

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5452224号  
(P5452224)

(45) 発行日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)

(24) 登録日 平成26年1月10日 (2014. 1. 10)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 7 C 17/386 (2006. 01)** C O 7 C 17/386  
**C O 7 C 19/08 (2006. 01)** C O 7 C 19/08  
**C O 7 C 19/12 (2006. 01)** C O 7 C 19/12

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2009-524782 (P2009-524782)	(73) 特許権者	500575824
(86) (22) 出願日	平成19年8月15日 (2007. 8. 15)		ハネウェル・インターナショナル・インコ ーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2010-501005 (P2010-501005A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州079 62-2245, モーリスタウン, コロン ビア・ロード 101, ピー・オー・ボッ クス 2245
(43) 公表日	平成22年1月14日 (2010. 1. 14)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/075992	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02008/022187		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成20年2月21日 (2008. 2. 21)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成22年7月14日 (2010. 7. 14)		弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号	11/506, 129	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成18年8月17日 (2006. 8. 17)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 1, 1-トリフルオロエタンおよび1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンの共沸ま  
たは共沸様組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

共沸または共沸様組成物であって、

70重量%から100重量%よりわずかに少ない量までの1, 1, 1-トリフルオロエ  
タン (HFC-143a)、および30重量%から0重量%よりわずかに多い量までの1-クロロ-2, 2, 2-トリフル  
オロエタン (R-133a) を含む組成物であって、重量%が該組成物の総重量を基準と  
する組成物。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の共沸または共沸様組成物であって、14.42 Psia (994.20  
Pa) の気圧で -46.5 ± 2 の沸点を有する組成物。

## 【請求項 3】

請求項 1 に記載の共沸または共沸様組成物であって、14.42 Psia (994.20  
Pa) の気圧で -47.2 の沸点を有する組成物。

## 【請求項 4】

塩化ビニリデンのHFとの反応によって1, 1, 1-トリフルオロエタン (HFC-1  
43a) を生産するための方法であって、70重量%から100重量%よりわずかに少な  
い量までの1, 1, 1-トリフルオロエタン (HFC-143a) および30重量%から  
0重量%よりわずかに多い量までの1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン (R-  
133a) を含む共沸または共沸様組成物を該反応の生成物から蒸留することによって1

10

20

、 1, 1, 1 - トリフルオロエタン (HFC - 143a) を精製することを含む方法であり、重量%が該組成物の総重量を基準とする方法。

【請求項 5】

1, 1, 1 - トリフルオロエタン (HFC - 143a) および 1 - クロロ - 2, 2, 2 - トリフルオロエタン (R - 133a) 不純物の混合物から R - 133a 不純物を取り除くための方法であって、HFC - 143a および R - 133a の共沸または共沸様組成物を形成し、その後該混合物から該共沸または共沸様組成物を分離することを含む方法であり、該共沸または共沸様組成物が、70重量%から100重量%よりわずかに少ない量までのHFC - 143aと、30重量%から0重量%よりわずかに多い量までのR - 133aとを含み、重量%が該組成物の総重量を基準とする方法。

10

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

#### 発明の分野

【0001】本発明は、1, 1, 1 - トリフルオロエタン (HFC - 143a) の組成物、より具体的には1, 1, 1 - トリフルオロエタンおよび1 - クロロ - 2, 2, 2 - トリフルオロエタン (R - 133a) の共沸および共沸様組成物に関する。

【0002】

#### 背景技術

【0002】1, 1, 1 - トリフルオロエタン (HFC - 143a) を生産するための多くの方法が知られている。しかし、これらの方法の生産物は反応副生成物を含有し、その中に1 - クロロ - 2, 2, 2 - トリフルオロエタン (R - 133a) がある。比較的狭い範囲に沸点を有するより純粋な1, 1, 1 - トリフルオロエタンまたは1, 1, 1 - トリフルオロエタン組成物を得るために、かかる反応副生成物の除去を可能にすることが強く望まれる。

