

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-513715

(P2009-513715A)

(43) 公表日 平成21年4月2日 (2009. 4. 2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 17/383 (2006.01)	C O 7 C 17/383	4 G 1 6 9
B01J 27/12 (2006.01)	B O 1 J 27/12 M	4 H 0 0 6
B01J 27/20 (2006.01)	B O 1 J 27/20 M	4 H 0 3 9
C07C 21/18 (2006.01)	C O 7 C 21/18	
C07C 17/25 (2006.01)	C O 7 C 17/25	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-539003 (P2008-539003)
 (86) (22) 出願日 平成18年11月1日 (2006. 11. 1)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年5月1日 (2008. 5. 1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/042668
 (87) 国際公開番号 W02007/053689
 (87) 国際公開日 平成19年5月10日 (2007. 5. 10)
 (31) 優先権主張番号 60/732, 397
 (32) 優先日 平成17年11月1日 (2005. 11. 1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

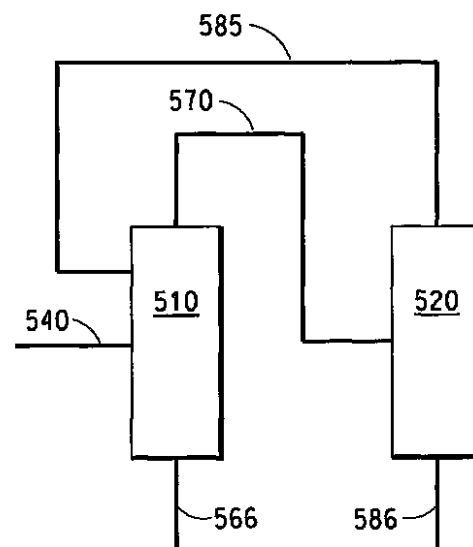
(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 E - 1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンとフッ化水素とを含む共沸混合物組成物およびその使用

(57) 【要約】

E - 1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンとフッ化水素とを含む共沸混合物および擬共沸混合物組成物が本明細書に開示される。これらの共沸混合物および擬共沸混合物組成物は、E - 1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンの製造方法、および E - 1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンと 1 , 1 , 1 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパンとのおよび / またはフッ化水素との混合物からの E - 1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンの精製方法に有用である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

E - H F C - 1 2 3 4 z e とフッ化水素とを含むことを特徴とする共沸混合物または擬共沸混合物組成物。

【請求項 2】

E - H F C - 1 2 3 4 z e と有効量のフッ化水素とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の共沸混合物または擬共沸混合物組成物。

【請求項 3】

約 6 2 . 4 モルパーセント～約 8 9 . 4 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e とフッ化水素とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の共沸混合物または擬共沸混合物組成物。

10

【請求項 4】

約 6 2 . 4 モルパーセント～約 8 9 . 4 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e と約 3 7 . 6 モルパーセント～約 1 0 . 6 モルパーセントのフッ化水素とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の共沸混合物または擬共沸混合物組成物。

【請求項 5】

約 6 2 . 4 モルパーセント～約 8 9 . 4 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e と約 3 7 . 6 モルパーセント～約 1 0 . 6 モルパーセントのフッ化水素とを含み、蒸気圧が約 - 2 0 ～約 1 0 0 の温度で約 2 . 8 p s i (1 9 k P a) ～約 5 1 8 p s i (3 5 7 1 k P a) であることを特徴とする請求項 1 に記載の共沸混合物または擬共沸混合物組成物。

20

【請求項 6】

前記組成物が約 6 2 . 4 モルパーセント～約 8 9 . 4 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e と約 3 7 . 6 モルパーセント～約 1 0 . 6 モルパーセントのフッ化水素とから本質的になり、蒸気圧が約 - 2 0 ～約 1 0 0 の温度で約 2 . 8 p s i (1 9 k P a) ～約 5 1 8 p s i (3 5 7 1 k P a) であることを特徴とする請求項 1 に記載の共沸混合物または擬共沸混合物組成物。

【請求項 7】

約 6 8 . 4 モルパーセント～約 7 2 . 7 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e と約 3 1 . 6 モルパーセント～約 2 7 . 3 モルパーセントのフッ化水素とを含み、蒸気圧が約 - 2 0 ～約 1 0 0 の温度で約 2 . 8 p s i (1 9 k P a) ～約 5 1 8 p s i (3 5 7 1 k P a) であることを特徴とする請求項 1 に記載の共沸混合物組成物。

30

【請求項 8】

前記組成物が約 6 8 . 4 モルパーセント～約 7 2 . 7 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e と約 3 1 . 6 モルパーセント～約 2 7 . 3 モルパーセントのフッ化水素とから本質的になり、蒸気圧が約 - 2 0 ～約 1 0 0 の温度で約 2 . 8 p s i (1 9 k P a) ～約 5 1 8 p s i (3 5 7 1 k P a) であることを特徴とする請求項 1 に記載の共沸混合物組成物。

【請求項 9】

露点圧力と沸点圧力との差が、沸点圧力を基準として 3 % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の共沸混合物または擬共沸混合物組成物。

40

【請求項 10】

(a) E - H F C - 1 2 3 4 z e と、H F C - 2 4 5 f a と、フッ化水素との混合物を形成する工程と、

(b) 前記混合物を、H F C - 2 4 5 f a を本質的に含まないフッ化水素と E - H F C - 1 2 3 4 z e との共沸混合物または擬共沸混合物組成物を含む塔留出物組成物を形成する蒸留工程にかける工程と

を含むことを特徴とする H F C - 2 4 5 f a からの E - H F C - 1 2 3 4 z e の分離方法。

【請求項 11】

50

前記蒸留工程が H F C - 2 4 5 f a を含む塔底物組成物をさらに形成することを特徴とする請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記塔底物組成物がフッ化水素を本質的に含まない H F C - 2 4 5 f a を含むことを特徴とする請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

E - H F C - 1 2 3 4 z e と、H F C - 2 4 5 f a と、フッ化水素との前記混合物が等モル量の各成分を含むことを特徴とする請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 4】

E - H F C - 1 2 3 4 z e と、H F C - 2 4 5 f a と、フッ化水素との前記混合物が過剰の E - H F C - 1 2 3 4 z e を含むことを特徴とする請求項 1 0 に記載の方法。

10

【請求項 1 5】

E - H F C - 1 2 3 4 z e とフッ化水素との共沸混合物または擬共沸混合物組成物を含む混合物からの E - H F C - 1 2 3 4 z e の分離方法であって、

a) 前記混合物を第 1 蒸留工程にかける工程であって、(i) フッ化水素または (i i) E - H F C - 1 2 3 4 z e のいずれかに富む組成物が、第 1 塔底物組成物が前記成分 (i) または (i i) の他方に富む状態で、第 1 留出物組成物として取り出される工程と、

b) 前記第 1 留出物組成物を前記第 1 蒸留工程とは異なる圧力で行われる第 2 蒸留工程にかける工程であって、(a) における前記第 1 塔底物組成物として富化された成分が、第 2 塔底物組成物が前記第 1 留出物組成物中に富化された同じ成分に富む状態で、第 2 留出物組成物中に取り出される工程とを含む方法。

