测得的值。

[0218] 水分量(ppm)是将含有氟系烃化合物的组合物中所含的水分量(质量)除以含有氟系烃化合物的组合物的质量得到的质量分率、即ppmwt(质量/质量)。

[0219] (1)实施例的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法(液相)

[0220] 氟系烃化合物:HFC-134a

[0221] 使含有HFC-134a的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的、菱沸石型沸石(实施例1)、丝光沸石型沸石(实施例2)、β型沸石(实施例3)、或Y型沸石(实施例4)接触。

[0222] 在容量为75mL的不锈钢制料筒中填充表1所示的各沸石(脱水剂)1g。在该料筒中,填充含有规定量(10g)的HFC-134a的组合物。适当进行搅拌,从脱水开始(0hr)起,在24小时后(24hr)、48小时后(48hr)、72小时后(72hr)、96小时后(96hr),通过卡尔·费休法测定液相的水分量。

[0223] [表1]

[0224]

表1

实施例的沸石（脱水剂）	细孔径	二氧化硅氧化铝比（SiO_2/Al_2O_3）	结晶系	经过时间	0hr	24hr	48hr	72hr	96hr
1	5Å	6.1	菱沸石	水分量	6.2ppm	1.3ppm	1.03ppm	0.9ppm	0.74ppm
2	5Å	9.2	丝光沸石	水分量	10.1ppm	8.9ppm	3.99ppm	2.77ppm	2.35ppm
3	6.5Å	40	β	水分量	6.2ppm	2.31ppm	2.07ppm	1.22ppm	1.1ppm
4	9Å	6	Y	水分量	6.2ppm	3.34ppm	1.43ppm	0.32ppm	0.27ppm

[0225] 与实施例的各沸石接触后的组合物中，水分量低于3ppmwt。在使用二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的菱沸石型的沸石作为脱水剂的情况下，即使时间经过后，水分也不从沸石脱离，没有发现含有HFC-134a的组合物中的水分量增加。

[0226] (2)比较例的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法(液相)

[0227] 使含有HFC-134a的组合物与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比低于5且不是菱沸石型的A型沸石接触。

[0228] 在容量为75mL的不锈钢制料筒中填充表2所示的各沸石(脱水剂)1g。在该料筒中，填充含有规定量(10g)的HFC-134a的组合物。适当进行搅拌，从脱水开始(0hr)起，在24小时后(24hr)、48小时后(48hr)、72小时后(72hr)、96小时后(96hr)，通过卡尔·费休法测定液

相的水分量。

[0229] [表2]

[0230]

表2									
比较例的沸石（脱水剂）	细孔径	二氧化硅氧化铝比（SiO_2/Al_2O_3）	结晶系	经过时间	0hr	24hr	48hr	72hr	96hr
5	3Å	2.01	A	水分量	6.2ppm	2.66ppm	4.45ppm	8.99ppm	-
6	4Å	2.11	A	水分量	6.2ppm	2.56ppm	1.65ppm	1.93ppm	4.4ppm
7	5Å	2.33	A	水分量	6.2ppm	5.46ppm	5.87ppm	3.96ppm	16.38ppm

[0231] 与比较例的各沸石接触后的组合物中,水分量超过3ppmwt。在使用二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为2左右的沸石作为脱水剂的情况下,随着时间经过,吸附的水分从沸石脱离,确认到含有HFC-134a的组合物中的水分量增加。

[0232] (3)气相中的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法

[0233] 氟系烃化合物:HFC-134a

[0234] 该HFC-134a是含有5ppmwt(质量/质量)的水的试样。

[0235] 将所使用的沸石(molecular sieves(MS))在其使用前在真空中(10^{-1}mmHg～10^{-}

^{3}mmHg)以180℃的温度加热,从沸石中除去水,由此进行活化处理(前处理)。

[0236] 使含有HFC-134a的组合物(气体)与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的菱沸石型沸石(实施例8)、以及二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比低于5且不是菱沸石型的A型沸石(比较例9和10)接触。关于气相中的脱水方法,使含有HFC-134a的气体在沸石的层中以W/F=0.2~0.6g/(cc/sec)、HFC-134a的流速:1.7cm/sec的条件通过。

[0237] [表3]

[0238]