20

【0003】

【0003】残念なことに、当業者に知られているように、HFC / 非 - HFC 混合物を形成する2またはそれより多い成分の組み合わせは、それら成分の相対量の比較的小さな変化により、その混合物の沸点および蒸気圧に比較的大きな変化をもたらす組成物を生ずることが多い。例えば、多くの典型的なHFC / 非 - HFC 混合物の沸点および蒸気圧特性は、参照により本明細書中に援用する、Praunitz、Lichtenthaler、Azevedoによる「Molecular Thermodynamics in Fluid - Phase Equilibria」179 - 190ページ (second edition)、Prentice - Hall, Incに記載されている正則溶液数値モデルを使って予測することができる。Plausnitzらによって例示されているように、正則溶液の蒸気圧または沸点对その成分組成のプロットは大きな正の傾きを持つ傾向があり、成分組成の比較的小さな変化によって蒸気圧または沸点の比較的大きな変化が生ずることを示している。従って、成分量において比較的小さな差異しかない複数の混合物が、沸点においては比較的大きな変化を有する可能性がある。それ故に、HFC - 143a および R - 133a の二元系の共沸または共沸様混合物を特定し、その結果、モデリングやシミュレーションを行って、最終的なHFC - 143a 生産物の精製物を首尾よく得るための適切で必要な分離装置および方法を特定する必要がある。

30

40

【0004】

#### 発明の要旨

【0004】本出願人らは比較的一定の沸点、つまり混合物の成分量の変化に伴い沸点が比較的小量変化するような混合物は分離が難しいと認識している。(我々はスプレー用途でなく蒸留による分離方法に焦点を当てているので本文は削除された)。残念なことに、そのような比較的一定の沸点特性を有する混合物は珍しいだけでなく、予測不可能である。

【0005】

50

【 0 0 0 5 】本発明者らは有効量の 1 , 1 , 1 - トリフルオロエタン ( H F C - 1 4 3 a ) および 1 - クロロ - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエタン ( R - 1 3 3 a ) の共沸または共沸様組成物を発見した。この H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a の共沸または共沸様組成物の発見により、蒸留カラムによってかかる共沸または共沸様組成物を H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a をともに含有する組成物から蒸留することが可能になり、それにより、カラム頂部における R - 1 3 3 a の濃度はカラム底部における R - 1 3 3 a の濃度よりも高い。この蒸留方法は、塩化ビニリデンの H F との反応から生産する場合の H F C - 1 4 3 a の精製に特に適用可能性がある。なぜなら、生産された H F C - 1 4 3 a を精製するために、H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a の共沸または共沸様組成物をその反応の生成物から蒸留できるからである。

10

## 【 0 0 0 6 】

## 発明の具体的な説明

【 0 0 0 6 】本発明により、有効量の 1 , 1 , 1 - トリフルオロエタン ( H F C - 1 4 3 a ) および 1 - クロロ - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエタン ( R - 1 3 3 a ) の共沸または共沸様組成物が存在することが発見された。この H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a の共沸または共沸様組成物の発見により、蒸留カラムによってかかる共沸または共沸様組成物を H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a をともに含有する組成物から蒸留することが可能になり、それにより、カラム頂部における R - 1 3 3 a の濃度はカラム底部における R - 1 3 3 a の濃度よりも高い。この蒸留方法は、塩化ビニリデンの H F との反応から生産する場合の H F C - 1 4 3 a の精製に特に適用可能性がある。なぜなら、生産された H F C - 1 4 3 a を精製するために、H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a の共沸または共沸様組成物をその反応の生成物から蒸留できるからである。カラム頂部から得られるこの H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a の共沸または共沸様組成物は、R - 1 3 3 a から H F C - 1 4 3 a へ変換するための反応器に再循環または送り返すことができる。