20

【請求項 1 6】

前記第 1 塔底物組成物がフッ化水素を本質的に含まない E - H F C - 1 2 3 4 z e を含むことを特徴とする請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記第 2 塔底物組成物が E - H F C - 1 2 3 4 z e を本質的に含まないフッ化水素を含むことを特徴とする請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記第 1 蒸留工程が第 2 蒸留工程の圧力より高い圧力で実施されることを特徴とする請求項 1 5 に記載の方法。

30

【請求項 1 9】

前記混合物がフッ化水素との共沸混合物または擬共沸混合物組成物を形成するための有効量のフッ化水素と組み合わせる E - H F C - 1 2 3 4 z e から本質的になり、前記共沸混合物または擬共沸混合物組成物が約 6 2 . 4 モルパーセント～約 8 9 . 4 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e を含有することを特徴とする請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 2 0】

E - H F C - 1 2 3 4 z e と、H F C - 2 4 5 f a と、フッ化水素との混合物からの E - H F C - 1 2 3 4 z e の精製方法であって、

a) 前記混合物を第 1 蒸留工程にかけて、E - H F C - 1 2 3 4 z e とフッ化水素とを含有する共沸混合物または擬共沸混合物組成物を含む第 1 留出物と H F C - 4 3 - 1 0 m e e を含む第 1 塔底物とを形成する工程と、

40

b) 前記第 1 留出物を第 2 蒸留工程にかける工程であって、それから (i) フッ化水素または (i i) E - H F C - 1 2 3 4 z e のいずれかに富む組成物が、第 2 塔底物組成物が前記成分 (i) または (i i) の他方に富む状態で、第 2 留出物組成物として取り出される工程と、

c) 前記第 2 留出物組成物を前記第 2 蒸留工程とは異なる圧力で行われる第 3 蒸留工程にかける工程であって、(b) における前記第 2 塔底物組成物中に富化された成分が、第 3 塔底物組成物が前記第 2 留出物組成物中に富化された同じ成分に富む状態で、第 3 留出物組成物中に取り出される工程と

50

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2 1】

a) H F C - 2 4 5 f a を脱フッ化水素のための反応領域に供給して E - H F C - 1 2 3 4 z e と、未反応 H F C - 2 4 5 f a とフッ化水素とを含む反応生成物組成物を形成する工程と、

b) 前記反応生成物組成物を第 1 蒸留工程にかけて、E - H F C - 1 2 3 4 z e とフッ化水素とを含有する共沸混合物または擬共沸混合物組成物を含む第 1 留出物組成物と H F C - 2 4 5 f a を含む第 1 塔底物組成物とを形成する工程と、

c) 前記第 1 留出物組成物を第 2 蒸留工程にかける工程であって、それから (i) フッ化水素または (i i) E - H F C - 1 2 3 4 z e のいずれかに富む組成物が、第 2 塔底物組成物が前記成分 (i) または (i i) の他方に富む状態で、第 2 留出物組成物として取り出される工程と、

d) 前記第 2 留出物組成物を前記第 2 蒸留工程とは異なる圧力で行われる第 3 蒸留工程にかける工程であって、(c) における前記第 2 塔底物組成物中に富化された成分が、第 3 塔底物組成物が前記第 2 留出物組成物中に富化された同じ成分に富む状態で、第 3 留出物組成物中に取り出される工程と

を含むことを特徴とする E - H F C - 1 2 3 4 z e の製造方法。

【請求項 2 2】

前記第 1 塔底物組成物の少なくとも一部を前記反応領域にリサイクルする工程をさらに含むことを特徴とする請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記第 2 塔底物組成物または第 3 塔底物組成物の少なくとも一部を前記反応領域にリサイクルする工程をさらに含むことを特徴とする請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記第 2 塔底物組成物または前記第 3 塔底物組成物の少なくとも一部を、H F C - 2 4 5 f a とフッ化水素とを本質的に含まない E - H F C - 1 2 3 4 z e として回収する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記第 2 塔底物組成物または前記第 3 塔底物組成物の少なくとも一部を前記第 1 蒸留工程にリサイクルする工程をさらに含むことを特徴とする請求項 2 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

E - 1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンとフッ化水素とを含む共沸混合物組成物が本明細書に開示される。本共沸混合物組成物は、E - 1 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロペンの製造方法および精製方法に有用である。

【0 0 0 2】

(関連出願の相互参照)

本出願は、完全な開示が参照により本明細書に援用される、米国仮特許出願第 6 0 / 7 3 2 , 3 9 7 号の優先権を主張するものである。

【背景技術】

【0 0 0 3】

クロロフルオロカーボン (C F C) などの塩素含有化合物は、地球のオゾン層にとって有害であると考えられる。C F C の代わりに使用されるハイドロフルオロカーボン (H F C) の多くは、地球温暖化の原因となることが分かった。それ故、環境に損害を与えないが、冷媒、溶媒、クリーニング剤、発泡剤、エアゾール噴射剤、伝熱媒体、誘電体、消火剤、滅菌剤および動力サイクル作動流体として機能するために必要な特性をまた有する新規化合物を特定する必要性がある。例えば冷凍のような用途の幾つかに使用するために、分子中に 1 つまたは複数の水素を含有するフッ素化オレフィンが考えられている。

