

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5430974号
(P5430974)

(45) 発行日 平成26年3月5日(2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月13日(2013.12.13)

(51) Int.Cl. F 1
C07C 17/386 (2006.01) C O 7 C 17/386
C07C 19/10 (2006.01) C O 7 C 19/10

請求項の数 6 外国語出願 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2009-42423 (P2009-42423)	(73) 特許権者	500575824
(22) 出願日	平成21年2月25日 (2009.2.25)		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) 公開番号	特開2009-203231 (P2009-203231A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州079
(43) 公開日	平成21年9月10日 (2009.9.10)		62-2245, モーリスタウン, コロン
審査請求日	平成24年2月20日 (2012.2.20)		ビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245
(31) 優先権主張番号	61/031, 602	(74) 代理人	100140109
(32) 優先日	平成20年2月26日 (2008.2.26)		弁理士 小野 新次郎
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100089705
(31) 優先権主張番号	12/368, 395		弁理士 社本 一夫
(32) 優先日	平成21年2月10日 (2009.2.10)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパン (HCFC-244bb) およびフッ化水素 (HF) の共沸様組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

4.5 ~ 93.5 重量%のフッ化水素および6.5 ~ 95.5 重量%の2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンから成る共沸または共沸様組成物。

【請求項 2】

請求項 1 の共沸または共沸様組成物であって、14 psia (9.7 x 10⁴ Pa) ~ 103 psia (7.10 x 10⁵ Pa) の圧力で0 ~ 61 の沸点を有する組成物。

【請求項 3】

共沸または共沸様組成物を形成する方法であって、4.5 ~ 93.5 重量%のフッ化水素と、6.5 ~ 95.5 重量%の2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンとから成るブレンドを形成することを含む方法。

【請求項 4】

請求項 3 の方法であって、圧カスイング蒸留を使用して、2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸または共沸様組成物から2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンを分離する工程を更に含む方法。

【請求項 5】

請求項 3 の方法であって、2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸または共沸様組成物をフッ素化反応器に供給する工程を更に含む方法。

【請求項 6】

10

20

2 - クロロ - 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンおよび少なくとも一つの不純物を含む混合物から 2 - クロロ - 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパンを取り出すための方法であって、請求項 1 の共沸または共沸様組成物を形成するのに十分な量のフッ化水素を該混合物に加え、その後該不純物から該共沸組成物を分離することを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、参照により本明細書中に援用する 2008 年 2 月 26 日に提出された米国特許仮出願番号 61 / 031 , 602 の利益を請求する。

【0002】

発明の背景

発明の分野

本発明は、2 - クロロ - 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン (HFC - 244bb) およびフッ化水素 (HF) の共沸または共沸様組成物に関する。より特定的には、本発明は、2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234yf) の生産において中間体として有用である、かかる共沸または共沸様組成物に関する。

関連技術の説明

従来、トリクロロフルオロメタンおよびジクロロジフルオロメタンのようなクロロフルオロカーボン類 (CFCs) は冷媒、発泡剤、およびガス滅菌のための希釈剤として使用されている。近年は、完全にハロゲン化したクロロフルオロカーボン類が地球のオゾン層にとって有害であるかも知れないことが、世界的に懸念されている。このために、成層圏に安全なこれらの材料の代替物が望ましい。結果として、塩素置換基をより少なく、またはまったく含有しないフッ素置換ハイドロカーボン類を使用するための努力が世界的に行われている。この点で、オゾン減少の可能性が低い 2 - クロロ - 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン (HFC - 244bb) は、冷凍系におけるジクロロジフルオロメタンや、発泡剤としてのトリクロロフルオロメタンのようなクロロフルオロカーボン類に置き換わるものとして考えられている。HFC 類、すなわち炭素、水素、およびフッ素のみを含む化合物の生産には、溶媒、発泡剤、冷媒、洗浄剤、エアゾール噴射剤、伝熱媒体、誘電体、消化組成物、および動力サイクル作動流体としての使用に関して、環境に望ましい生産物を提供するという関心が払われている。フッ化水素をさまざまなハイドロクロロカーボン化合物と反応させることによって、HFC 類のようなフルオロカーボン類を生産することが当技術分野において知られている。かかる HFC 類が、ハイドロクロロフルオロカーボン (HFC 類) またはクロロフルオロカーボン (CFC 類) よりはるかに環境に有利であると考えられているのは、HFC 類および CFC 類が非オゾン減少性ではないからだけでなく、HFC 類が非可燃性であり、塩素を含有する化合物と比較して非毒性であるからでもある。