20

## 【 0 0 0 7 】

【 0 0 0 7 】更に、H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a は、大気圧 ( 1 4 . 4 2 P s i a ( 9 9 4 2 0 P a ) ) で - 4 6 . 5 ± 2 という比較的小さい範囲を伴う沸点を有する共沸または共沸様組成物を形成することを発見した。更なる実施形態においては、かかる共沸または共沸様組成物は約 - 4 6 . 6 ~ 約 - 4 7 . 2 の沸点を有する。また更にある実施形態においては、かかる共沸または共沸様組成物は約 - 4 6 . 8 ~ 約 - 4 7 . 2 の沸点を有する。その上更にある実施形態においては、かかる共沸または共沸様組成物は約 - 4 7 ~ 約 - 4 7 . 2 の沸点を有する。また更に別の実施形態においては、かかる共沸または共沸様組成物は約 - 4 7 . 2 の沸点を有する。

30

## 【 0 0 0 8 】

【 0 0 0 8 】かかる共沸または共沸様組成物は、一般的に H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a の混合物であり、  
約 7 0 重量%から約 1 0 0 重量%よりわずかに少ない量までの H F C - 1 4 3 a と、  
約 3 0 重量%から 0 重量%よりわずかに多い量までの R - 1 3 3 a と  
を含み、好ましくはこれらから本質的に成る。ここで、重量パーセンテージは組成物の総重量を基準とする。

40

## 【 0 0 0 9 】

【 0 0 0 9 】本発明の更なる実施形態においては、かかる共沸または共沸様組成物は、一般的に H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a の混合物であり、  
約 7 5 重量% ~ 約 9 9 . 9 重量%の H F C - 1 4 3 a と、  
約 0 . 1 重量% ~ 約 2 5 重量%の R - 1 3 3 a と  
を含み、好ましくはこれらから本質的に成る。ここで、重量パーセンテージは組成物の総重量を基準とする。カラム頂部から得られるこの H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a の共沸または共沸様組成物は、R - 1 3 3 a から H F C - 1 4 3 a へ変換するための反応器に再循環または送り返すことができる。

## 【 0 0 1 0 】

50

【 0 0 1 0 】また更に本発明のある実施形態においては、かかる共沸または共沸様組成物は、一般的に H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a の混合物であり、

約 9 0 重量% ~ 約 9 9 . 9 重量% の H F C - 1 4 3 a と、

約 0 . 1 重量% ~ 約 1 0 重量% の R - 1 3 3 a と

を含み、好ましくはこれらから本質的に成る。ここで、重量パーセンテージは組成物の総重量を基準とする。カラム頂部から得られるこの H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a の共沸または共沸様組成物は、R - 1 3 3 a から H F C - 1 4 3 a へ変換するための反応器に再循環または送り返すことができる。

【 0 0 1 1 】

【 0 0 1 1 】本発明者らはまた、1 4 3 a および 1 3 3 a の混合物を含む蒸留方法において、1 3 3 a は共沸組成に至るまでカラム低部の温かい部分よりもカラム上部の冷たい部分に蓄積する傾向があることを発見した。この性質を使って、混合物から望ましくない成分である 1 3 3 a を取り除くことができる。なぜなら、純粋な 1 4 3 a はこの共沸混合物よりも沸点が高く、カラムの底部に蓄積する傾向があり、そこから抽出できるからである。それ故に、本発明の蒸留方法は共沸または共沸様の H F C - 1 4 3 a / H C F C - 1 3 3 a 組成物を蒸留することを含むことになり、蒸留の結果としてカラムの頂部における 1 3 3 a の濃度はカラムの底部における組成の 1 3 3 a 濃度よりも高い。本発明のある実施形態に従えば、蒸留される共沸または共沸様組成物は、有効量の 1 , 1 , 1 - トリフルオロエタン ( H F C - 1 4 3 a ) および 1 - クロロ - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエタン ( R - 1 3 3 a ) を含む共沸または共沸様組成物である。更に、蒸留される共沸または共沸様組成物を形成する H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a は、大気圧 ( 1 4 . 4 2 P s i a ( 9 9 4 2 0 P a ) ) で - 4 6 . 5 ± 2 という比較的小さい範囲を伴う沸点を有することを発見した。更なる実施形態においては、蒸留される共沸または共沸様組成物は約 - 4 6 . 6 ~ 約 - 4 7 . 2 の沸点を有する。また更にある実施形態においては、蒸留される共沸または共沸様組成物は約 - 4 6 . 8 ~ 約 - 4 7 . 2 の沸点を有する。その上更にある実施形態においては、蒸留される共沸または共沸様組成物は約 - 4 7 ~ 約 - 4 7 . 2 の沸点を有する。また更に別の実施形態においては、蒸留される共沸または共沸様組成物は約 - 4 7 . 2 の沸点を有する。