【0 0 0 4】

- 【特許文献1】米国特許第5,895,825号明細書
- 【特許文献2】米国特許第5,986,151号明細書
- 【特許文献3】米国特許第6,031,141号明細書
- 【特許文献4】米国特許第6,548,719号明細書
- 【特許文献5】国際公開第2004/018093号パンフレット
- 【特許文献6】国際公開第2004/018095号パンフレット
- 【特許文献7】特開平11-140002号公報
- 【特許文献8】米国特許第6,755,942号明細書
- 【特許文献9】米国特許第4,978,649号明細書
- 【非特許文献1】W. ショットテ (W. Schotte)、Ind. Eng. Chem. P 10
rocess Des. Dev. 19 (1980)、432~439ページ
- 【非特許文献2】ハロルド R. ヌル (Harold R. Null)、「プロセスデザ
インにおける相平衡 (Phase Equilibrium in Process D
esign)」、Wiley-Interscience Publisher、197
0年、124~126ページ
- 【非特許文献3】リード (Reid)、ブラウスニッツ (Prausnitz)、ポーリ
ング (Poling)、「ガスおよび液体の特性 (The Properties of
Gases and Liquids)」、第4版、McGraw Hill、241
~387ページ
- 【非特許文献4】スタンレイ M. ワラス (Stanley M. Walas)、「化学 20
工学における相平衡 (Phase Equilibria in Chemical E
ngineering)」、Butterworth Publishers、1985
年、165~244ページ
- 【発明の開示】
- 【課題を解決するための手段】
- 【0005】
- 一態様は、E-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン (E-HFC-1234ze
) とフッ化水素とを含む共沸混合物または擬共沸混合物組成物に関する。
- 【0006】
- さらなる態様は、a) E-HFC-1234ze と、HFC-245fa と、フッ化水 30
素との混合物を形成する工程と、b) 前記混合物を、HFC-245fa を本質的に含ま
ないフッ化水素と E-HFC-1234ze との共沸混合物または擬共沸混合物組成物を
含む塔留出物組成物を形成する蒸留工程にかける工程とを含む1,1,1,3,3-ペン
タフルオロプロパン (HFC-245fa) からの E-HFC-1234ze の分離方法
に関する。
- 【0007】
- さらなる態様は、E-HFC-1234ze とフッ化水素との共沸混合物または擬共沸
混合物組成物を含む混合物からの E-HFC-1234ze の分離方法であって、a) 前
記混合物を第1蒸留工程にかける工程であって、(i) フッ化水素または(ii) E-H
FC-1234ze のいずれかに富む組成物が、第1塔底物組成物が前記成分(i) また 40
は(ii) の他方に富む状態で、第1留出物組成物として取り出される工程と、b) 前記
第1留出物組成物を前記第1蒸留工程とは異なる圧力で行われる第2蒸留工程にかける工
程であって、(a) における前記第1塔底物組成物として富化された成分が、第2塔底物
組成物が前記第1留出物組成物中に富化された同じ成分に富む状態で、第2留出物組成物
中に取り出される工程とを含む方法に関する。
- 【0008】
- さらなる態様は、E-HFC-1234ze と、HFC-245fa と、フッ化水素と
の混合物からの E-HFC-1234ze の精製方法であって、a) 前記混合物を第1蒸
留工程にかけて、E-HFC-1234ze とフッ化水素とを含有する共沸混合物または
擬共沸混合物組成物を含む第1留出物と HFC-43-10mee を含む第1塔底物とを 50

形成する工程と、b) 前記第 1 留出物を第 2 蒸留工程にかける工程であって、それから (i) フッ化水素または (ii) E - H F C - 1 2 3 4 z e のいずれかに富む組成物が、第 2 塔底物組成物が前記成分 (i) または (ii) の他方に富む状態で、第 2 留出物組成物として取り出される工程と、c) 前記第 2 留出物組成物を前記第 2 蒸留工程とは異なる圧力で行われる第 3 蒸留工程にかける工程であって、(b) における前記第 2 塔底物組成物中に富化された成分が、第 3 塔底物組成物が前記第 2 留出物組成物中に富化された同じ成分に富む状態で、第 3 留出物組成物中に取り出される工程とを含む方法に関する。

【0009】

さらなる態様は、a) H F C - 2 4 5 f a を脱フッ化水素のための反応領域に供給して E - H F C - 1 2 3 4 z e と、未反応 H F C - 2 4 5 f a とフッ化水素とを含む反応生成物組成物を形成する工程と、b) 前記反応生成物組成物を第 1 蒸留工程にかけて、E - H F C - 1 2 3 4 z e とフッ化水素とを含有する共沸混合物または擬共沸混合物組成物を含む第 1 留出物組成物と H F C - 2 4 5 f a を含む第 1 塔底物組成物とを形成する工程と、c) 前記第 1 留出物組成物を第 2 蒸留工程にかける工程であって、それから (i) フッ化水素または (ii) E - H F C - 1 2 3 4 z e のいずれかに富む組成物が、第 2 塔底物組成物が前記成分 (i) または (ii) の他方に富む状態で、第 2 留出物組成物として取り出される工程と、d) 前記第 2 留出物組成物を前記第 2 蒸留工程とは異なる圧力で行われる第 3 蒸留工程にかける工程であって、(c) における前記第 2 塔底物組成物中に富化された成分が、第 3 塔底物組成物が前記第 2 留出物組成物中に富化された同じ成分に富む状態で、第 3 留出物組成物中に取り出される工程とを含む E - H F C - 1 2 3 4 z e の製造方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

一態様は、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (E - H F C - 1 2 3 4 z e、 $C F_3 C H = C H F$) を含有する組成物に関する。H F C - 1 2 3 4 z e は、2 つの立体配置異性体、E または Z の 1 つとして存在してもよい。E - H F C - 1 2 3 4 z e は、本明細書で用いるところでは、主な異性体が E - H F C - 1 2 3 4 z e である、異性体、E - H F C - 1 2 3 4 z e (C A S 登録番号 2 9 1 1 8 - 2 4 - 9) または Z - H F C - 1 2 3 4 z e (C A S 登録番号 2 9 1 1 8 - 2 5 - 0) の混合物を意味する。E - H F C - 1 2 3 4 z e は、それらの全てが参照により本明細書に援用される、米国特許公報 (特許文献 1)、米国特許公報 (特許文献 2)、米国特許公報 (特許文献 3)、および米国特許公報 (特許文献 4) に記載されているものなどの当該技術分野で公知の方法によって、そしてまた (特許文献 5)、(特許文献 6)、および (特許文献 7) に開示されている方法によって製造されてもよい。

【0011】

本明細書で用いるところでは、主な異性体は、50 モルパーセントより高い、好ましくは 60 モルパーセントより高い、より好ましくは 70 モルパーセントより高い、さらにより好ましくは 80 モルパーセントより高い、最も好ましくは 90 モルパーセントより高い濃度で組成物中に存在する異性体を意味することが意図される。

【0012】

無水フッ化水素 (H F) は C A S 登録番号 7 6 6 4 - 3 9 - 3 を有し、商業的に入手可能である。

【0013】

1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 4 5 f a、 $C F_3 C H_2 C H F_2$ 、C A S 登録番号 4 3 1 - 6 3 - 0) もまた、本明細書に開示される方法に有用である。H F C - 2 4 5 f a は、当該技術分野で公知の方法によって製造されてもよい。

【0014】

E - H F C - 1 2 3 4 z e および H F への H F C - 2 4 5 f a の脱フッ化水素方法およびかかる方法からの E - H F C - 1 2 3 4 z e の単離を考えると、ハイドロフルオロオレフィン E - H F C - 1 2 3 4 z e が H F と共沸混合物を形成することが意外にも発見

された。

【0015】

一態様は、E - H F C - 1 2 3 4 z e と共沸混合物組成物を形成するための有効量のフッ化水素 (H F) とを含む組成物を提供する。有効量とは、E - H F C - 1 2 3 4 z e と組み合わせられたときに、共沸混合物または擬共沸混合物の形成をもたらす量を意味する。当該技術分野で認められるように、共沸混合物または擬共沸混合物組成物は、所与の圧力下に液体形態にあるときに、実質的に一定の温度で沸騰する2つ以上の異なる成分の混合剤であり、その温度は個々の成分の沸点より高いかまたは低いかもしれず、それは沸騰している液体組成物と本質的に同一の気体組成物を提供するであろう。

【0016】

本発明の目的のためには、擬共沸混合物組成物 (一般に「共沸混合物様組成物」とも呼ばれる) は、共沸混合物のように挙動する (すなわち、一定の沸騰特性または沸騰もしくは蒸発時に分留しない傾向を有する) 組成物を意味する。このように、沸騰または蒸発中に形成される蒸気の組成は、元の液体組成物と同じものまたは実質的に同じものである。従って、沸騰または蒸発中に、液体組成は、それが仮にも変化する場合に、最小限のまたは無視できる程度に変化するにすぎない。これは、沸騰または蒸発中に、液体組成がかなりの程度変化する非共沸混合物組成物とは対照的である。