【0003】

HFC - 244bb は、2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234yf) の生産における中間体である。このことは、参照によりその明細書が本明細書中に援用され、米国出願 20070007488 および 20070197842 に記載されているように、当技術分野においてよく知られている。HFO - 1234yf は、冷媒、消化剤、伝熱媒体、推進剤、起泡剤、発泡剤、ガス誘電体、滅菌担体、重合媒体、微粒子除去液、分散媒、パフ研磨剤、排水乾燥剤、動力サイクル作動流体として有効であることが開示されている。

【0004】

実質的に純粋な HFO - 1234yf の生産において重要な中間体は、2 - クロロ - 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロプロパン (HFC - 244bb) およびフッ化水素の共沸または共沸様組成物であることが現在のところ見出されている。この中間体は、一度形

10

20

30

40

50

成されると、その後公知の抽出技術によってその構成成分に分離することができる。かかる共沸または共沸様組成物は、 HFCO-1234yf の生産における中間体としての使用が見出されているだけでなく、その上、エレクトロニクス産業において、半導体をエッチングするための非水系エッチング混合物として、ならびに金属から表面酸化膜を取り除くための組成物として有用である。加えて、この HFC-244bb およびフッ化水素の共沸または共沸様組成物の形成は、 HFC-244bb と、例えば2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、または1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパンといったハロカーボンのような不純物との混合物を分離する際に有用である。 HFC-244bb および不純物の混合物を分離することが望まれる場合は、 HF を添加して HFC-244bb およびフッ化水素の共沸混合物を形成し、次いで、蒸留、スクラビング、またはその他の公知手段などによって、不純物を前記共沸混合物から取り除く。

10

【0005】

発明の要旨

本発明は、フッ化水素および2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパンから本質的に成る共沸または共沸様組成物を提供する。

【0006】

本発明は更に、約1~約50重量%のフッ化水素と、約50~約99重量%の2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパンとから本質的に成る共沸または共沸様組成物であって、約14 psia ($9.7 \times 10^4 \text{ Pa}$) ~ 約103 psia ($7.10 \times 10^5 \text{ Pa}$)の圧力で約0 ~ 約61の沸点を有する前記共沸または共沸様組成物を提供する。

20

【0007】

本発明はまた、共沸または共沸様組成物を形成する方法であって、約1~約50重量%のフッ化水素と、約50~約99重量%の2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパンとから本質的に成るブレンドを形成して、その結果として約14 psia ($9.7 \times 10^4 \text{ Pa}$) ~ 約103 psia ($7.10 \times 10^5 \text{ Pa}$)の圧力で約0 ~ 約61の沸点を有する前記共沸または共沸様組成物を形成することを含む、前記方法を提供する。

【0008】

本発明はまた更に、2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパンおよび少なくとも一つの不純物を含有する混合物から2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパンを取り除く方法であって、2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパンおよびフッ化水素の共沸または共沸様組成物を形成するのに十分な量のフッ化水素を該混合物に加え、その後該不純物から該共沸組成物を分離することを含む、前記方法を提供する。

30

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、実施例2において形成された混合物について、0、25、61で測定した蒸気圧のプロットを示す。

40

【0010】

発明の具体的な説明

HFC-244bb 前駆体を調製する方法においては、試薬をフッ化水素でフッ素化する。これは例えば、 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CH}_2$ (HFCO-1233xf)を HF で液相または気相接触フッ素化して、 HFC-244bb を得ることにより行うことができる。かかる方法は、米国出願20070007488および20070197842に開示されている。かかる前駆体の反応生産物は、 HFC-244bb 、未反応の HF 、および他の副生産物を含む。副生産物を取り除くと、二元系の HFC-244bb および HF の共沸混合物または共沸様組成物が形成される。この二元系の共沸混合物または共沸様組成物は次いで、その構成成分に分離するために利用可能である。 HFC-244bb お

50

よびHFの共沸または共沸様組成物はまた、フッ素化反応器に再循環するのに有用である。それ故に、例えば、HCF C - 2 4 4 b bを生産する方法において、HCF C - 2 4 4 b bの一部をHCF C - 2 4 4 b bおよびHFの共沸または共沸様組成物として回収し、次いでかかる組成物を反応器に再循環できる。