【 0 0 1 2 】

【 0 0 1 2 】本蒸留方法において、共沸または共沸様組成物は一般的に H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a の混合物であり、かかる組成物は、

約 7 0 重量% から約 1 0 0 重量% よりわずかに少ない量までの H F C - 1 4 3 a と、

約 3 0 重量% から 0 重量% よりわずかに多い量までの R - 1 3 3 a と

を含み、好ましくはこれらから本質的に成る。ここで、重量パーセンテージは組成物の総重量を基準とする。

【 0 0 1 3 】

【 0 0 1 3 】本発明の更なる実施形態においては、本蒸留方法において、共沸または共沸様組成物は一般的に H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a の混合物であり、かかる組成物は、

約 7 5 重量% ~ 約 9 9 . 9 重量% の H F C - 1 4 3 a と、

約 0 . 1 重量% ~ 約 2 5 重量% の R - 1 3 3 a と

を含み、好ましくはこれらから本質的に成る。ここで、重量パーセンテージは組成物の総重量を基準とする。

【 0 0 1 4 】

【 0 0 1 4 】また更に本発明のある実施形態においては、本蒸留方法において、共沸または共沸様組成物は一般的に H F C - 1 4 3 a および R - 1 3 3 a の混合物であり、かかる組成物は、

約 9 0 重量% ~ 約 9 9 . 9 重量% の H F C - 1 4 3 a と、

約 0 . 1 重量% ~ 約 1 0 重量% の R - 1 3 3 a と

を含み、好ましくはこれらから本質的に成る。ここで、重量パーセンテージは組成物の総

10

20

30

40

50

重量を基準とする。

【 0 0 1 5 】

[ 0 0 1 5 ] 本発明は、H F C - 1 4 3 aを塩化ビニリデンのH Fとの反応により生産する場合に、特に有用となる。なぜなら、生産されたH F C - 1 4 3 a生産物を精製するために、本明細書中に既に説明したように、その反応の生成物に対して前述の蒸留方法を行って、その反応の生成物から共沸または共沸様組成物のいずれかを蒸留することができるからである。

【 0 0 1 6 】

[ 0 0 1 6 ] 本発明は、大気圧 ( 1 4 . 4 2 P s i a ( 9 9 4 2 0 P a ) ) で  $\pm 2$  という比較的小さい範囲を伴う沸点を有するH F C - 1 4 3 aおよびR - 1 3 3 aの共沸または共沸様組成物を提供する。かかる共沸または共沸様組成物は、一般的にH F C - 1 4 3 aおよびR - 1 3 3 aの混合物であり、

約70重量%から約100重量%よりわずかに少ない量までのH F C - 1 4 3 aと、  
約30重量%から0重量%よりわずかに多い量までのR - 1 3 3 aと  
を含み、好ましくはこれらから本質的に成る。ここで、重量パーセンテージは組成物の総重量を基準とする。かかる組成物は、大気圧 ( 1 4 . 4 2 P s i a ( 9 9 4 2 0 P a ) ) で  $- 4 6 . 5 \pm 2$  という比較的小さい範囲を伴う沸点を有する。本発明の好ましい組成物は、約75重量% ~ 約99重量%のH F C - 1 4 3 aと約1重量% ~ 約25重量%のR - 1 3 3 aとから本質的に成る組成物であり、大気圧で約  $- 4 6 . 5 \pm 2$  の沸点を有する。本発明のより好ましい組成物は、約90重量% ~ 約99重量%のH F C - 1 4 3 aと約1重量% ~ 約10重量%のR - 1 3 3 aとから本質的に成る組成物であり、大気圧で約  $- 4 6 . 5 \pm 2$  の沸点を有する。