【0017】

さらに、擬共沸混合物組成物は、実質的に圧力差が全くない露点圧力および沸点圧力を示す。換言すると、所与の温度での露点圧力と沸点圧力との差は小さい値であろう。露点圧力と沸点圧力との差が沸点圧力を基準として3パーセント以下である組成物は擬共沸混合物であるとみなされるといえる。

【0018】

従って、共沸混合物または擬共沸混合物組成物の本質的な特徴は、所与の圧力で、液体組成物の沸点が固定されること、および沸騰中の組成物の上方の蒸気の組成が本質的に沸騰中の液体組成物のそれである (すなわち、液体組成物の成分の分留が全く起こらない) ことである。共沸混合物または擬共沸混合物液体組成物が異なる圧力で沸騰にさらされるときに共沸混合物組成物の各成分の沸点および重量百分率の両方ともが変化するかもしれないことはまた、当該技術分野で認められている。このように、共沸混合物または擬共沸混合物組成物は成分の間に存在する独特の関係の点から、または成分の組成範囲の点から、または指定の圧力で固定沸点によって特徴づけられる組成物の各成分の正確な重量百分率の点から定義されてもよい。様々な共沸混合物組成物 (特定の圧力でこれらの沸点を含む) が計算されてもよいこともまた当該技術分野で認められている (例えば、(非特許文献 1) を参照されたい) 。同じ成分を含む共沸混合物組成物の実験に基づく特定が、かかる計算の正確さを確認するためにおよび / または同じもしくは他の温度および圧力での計算を修正するために用いられてもよい。

【0019】

フッ化水素と E - H F C - 1 2 3 4 z e との共沸混合物の組み合わせを含む組成物が形成されてもよい。これらには、約 2 7 . 3 モルパーセント ~ 約 3 1 . 6 モルパーセントの H F と約 7 2 . 7 モルパーセント ~ 約 6 8 . 4 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e (それは約 - 2 0 ~ 約 1 0 0 の温度で、および約 1 5 . 5 p s i (1 0 7 k P a) ~ 約 5 3 9 p s i (3 7 1 6 k P a) の圧力で沸騰する共沸混合物を形成する) を含む組成物が含まれる。

【0020】

さらに、H F と E - H F C 1 2 3 4 z e とを含有する擬共沸混合物組成物もまた形成されてもよい。かかる擬共沸混合物組成物は、約 - 2 0 ~ 約 1 0 0 の範囲の温度で、および約 2 . 8 p s i (1 9 k P a) ~ 約 5 1 8 p s i (3 5 7 1 k P a) の圧力で約 6 2 . 4 モルパーセント ~ 約 8 9 . 4 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e と約 3 7 . 6 モルパーセント ~ 約 1 0 . 6 モルパーセントの H F とを含む。

【0021】

10

20

30

40

50

フッ化水素と E - H F C - 1 2 3 4 z e との共沸混合物の組み合わせから本質的になる組成物が形成されてもよい。これらには、約 2 7 . 3 モルパーセント～約 3 1 . 6 モルパーセントの H F と約 7 2 . 7 モルパーセント～約 6 8 . 4 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e (それは約 - 2 0 ～約 1 0 0 の温度で、および約 1 5 . 5 p s i (1 0 7 k P a) ～約 5 3 9 p s i (3 7 1 6 k P a) の圧力で沸騰する共沸混合物を形成する) とから本質的になる組成物が含まれる。

【 0 0 2 2 】

約 - 2 0 ～約 1 0 0 の範囲の温度で、および約 2 . 8 p s i (1 9 k P a) ～約 5 1 8 p s i (3 5 7 1 k P a) の圧力で約 6 2 . 4 モルパーセント～約 8 9 . 4 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e と約 3 7 . 6 モルパーセント～約 1 0 . 6 モルパーセントの H F とから本質的になる擬共沸混合物組成物もまた形成されてもよい。

10

【 0 0 2 3 】

大気圧で、フッ化水素酸および E - H F C - 1 2 3 4 z e の沸点は、それぞれ、約 1 9 . 5 および - 1 9 である。7 0 p s i (4 8 3 k P a) および 2 0 . 0 での H F および E - H F C - 1 2 3 4 z e の相対的揮発性は、3 0 . 7 モルパーセントの H F と 6 9 . 3 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e とに近づくときにほぼ 1 . 0 であることが分かった。2 7 3 p s i (1 8 8 2 k P a) および 7 0 での相対的揮発性は、3 1 . 4 モルパーセントの H F と 6 8 . 6 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e とに近づくときにほぼ 1 . 0 であることが分かった。これらのデータは、従来の蒸留手順の使用が化合物の相対的揮発性の低い値のために実質的に純粋な化合物の分離をもたらさないであろうことを示唆する。

20

【 0 0 2 4 】

H F の E - H F C - 1 2 3 4 z e との相対的揮発性を測定するために、いわゆる P T x 法が用いられた。この手順では、既知容量のセルでの絶対全圧が様々な公知の 2 成分組成物について一定温度で測定される。P T x 法の使用は、全開示が参照により本明細書によって援用される、(非特許文献 2) により詳細に記載されている。2 つの液相が存在するそれらの条件下に蒸気および液体、または蒸気および 2 つの液相のそれぞれのサンプルが得られ、それらのそれぞれの組成を検証するために分析された。

【 0 0 2 5 】

これらの測定は、液相非理想性を表すための、非ランダム、2 液体 (N o n - R a n d o m , T w o - L i q u i d) (N R T L) 式などの活量係数式モデルによって、セル中の平衡な気体および液体組成物を相関付けることができる。N R T L 方程式などの活量係数式の使用は、(非特許文献 3) に、および (非特許文献 4) により詳細に記載されており、これらの既に特定された参考文献のそれぞれの全開示は、参照により本明細書によって援用される。

30

【 0 0 2 6 】

いかなる理論または説明によっても縛られることを望むものではないが、N R T L 式は、H F と E - H F C - 1 2 3 4 z e との混合物が理想的な形で挙動するか否かを十分に予測することができ、そしてかかる混合物中の成分の相対的揮発性を十分に予測することができると考えられる。このように、H F は、低い E - H F C - 1 2 3 4 z e 濃度での E - H F C - 1 2 3 4 z e と比較して良好な相対的揮発性を有するが、相対的揮発性は 2 0 で 6 9 . 3 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e に近づいたときにほぼ 1 . 0 になる。これは、かかる混合物からの従来の蒸留によって H F から E - H F C - 1 2 3 4 z e を分離することを不可能にするであろう。相対的揮発性が 1 . 0 に近づく場合、システムを擬共沸混合物または共沸混合物組成物を形成すると定義する。