【0011】

HCF C - 2 4 4 b bは、HFとともに共沸または共沸様混合物を形成する。流体の熱力学的な状態はその圧力、温度、液体の組成、および気体の組成によって定義される。真の共沸組成物においては、与えられた温度および圧力の範囲で液体の組成と気体の組成は本質的に等しい。実用的には、これは相変化の間に構成物を分離できないことを意味する。本発明の目的においては、共沸混合物は周囲の混合組成物の沸点に対して極大もしくは極小の沸点を示す液体混合物である。共沸混合物または共沸様組成物は、2またはそれより多い異なった構成物の混ぜ物であって、与えられた圧力下で液体形態である場合に、実質的に一定の温度で沸騰し、その温度は構成物の沸点よりも高くても低くてもよく、また、かかる混ぜ物は沸騰中の液体の組成と本質的に同一の気体の組成を提供する。本発明の目的においては、共沸組成物は共沸様組成物を含んで定義される。共沸様組成物とは、共沸混合物のように振舞う、すなわち定沸という特徴を有するか、あるいは、沸騰または、沸騰もしくは蒸発によって分別されない傾向を有する組成物を意味する。それ故に、沸騰または蒸発の間に形成される蒸気の組成は、もとの液体の組成と同じかまたは実質的に同じである。このため、沸騰または蒸発の間、液体の組成は、もし変化したとしても、わずかに、または無視できる程度しか変化しない。これは、沸騰または蒸発の間に液体の組成が実質的な程度に変化する非共沸様組成物とは対照的である。従って、共沸混合物または共沸様組成物の本質的な特徴は、与えられた圧力で、液体の組成の沸点が固定されており、沸騰している組成物の上方の蒸気の組成が実質的に沸騰している液体の組成である、すなわち本質的に液体の組成の構成物の分別が起こらない点にある。共沸組成物の各構成物の沸点および重量パーセンテージはどちらも、共沸混合物または共沸様液体組成物を異なった圧力で沸騰させた場合に、変化し得る。それ故に、共沸混合物または共沸様組成物は、それら構成物の間に存在する関係性、またはそれら構成物の組成範囲、または特定の圧力で沸点が固定されることによって特徴付けられる組成物の各構成物の正確な重量パーセンテージによって定義することができる。

【0012】

本発明は、共沸または共沸様組成物を形成するために有効な量のフッ化水素およびHCF C - 2 4 4 b bを含む組成物を提供する。有効量とは、他の構成物と組み合わせた場合に、結果として共沸混合物または共沸様混合物を形成するような各構成物の量を意味する。本発明の組成物は、好ましくはフッ化水素およびHCF C - 2 4 4 b bのみの組み合わせから本質的に成る二元系の共沸混合物である。

【0013】

好ましい実施形態においては、本発明の組成物は、約1～約50重量%のHF、好ましくは約15重量%～約40重量%のHF、最も好ましくは約22重量%～約33重量%のHFを含有する。ここで、重量%は共沸または共沸様組成物の重量を基準とする。

【0014】

ある好ましい実施形態においては、本発明の組成物は、約50～約99重量%のHCF C - 2 4 4 b b、好ましくは約60重量%～約85重量%のHCF C - 2 4 4 b b、最も好ましくは約67重量%～約78重量%のHCF C - 2 4 4 b bを含有する。ここで、重量%は共沸または共沸様組成物の重量を基準とする。

【0015】

本発明の組成物は、好ましくは約14 p s i a (9.7×10^4 P a) ~ 約103 p s i a (7.10×10^5 P a) の圧力で約0 ~ 約61 の沸点を有する。ある実施形態においては、約14 p s i a (9.7×10^4 P a) の圧力で約0 の沸点を有する。別の実施形態においては、約37 p s i a (2.6×10^5 P a) の圧力で約25 の沸点を有する。別の実施形態においては、約103 p s i a (7.10×10^5 P a) の圧力

10

20

30

40

50

で約 61 の沸点を有する。約 27 ± 2 重量%の HF および約 73 ± 2 重量%の HCF C - 244bb を有する共沸または共沸様組成物が 23 で見出された。

【0016】

本発明の別の実施形態においては、例えば 2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HCF C - 244bb) の調製における製造工程からもたらされ得る、2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HCF C - 244bb) および不純物を含む混合物から 2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HCF C - 244bb) を取り出すことができる。これは、2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HCF C - 244bb) および不純物の混合物にフッ化水素を加えることによってなされる。フッ化水素不純物。2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HCF C - 244bb) およびフッ化水素の共沸組成物を形成するのに十分な量のフッ化水素を混合物に加え、その後、例えば蒸留、スクラビング、または当分野に認められた他の分離手段によって、不純物から共沸組成物を分離する。ある実施形態においては、不純物そのものは、2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HCF C - 244bb)、フッ化水素、または 2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HCF C - 244bb) およびフッ化水素の混合物と共沸混合物を形成しない。別の実施形態においては、不純物は、2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HCF C - 244bb)、フッ化水素、または 2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HCF C - 244bb) およびフッ化水素の混合物と共沸混合物を形成する。2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HCF C - 244bb) について典型的な不純物としては、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロプロパン、または 1, 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペンといった、2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HCF C - 244bb) と混和性であり得る他のハロカーボンが挙げられる。