表 3

沸石（脱水剂）	有效细孔径	二氧化硅氧化铝比 (SiO_2/Al_2O_3)	MS 型	与天然矿物的类似结构的名称	平衡吸附量 [ug(H2O)/g-MS]
实施例 8	5 Å	6.1	A 类似	菱沸石型	51,590
比较例 9	3 Å	2.01	A	不存在于天热矿物的合成沸石	3,380
比较例 10	4 Å	2.11	A	不存在于天热矿物的合成沸石	38

[0239] 实施例8的沸石从含有HFC-134a的组合物(气体)中高效地在短时间内除去了水。此外,通过对所使用的沸石在其使用前进行活化处理(前处理),从含有HFC-134a的组合物(气体)中更高效地、短时间内除去了水。

[0240] 另一方面,比较例9和10的各沸石无法从含有HFC-134a的组合物(气体)中高效地除去水。

[0241] (4)气相中的含有氟系烃化合物的组合物的HFC-134的除去方法

[0242] 氟系烃化合物:HFC-134a

[0243] 该HFC-134a是含有5ppmwt(质量/质量)的水和500ppmvol(体积/体积)的HFC-134的试样。

[0244] 将所使用的沸石(分子筛,molecular sieves(MS))在其使用前在真空中(10^{-1}mmHg~10^{-3}mmHg)以180℃的温度进行加热,从沸石中除去水,由此进行活化处理(前处理)。

[0245] 使含有HFC-134a的组合物(气体)与二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比为5以上的菱沸石型沸石(实施例11)、以及二氧化硅氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)比低于5且不是菱沸石型的A型沸石(比较例12和13)接触。关于在气相中除去HFC-134的方法,使含有HFC-134a的气体在沸石的层中以W/F=100g/(cc/sec)的条件通过直至在出口检测出HFC-134浓度。

[0246] [表4]

[0247]

表4

沸石（脱水剂）	有效细孔径	二氧化硅氧化铝比（SiO_2/Al_2O_3）	MS型	与天然矿物的类似结构的名称	接触时间 W/F (g/(cc/sec)	穿透时间（分钟）	HFC-134吸附量 [cc(134)/g-MS]
实施例11	5Å	6.1	A类似	菱沸石型	100	即使流通12小时也不穿透	多
比较例12	3Å	2.01	A	不存在于天热矿物的合成沸石	100	6	0.001
比较例13	4Å	2.11	A	不存在于天热矿物的合成沸石	100	6	0.002

[0248] 对于实施例11的沸石,即使以W/F＝100g/(cc/sec)的条件使含有HFC-134a的组合物(气体)流通12小时,也没有穿透,未检测出HFC-134。实施例11的沸石能够高效地在短时间内除去HFC-134。此时,没有检测到水。此外,通过对所使用的沸石在其使用前进行活化处理(前处理),从含有HFC-134a的组合物(气体)中更高效地、短时间内除去了HFC-134。

[0249] 另一方面,比较例12和13的各沸石在6分钟内被穿透,检测出HFC-134,其检出量持续增加。比较例12和13的各沸石不能从含有HFC-134a的组合物(气体)中高效地除去HFC-134。

[0250] (5)实施例中使用的菱沸石型(A类似型)沸石(MS)的说明

[0251] 实施例中所使用的菱沸石型(A类似型)沸石,是将作为合成沸石的A型沸石的5A的

AlO_4置换为SiO_4,其结晶结构具有与菱沸石相同的结晶结构的沸石。

[0252] 实施例中所使用的菱沸石型(A类似型)沸石根据X射线衍射的结果,结晶系是天然矿物的菱沸石与毛沸石的混合物,即,是菱沸石型的合成沸石(菱沸石型沸石)与毛沸石型的合成沸石(毛沸石型沸石)的混合物的合成沸石。

[0253] (6)含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法的总结

[0254] 半导体集成电路设备伴随其高速化、高集成化,电路图案的微细化正在进展。HFC-134a等氟系烃化合物是用于蚀刻最微细的接触孔所必需的气体。

[0255] 本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法、含有氟系烃化合物的组合物的制造方法中,在对含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物进行脱水时,使用上述特定的沸石,由此,具有吸附于沸石的水分在时间经过后也被抑制其从沸石的放出,能够从含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中良好地除去水分的优点。

[0256] 根据本发明的含有氟系烃化合物的组合物的脱水方法、含有氟系烃化合物的组合物的制造方法,能够使含有HFC-134a等氟系烃化合物的组合物中的水分量低于3ppmwt。水分量低于3ppmwt的含有氟系烃化合物(HFC-134a等)的组合物,在对于半导体集成电路设备蚀刻微细的接触孔并形成微细的电路图案时有利。