40

【 0 0 2 7 】

H F C - 1 2 3 4 z e と H F との共沸混合物は様々な温度および圧力で形成されることが分かった。共沸混合物組成物は 1 0 7 k P a (- 2 0 の温度で) ～ 3 7 1 6 k P a (1 0 0 の温度で) で形成されてもよく、前記組成物は、約 2 7 . 3 モルパーセントの H F (および 7 2 . 7 モルパーセントの E - H F C - 1 2 3 4 z e) ～約 3 1 . 6 モルパー

50

セントのHF（および68．4モルパーセントのE-HFC-1234ze）の範囲のE-HFC-1234zeとHFとから本質的になる。HFとE-HFC-1234zeとの共沸混合物は、20 および70psi（483kPa）で約30．7モルパーセントのHFと約69．3モルパーセントのE-HFC-1234zeとから本質的になることが分かった。HFとE-HFC-1234zeとの共沸混合物はまた、70 および273psi（1882kPa）では約31．4モルパーセントのHFと約68．6モルパーセントのE-HFC-1234zeとから本質的になることが分かった。上記の試験結果に基づき、他の温度および圧力で共沸混合物組成物が計算されてもよい。約27．3モルパーセントのHFと約72．7モルパーセントのE-HFC-1234zeとの共沸混合物組成物は、20 および15．5psi（107kPa）で形成することができ、約31．6モルパーセントのHFと約68．4モルパーセントのE-HFC-1234zeとの共沸混合物組成物は60 および215psi（1482kPa）で形成することができ、そして約29．4モルパーセントのHFと約70．6モルパーセントのE-HFC-1234zeとの共沸混合物組成物は100 および539psi（3716kPa）で形成できると計算された。従って、一態様は、約27．3モルパーセント～約31．6モルパーセントのHFと約72．7モルパーセント～約68．4モルパーセントのE-HFC-1234zeとから本質的になる共沸混合物組成物であって、15．5psi（107kPa）～約539psi（3716kPa）で約20 ～約100 の沸点を有する共沸混合物組成物を提供する。

10

【0028】

20

共沸混合物または擬共沸混合物組成物は約20 ～約100 の範囲の温度で約2．9psi（20kPa）～約518psi（3571kPa）で形成されてもよく、前記組成物は約62．4モルパーセント～約89．4モルパーセントのE-HFC-1234zeと約37．6モルパーセント～約10．6モルパーセントのHFとから本質的になることもまた分かった。

【0029】

HF/E-HFC-1234ze共沸混合物および擬共沸混合物組成物は、E-HFC-1234zeの製造方法、およびE-HFC-1234zeの精製方法に有用である。実際に、HF/E-HFC-1234ze共沸混合物および擬共沸混合物組成物は、E-HFC-1234zeとHFとを含有する組成物を生成する任意の方法で有用であるかもしれない。

30

【0030】

共沸蒸留は、気相脱フッ化水素によるE-HFC-1234zeの製造のための出発原料であるHFC-245faからE-HFC-1234zeを分離するために実施されてもよい。2塔共沸蒸留が次に、所望のE-HFC-1234ze生成物から共製造HFを分離するために実施されてもよい。そして別の2塔共沸蒸留がHFC-245faからHFを分離するために実施されてもよい。HFは、例えば、標準の水溶液スクラビング技法を用いて生成物混合物のハロゲン化炭化水素成分から除去されてもよい。しかしながら、かなりの量のスクラビング排出物の生成は、水性廃棄物処分の懸念を生成し得る。このように、かかる生成物混合物からのHFを利用する方法が依然として必要とされている。

40

【0031】

本明細書に開示される方法に従って処理される初期の混合物は、HF含有組成物へのE-HFC-1234zeの添加によるなど、様々な供給源から得ることができるが、本方法の有利な使用は、E-HFC-1234zeの製造からの流出物混合物を処理することにある。

【0032】

E-HFC-1234zeは、両方とも参照により本明細書に援用される、（特許文献5）および（特許文献6）におけるようにHFC-245faの気相脱フッ化水素によって製造されてもよい。

【0033】

50

別の態様は、a) E - H F C - 1 2 3 4 z e と、H F C - 2 4 5 f a と、フッ化水素との混合物を形成する工程と、b) 前記混合物を、H F C - 2 4 5 f a を本質的に含まない H F と E - H F C - 1 2 3 4 z e との共沸混合物または擬共沸混合物組成物を含む塔留出物組成物を形成する蒸留工程にかかる工程とを含む、H F C - 2 4 5 f a からの E - H F C - 1 2 3 4 z e の分離方法を提供する。

【0034】

本明細書に記載されるところでは、「H F C - 2 4 5 f a を本質的に含まない」とは、組成物が約 1 0 0 p p m 未満（モル基準）、好ましくは約 1 0 p p m 未満、最も好ましくは約 1 p p m 未満の H F C - 2 4 5 f a を含有することを意味する。

【0035】

この共沸蒸留は、E - H F C - 1 2 3 4 z e と H F とによって形成される低沸点の共沸混合物組成物を利用する。本共沸混合物組成物は、いずれの純成分より低い、かつ、同様に H F C - 2 4 5 f a の沸点より低い温度で沸騰する。

【0036】

前述のように、E - H F C - 1 2 3 4 z e と、H F C - 2 4 5 f a と H F との混合物は任意の実用的方法によって形成されてもよい。一般に、本方法は、H F C - 2 4 5 f a の脱フッ化水素によって生成された反応混合物からの E - H F C - 1 2 3 4 z e の分離に特に有用である。H F は、この脱フッ化水素反応で形成される共生成物である。生成された反応混合物は次に、H F C - 2 4 5 f a を除去するために本方法によって処理されてもよい。E - H F C - 1 2 3 4 z e は、E - H F C - 1 2 3 4 z e と H F との共沸混合物または擬共沸混合物組成物として蒸留塔からの留出物としてオーバーヘッドから取り出される。H F C - 2 4 5 f a は、塔底物組成物として塔の塔底から取り出され、ある量の H F を同様に含有するかもしれない。蒸留塔の塔底からの H F C - 2 4 5 f a 中の H F の量は、脱フッ化水素反応が行われる方法に依存して約 3 8 モルパーセント～百万当たり 1 未満（p p m、モル基準）と変わるかもしれない。実際に、脱フッ化水素反応が H F C - 2 4 5 f a の 5 0 パーセント転化を提供するように行われ、そして反応領域を出る反応混合物が蒸留工程に直接供給される場合、蒸留プロセスの塔底を出る H F C - 2 4 5 f a は約 3 7 モルパーセントの H F を含有するであろう。

【0037】

一実施形態では、本共沸蒸留の運転は、過剰の E - H F C - 1 2 3 4 z e を蒸留塔に提供する工程を含む。適切な量の E - H F C - 1 2 3 4 z e が塔に供給される場合、H F は全て、E - H F C - 1 2 3 4 z e と H F とを含有する共沸混合物組成物としてオーバーヘッドから取り出されてもよい。従って、塔底から取り出される H F C - 2 4 5 f a は H F を本質的に含まないであろう。