【0017】

以下の非限定的な実施例は本発明を説明するためのものである。

【実施例】

【0018】

実施例 1

73 g の 2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HCF C - 244bb) を 27 g の HF と混合して、不均一な共沸混合物を形成した。この混合物の蒸気圧は、約 25 で約 37 psia (2.6×10^5 Pa) だった。

実施例 2

2 - クロロ - 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HCF C - 244bb) および HF のみを含有する二元系の組成物をブレンドして、不均一な共沸混合物を異なる組成で形成した。この混合物の蒸気圧を約 0、25、および 61 で測定し、以下の結果を得た。表 1 は、約 0、25、および 61 の一定温度で HF の重量%を変化させた組成の関数として、HCF C - 244bb と HF の P - T - X 相平衡および蒸気圧の測定値を示している。このデータはまた、HCF C - 244bb / HF が不均一混合物であることを示している。

【0019】

10

20

30

40

【表1】

表1: HCFC-244bb/HF系のP-T-X

重量% HF	気圧 (P s i a)		
	T (温度) =0℃	T=25℃	T=61℃
0.00	8.24	21.33	59.25
4.50	14.16	36.70	102.69
8.52	14.3	36.90	103.17
17.10	14.3	36.94	102.69
22.78	14.35	36.94	102.88
26.33	14.35	36.94	103.17
34.01	14.35	36.94	102.69
40.20	14.35	36.94	102.73
46.49	14.35	36.99	102.54
51.06	14.35	36.75	103.41
62.92	14.35	36.51	101.28
76.13	14.06	33.94	89.40
82.36	12.99	31.27	81.26
87.17	11.68	28.41	73.50
93.50	9.79	23.66	63.03
100.00	6.87	17.82	52.43

【0020】

このデータはまた、混合物が共沸または共沸様であることを示している。なぜなら、示された全てのブレンド割合で、HCFC-244bbおよびHFの混合物の蒸気圧は、HCFC-244bbおよびHFの単独の蒸気圧、すなわち、表1の最初と最後の列に示されているように、HFが0.0重量%、および244bbが100重量%のとき、ならびに244bbが0重量%、およびHFが100重量%のときより高いからである。

表1のデータは図1に図示する。

実施例3

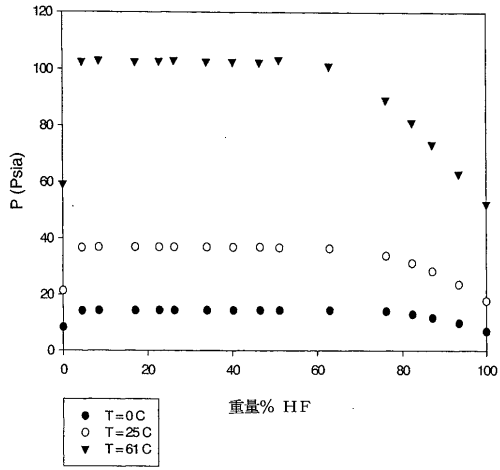
また、HCFC-244bb/HF混合物の共沸または共沸様組成物を、気-液-液平衡(VLLE)実験によって検証した。60gの2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロプロパン(HCFC-244bb)を30gのHFと混合して、23で、不均一混合物(目視観測)を形成した。気体の組成、上部の液(HFが豊富)、および底部の液(有機)をサンプリングした。結果は、共沸組成物は23で約27±2重量%のHFであることを示している。

【0021】

本発明を好ましい実施形態を参照しながら具体的に示し、説明してきたが、本発明の精神と範囲から逸脱することなく、さまざまな変更や修飾をなし得ることは当業者であれば容易に理解するであろう。特許請求の範囲は、開示された実施形態、それらの上述の代替形態およびそれらのすべての均等物を包含するように解釈すべきものと意図している。

【 図 1 】

244b b/HF系のP-T-X



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 ハン・ティール・ファム
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 ラジヴ・アール・シン
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 シュー スン・トゥン
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
- (72)発明者 コンスタンティン・エイ・ボクロヴスキ
アメリカ合衆国ニューヨーク州14127, オーチャード・パーク, プロヴィンスタウン・レイン
15, アパートメント 7
- (72)発明者 ダニエル・シー・マーケル
アメリカ合衆国ニューヨーク州14224, ウエスト・セネカ, グレンマー・ドライブ 64

審査官 天野 皓己

- (56)参考文献 国際公開第1997/005089(WO, A1)
特開2009-167187(JP, A)
特表2010-535206(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 17/386
C07C 19/10
CAplus/REGISTRY(STN)