【 0 0 1 7 】

[ 0 0 1 7 ] 1気圧で純粋なH F C - 1 4 3 aおよび純粋なR - 1 3 3 aの通常の沸点は各々  $- 4 7$  と  $6$  であるので、H F C - 1 4 3 aおよびR - 1 3 3 aの混合物の蒸留においては、R - 1 3 3 aは残留物として、または底部の生産物として取り除かれることが期待できる。

【 0 0 1 8 】

[ 0 0 1 8 ] 本発明の更なる側面は、1, 1, 1 - トリフルオロエタン ( H F C - 1 4 3 a ) および1 - クロロ - 2, 2, 2 - トリフルオロエタン ( R - 1 3 3 a ) 不純物の混合物からR - 1 3 3 aを取り除く方法ためのものであって、本明細書中に既に説明したように、H F C - 1 4 3 aおよびR - 1 3 3 aの共沸または共沸様組成物を形成し、その後、その混合物からかかる共沸または共沸様組成物を分離することを含む前記方法である。

【 0 0 1 9 】

[ 0 0 1 9 ] 表1に示すように、高い沸点の1 3 3 a (  $- 6$  ) を1 4 3 a (  $- 4 6 . 5$  ) に加える場合に、二元系の共沸または共沸様混合物1 4 3 a / 1 3 3 aが発見された。かかる混合物の温度はいずれか一方の純粋な構成物の沸点よりも低い。本発明の共沸または共沸様組成物は、これに限定されるものではないが、表1の以下の実施例、すなわち、  $- 4 6 . 5 \pm 2$  の範囲に沸点を有する組成物によって例示される。

【 0 0 2 0 】

【表 1】

重量% HFC-143a	重量% R-133a	大気圧での沸点 ℃
100.00	0.00	-46.5
99.04	0.96	-47.2
94.72	5.28	-47.2
89.23	10.77	-47.0
84.65	15.35	-46.8
80.75	19.25	-46.6
75.57	24.43	-45.1
71.73	28.27	-44.1

10

## 【0021】

【0020】本発明について、その好ましい実施形態および具体的な実施例を参照しながら詳細に説明してきたが、本開示および特許請求の範囲の精神と範囲を逸脱することなく修飾および変更が可能であることは明らかであろう。

## フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100123548

弁理士 平山 晃二

(72)発明者 コットレル, スティーヴン・エイ

アメリカ合衆国ルイジアナ州70817, バトン・ルージュ, シェナンドア・アベニュー 15142

(72)発明者 ファム, ハン・ティー

アメリカ合衆国ニューヨーク州14228, アムハースト, ラークスパー・レイン 136

(72)発明者 シン, ラジヴ・アール

アメリカ合衆国ニューヨーク州14068, ゲッツヴィル, フォックスファイア・ドライブ 18

(72)発明者 トウン, シュー スン

アメリカ合衆国ニューヨーク州14068, ゲッツヴィル, ヴァッサー・ドライブ 16

審査官 上村 直子

(56)参考文献 特開平08-027046(JP, A)

特開平02-108640(JP, A)

特開平04-352734(JP, A)

特開平04-029944(JP, A)

国際公開第2005/097716(WO, A1)

特開平08-176031(JP, A)

特開平05-078267(JP, A)

特開平08-231445(JP, A)

特表平08-511043(JP, A)

特開平06-172228(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 17/386

C07C 19/08

C07C 19/12