【0038】

本明細書に記載されるところでは、「H F を本質的に含まない」とは、組成物が約 1 0 0 p p m 未満（モル基準）、好ましくは約 1 0 p p m 未満、最も好ましくは約 1 p p m 未満の H F を含有することを意味する。

【0039】

蒸留工程において、H F と E - H F C - 1 2 3 4 z e とを含む蒸留塔オーバーヘッドを出る留出物は、例えば、標準の還流凝縮器を用いて凝縮させられてもよい。この凝縮流れの少なくとも一部は、還流として塔頂に戻されてもよい。還流として蒸留塔の塔頂に戻される凝縮物質対留出物として取り出される物質の比は一般に還流比と呼ばれる。蒸留工程を行うために用いられてもよい具体的な条件は、とりわけ、蒸留塔の直径、供給ポイント、および塔中の分離段の数などの、多数のパラメーターに依存する。蒸留塔の運転圧力は、約 1 0 p s i 圧力～約 2 0 0 p s i (1 3 8 0 k P a)、通常約 2 0 p s i ～約 5 0 p s i の範囲であってもよい。蒸留塔は典型的には、約 3 0 の塔底温度および約 - 7 の塔頂温度で約 2 5 p s i (1 7 2 k P a) の圧力で運転される。通常、還流比を上げると、増加した留出物流れ純度をもたらすが、一般には還流比は 0 . 5 / 1 ～ 1 0 0 / 1 の範囲である。塔頂に隣接して置かれる凝縮器の温度は、通常、塔頂から出つつある留出物を

10

20

30

40

50

実質的に完全に凝縮させるのに十分であるか、または部分凝縮によって所望の還流比を達成するために必要とされる温度である。

【 0 0 4 0 】

H F C - 2 4 5 f a を本質的に含まない、H F と E - H F C - 1 2 3 4 z e との共沸混合物または擬共沸混合物組成物を含む塔留出物組成物は、H F を除去しそして生成物として純 E - H F C - 1 2 3 4 z e を提供するために処理されなければならない。これは、例えば、中和によってまたは本明細書に記載されるような第 2 蒸留法によって行われてもよい。

【 0 0 4 1 】

さらなる態様は、E - H F C - 1 2 3 4 z e と H F との共沸混合物または擬共沸混合物組成物を含む混合物からの E - H F C - 1 2 3 4 z e の分離方法であって、a) 前記混合物を第 1 蒸留工程にかける工程であって、(i) フッ化水素または (i i) E - H F C - 1 2 3 4 z e のいずれかに富む組成物が、第 1 塔底物組成物が前記成分 (i) または (i i) の他方に富む状態で、第 1 留出物組成物として取り出される工程と、b) 前記第 1 留出物組成物を前記第 1 蒸留工程とは異なる圧力で行われる第 2 蒸留工程にかける工程であって、(a) における前記第 1 塔底物組成物として富化された成分が、第 2 塔底物組成物が前記第 1 留出物組成物中に富化された同じ成分に富む状態で、第 2 留出物組成物中に取り出される工程とを含む方法を提供する。

10

【 0 0 4 2 】

上記のような本方法は、E - H F C - 1 2 3 4 z e と H F との分離を達成するために異なる圧力での共沸混合物組成の変化を利用する。第 1 蒸留工程は、第 2 蒸留工程と比較して高い圧力で実施されてもよい。より高い圧力では、H F / E - H F C - 1 2 3 4 z e 共沸混合物はより少ない E - H F C - 1 2 3 4 z e を含有する。こうして、この高圧蒸留工程は、共沸混合物より高い温度で沸騰する、純 E - H F C - 1 2 3 4 z e のような塔底物として塔を出るであろう過剰の E - H F C - 1 2 3 4 z e を生成する。第 1 塔留出物は次に、より低い圧力で動作する第 2 蒸留工程に供給される。より低い圧力で、H F / E - H F C - 1 2 3 4 z e 共沸混合物は H F のより低い濃度にシフトする。それ故、この第 2 蒸留工程では、過剰の H F が存在する。共沸混合物より高い沸点を有する過剰の H F は、塔底物組成物として第 2 蒸留塔を出る。

20

【 0 0 4 3 】

E - H F C - 1 2 3 4 z e を生成するための H F C - 2 4 5 f a の吸熱脱フッ化水素反応は、例えば、管中に触媒入りのおよび反応器の外殻側に加熱媒体のある管型反応器中で行われてもよい。あるいはまた、熱媒体が断熱操作を可能にするために使用されてもよい。両方とも本明細書に記載される蒸留法によって製造される、純 H F C - 2 4 5 f a または純 E - H F C - 1 2 3 4 z e のいずれかが熱媒体として働くために反応器にリサイクルして戻されてもよい。脱フッ化水素反応器への E - H F C - 1 2 3 4 z e の導入は、H F C - 2 4 5 f a のワンパス転化率の低下をもたらすであろうから、H F C - 2 4 5 f a が好ましい熱媒体であろう。

30

【 0 0 4 4 】

第 1 および第 2 蒸留工程の両方で、H F と E - H F C - 1 2 3 4 z e とを含む蒸留塔オーバーヘッドを出る留出物は、例えば、標準の還流凝縮器を用いて凝縮させられてもよい。この凝縮流れの少なくとも一部は、還流として塔頂に戻されてもよい。蒸留塔の塔頂に還流として戻される凝縮物質対留出物として取り出される物質の比は一般に還流比と呼ばれる。蒸留工程を行うために用いられてもよい具体的な条件は、とりわけ、蒸留塔の直径、供給ポイント、および塔中の分離段の数などの、多数のパラメーターに依存する。第 1 蒸留塔の運転圧力は、約 5 0 p s i (3 4 5 k P a) 圧力 ~ 約 2 2 5 p s i (1 5 5 0 k P a) 、通常約 5 0 p s i (3 4 5 k P a) ~ 約 1 0 0 p s i (6 9 0 k P a) の範囲であってよい。第 1 蒸留塔は典型的には、約 7 6 ° の塔底温度および約 6 9 ° の塔頂温度で約 7 0 p s i (4 8 3 k P a) の圧力で運転される。通常、還流比を上げると、増加した留出物流れ純度をもたらすが、一般には還流比は 0 . 1 / 1 ~ 1 0 0 / 1 の範囲である

40

50

。塔頂に隣接して置かれる凝縮器の温度は、通常、塔頂から出つつある留出物を実質的に完全に凝縮させるのに十分であるか、または部分凝縮によって所望の還流比を達成するために必要とされる温度である。

【0045】

第2蒸留塔の運転圧力は、約5 psi (34 kPa) 圧力～約50 psi (345 kPa)、通常約5 psi (34 kPa)～約20 psi (138 kPa)の範囲であってもよい。第2蒸留塔は典型的には約26 の塔底温度および約-18 の塔頂温度で約17 psi (117 kPa)の圧力で運転される。通常、還流比を上げると、増加した留出物流れ純度をもたらすが、一般には還流比は0.1/1～50/1の範囲である。塔頂に隣接して置かれる凝縮器の温度は、通常、塔頂から出つつある留出物を実質的に完全に凝縮させるのに十分であるか、または部分凝縮によって所望の還流比を達成するために必要とされる温度である。

10

【0046】

図1は、E-HFC-1234zeとHFとの分離のための本2塔蒸留法を行う一実施形態を例示するものである。図1を参照すると、HF:E-HFC-1234zeのモル比が約0.48:1である(またはそれより低い)、HFとE-HFC-1234zeとを含む、先行共沸蒸留に由来する供給物混合物がライン(540)を通して、約69 の温度および約265 psi (1827 kPa)の圧力で動作する、多段蒸留塔(510)に通される。約76 の温度および約267 psi (1841 kPa)の圧力での本質的に純粋なE-HFC-1234zeを含有する蒸留塔(510)の塔底物は、ライン566を通して塔(510)の塔底から取り出される。約69 および約265 psi (1827 kPa)の圧力でのHF/E-HFC-1234ze共沸混合物(HF:E-HFC-1234zeモル比は約0.45:1である)を含有する塔(510)からの留出物は、塔(510)の塔頂から取り出され、ライン(570)を通して多段蒸留塔(520)に送られる。約-18 の温度および約17 psi (117 kPa)の圧力でのHF/E-HFC-1234ze共沸混合物(モル比は約0.39:1である)を含有する塔(520)からの留出物は、ライン(585)を通して塔(520)から取り出され、塔(510)にリサイクルして戻される。約26 の温度および約19 psi (131 kPa)の圧力での本質的に純粋なHFを含有する塔(520)の塔底物は、ライン(586)を通して取り出される。

20

30

【0047】

参照により本明細書に援用される米国特許公報(特許文献8)は、約16モルパーセント～約56モルパーセントのHFC-245faおよび約84モルパーセント～約44モルパーセントのHFの範囲であるHFC-245faとHFとから本質的になる共沸混合物および擬共沸混合物組成物を開示している。この共沸混合物の存在は、HFからのHFC-245faの分離が、2塔共沸蒸留である、HFからのE-HFC-1234zeの分離と類似の方法で行われることを可能にする。かかる2塔共沸蒸留はまた、米国特許公報(特許文献8)にも記載されている。

【0048】

さらなる態様は、E-HFC-1234zeと、HFC-245faと、HFとの混合物からのE-HFC-1234zeの精製方法であって、a)前記混合物を第1蒸留工程にかけて、E-HFC-1234zeとHFとを含有する共沸混合物または擬共沸混合物組成物を含む第1留出物とHFC-43-10meeを含む第1塔底物とを形成する工程と、b)前記第1留出物を第2蒸留工程にかける工程であって、それから(i)フッ化水素または(ii)E-HFC-1234zeのいずれかに富む組成物が、第2塔底物組成物が前記成分(i)または(ii)の他方に富む状態で、第2留出物組成物として取り出される工程と、c)前記第2留出物組成物を前記第2蒸留工程とは異なる圧力で行われる第3蒸留工程にかける工程であって、(b)における前記第2塔底物組成物中に富化された成分が、第3塔底物組成物が前記第2留出物組成物中に富化された同じ成分に富む状態で、第3留出物組成物中に取り出される工程とを含む方法を提供する。

40

50

【 0 0 4 9 】

さらなる態様は、a) H F C - 2 4 5 f a を脱フッ化水素のための反応領域に供給して E - H F C - 1 2 3 4 z e と、未反応 H F C - 2 4 5 f a とフッ化水素とを含む反応生成物組成物を形成する工程と、b) 前記反応生成物組成物を第 1 蒸留工程にかけて、E - H F C - 1 2 3 4 z e と H F とを含有する共沸混合物または擬共沸混合物組成物を含む第 1 留出物組成物と H F C - 2 4 5 f a を含む第 1 塔底物組成物とを形成する工程と、c) 前記第 1 留出物組成物を第 2 蒸留工程にかける工程であって、それから (i) フッ化水素または (i i) E - H F C - 1 2 3 4 z e のいずれかに富む組成物が、第 2 塔底物組成物が前記成分 (i) または (i i) の他方に富む状態で、第 2 留出物組成物として取り出される工程と、d) 前記第 2 留出物組成物を前記第 2 蒸留工程とは異なる圧力で行われる第 3 蒸留工程にかける工程であって、(c) における前記第 2 塔底物組成物中に富化された成分が、第 3 塔底物組成物が前記第 2 留出物組成物中に富化された同じ成分に富む状態で、第 3 留出物組成物中に取り出される工程とを含む E - H F C - 1 2 3 4 z e の製造方法を提供する。任意選択的に、本方法は、前記第 1 塔底物組成物の少なくとも一部を前記反応領域にリサイクルする工程をさらに含んでもよい。任意選択的に、本方法は、前記第 2 塔底物組成物または前記第 3 塔底物組成物の少なくとも一部を前記反応領域にリサイクルする工程をさらに含んでもよい。任意選択的に、本方法は、前記第 2 塔底物組成物または前記第 3 塔底物組成物の少なくとも一部を前記第 1 蒸留工程にリサイクルする工程をさらに含んでもよい。任意選択的に、本方法は、前記第 2 塔底物組成物または前記第 3 塔底物組成物の少なくとも一部を H F C - 2 4 5 f a と H F とを本質的に含まない E - H F C - 1 2 3 4 z e として回収する工程をさらに含んでもよい。

【 0 0 5 0 】

本明細書に記載されるところでは、「H F C - 2 4 5 f a と H F とを本質的に含まない」とは、組成物が約 1 0 0 p p m (モル基準) 未満、好ましくは約 1 0 p p m 未満、最も好ましくは約 1 p p m 未満の H F C - 2 4 5 f a および H F のそれぞれを含有することを意味する。

【 0 0 5 1 】

脱フッ化水素のための反応領域は、脱フッ化水素触媒の固定床を好ましくは含有する流通反応装置を含んでもよい。本明細書に記載される方法ならびに関連供給物ライン、流出物ラインおよび関連装置全てのためのプロセス機器は、フッ化水素に対して耐性のある材料で構築されてもよい。当該技術分野で周知の構造物の典型的な材料には、特にオーステナイト・タイプのステンレススチール、ならびにモネル (M o n e l) (登録商標) ニッケル - 銅合金、ハステロイ (H a s t e l l o y) (登録商標) ニッケル系合金およびインコネル (I n c o n e l) (登録商標) ニッケル - クロム合金などの周知の高ニッケル合金が含まれる。

【 0 0 5 2 】

図 2 は、E - H F C - 1 2 3 4 z e の本製造方法を行う一実施形態を例示するものである。H F C - 2 4 5 f a は、ライン (3 6 0) を通して反応器 (3 2 0) に供給される。H F と、H F C - 2 4 5 f a と E - H F C - 1 2 3 4 z e とを含む反応器流出物混合物は、ライン (4 5 0) を通って反応器を出て、多段蒸留塔 (4 1 0) に供給される。本質的に純粋な H F C - 2 4 5 f a を含有する蒸留塔 (4 1 0) の塔底物は、ライン (4 6 6) を通して塔 (4 1 0) の塔底から取り出され、反応器にリサイクルして戻されてもよい。H F / E - H F C - 1 2 3 4 z e 共沸混合物を含有する塔 (4 1 0) からの留出物は、塔 (4 1 0) の塔頂から取り出され、ライン (5 4 0) を通して第 2 多段蒸留塔 (5 1 0) に送られる。本質的に純粋な E - H F C - 1 2 3 4 z e である塔 (5 1 0) からの塔底物は、ライン (5 6 6) を通して塔 (5 1 0) から取り出され、熱媒体として反応器 (3 2 0) にリサイクルして戻されてもよい。H F / E - H F C - 1 2 3 4 z e 共沸混合物を含有する塔 (5 1 0) からの留出物は、ライン (5 7 0) を通して第 3 多段蒸留塔 (5 2 0) に供給される。H F / E - H F C - 1 2 3 4 z e を含む塔 (5 2 0) からの留出物は、ライン (5 8 5) を通して取り出され、第 2 蒸留塔 (5 1 0) にリサイクルされてもよい

。塔（５２０）からの塔底物組成物は本質的に純粋なＨＦであり、ライン（５８６）を通して塔（５２０）から取り出される。本方法からの本質的に純粋なＨＦは、フルオロケミカル化合物の製造のためのフッ素化反応器への供給などの適切ないかなる方法にも使用されてもよく、または廃棄処分のために中和されてもよい。

【００５３】

図には例示されていないが、ある特定のプロセス機器が最適化のために、本明細書に記載される方法に用いられてもよいことは理解される。例えば、ポンプ、ヒーターまたはクーラーが必要に応じて用いられてもよい。一例として、それが供給される塔でのポイントと同じ温度で蒸留塔への供給を有することが望ましい。それ故、プロセス流れの加熱または冷却が、温度を適合させるために必要であるかもしれない。

10

【００５４】

さらなる詳述しないが、当業者は、本明細書の説明を用いて、開示された組成物および方法を最大限に利用することができると考えられる。従って、以下の例示的な実施形態は、あくまで例示的なものと解釈されるべきであり、本開示の残りの部分をいかなるものであれ決して限定しない。

【実施例】

【００５５】

（実施例１）

（ＨＦとＥ－ＨＦＣ－１２３４ｚｅとの混合物の相試験）

相試験を、Ｅ－ＨＦＣ－１２３４ｚｅとＨＦとから本質的になる組成物について行い、ここで、組成を変え、蒸気圧を２０ および７０ の両方で測定した。相試験からのデータに基づき、他の温度および圧力での共沸組成物を計算した。

20

【００５６】

表１は、指定の温度および圧力でのＨＦとＥ－ＨＦＣ－１２３４ｚｅとについての実験に基づくおよび計算された共沸組成物をまとめたものを提供する。

【００５７】

【表１】

表1

温度、℃	圧力、 psi (kPA)	モル％HF	モル％ E-HFC-1234ze
-20	15.5 (107)	27.3	72.7
0	35.6 (242)	29.7	70.3
20	70.4 (485)	30.7	69.3
40	127 (878)	31.5	68.5
60	215 (1482)	31.6	68.4
65	242 (1669)	31.5	68.5
70	273 (1881)	31.4	68.6
75	307 (2117)	31.2	68.8
80	345 (2376)	31.0	69.0
85	386 (2661)	30.7	69.3
90	431 (2972)	30.4	69.6
95	482 (3323)	30.0	70.0
100	539 (3715)	29.5	70.5

30

40

【００５８】

（実施例２）

50

(露点および沸点圧力)

本明細書に開示される組成物についての露点および沸点圧力を、測定および計算された熱力学的な特性から計算した。露点圧力と沸点圧力との差が3%(沸点圧力を基準として)以下である擬共沸混合物範囲は、E-HFC-1234zeの最小および最大濃度(モルパーセント、モル%)によって示す。結果を表2にまとめる。

【0059】

【表2】

表2

温度、℃	共沸混合物組成物、 モル% E-HFC-1234ze	擬共沸混合物組成物、 モル%E-HFC-1234ze	
		最小	最大
-20	72.7	64.2	83.0
60	68.4	62.4	86.0
100	70.6	62.4	89.4

10

【0060】

(実施例3)

(炭素質触媒上でのHFC-245faのHFC-1234ze(EおよびZ異性体)への脱フッ化水素)

20

ハステロイ・ニッケル合金反応器(1.0インチ外径×0.854インチ内径×9.5インチL)に、参照により本明細書に援用される米国特許公報(特許文献9)に記載されているように実質的に調製した14.32g(25mL)の球形(8メッシュ)三次元マトリック多孔性炭素質材料を装填した。反応器の充填部分を、反応器の外側に固定した5インチ×1インチ・セラミック・バンドヒーターによって加熱した。反応器壁とヒーターとの間に配置した熱電対が反応器温度を測定した。反応器に炭素質材料を装填した後、窒素(10mL/分)を反応器に通し、温度を1時間の期間中に200に上げ、追加の4時間この温度に維持した。反応器温度を次に所望の操作温度に上げ、HFC-245faと窒素との流れを、反応器を通して開始した。

30

【0061】

全反応器流出物の一部を、質量選択検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC-MS)を用いる有機生成物分析のためにオンラインでサンプリングした。有機生成物および、HFなどの無機酸をも含有する反応器流出物のバルクを、中和のために水性苛性で処理した。

【0062】

GC面積%で得られた結果を表3にまとめる。

【0063】

【表 3】

表3

反応器 温度(°C)	HFC-245fa フィード (mL/分)	N ₂ フィード (mL/分)	モルパーセント			
			E-HFC- 1234ze	Z-HFC- 1234ze	HFC-245fa	未知物質
200	10	20	0.1	ND	99.6	0.3
250	10	20	0.8	ND	99.0	0.2
300	10	20	8.9	ND	90.9	0.2
350	10	10	31.6	5.7	62.3	0.4
350	10	5	42.4	8.7	48.3	0.6

ND=検出されず

10

【 0 0 6 4 】

(実施例 4)

(フッ素化アルミナ触媒上での H F C - 2 4 5 f a の H F C - 1 2 3 4 z e (E およ
び Z 異性体) への脱フッ化水素)

1 5 インチ × 3 / 8 インチのハステロイ管に、1 2 ~ 2 0 メッシュに砕いた 7 . 9 6 グ
ラム (1 3 c c) の γ - アルミナを充填した。触媒を、窒素パージ (5 0 s c c m 、 8 .
3 × 1 0 ⁻⁷ m³ / 秒) 下に 2 0 0 で 1 5 分間加熱することによって活性化させた。温
度を 1 0 分間 3 2 5 に、2 0 分間 4 0 0 に上げ、次に 6 0 分間 3 0 0 に下げた。窒
素を 3 5 s c c m (5 . 8 × 1 0 ⁻⁷ m³ / 秒) に下げ、無水 H F 蒸気を 3 5 分間 1 2 s
c c m (2 . 0 × 1 0 ⁻⁷ m³ / 秒) で供給した。温度を次に、6 0 分間 3 2 5 に、6
0 分間 3 5 0 に、6 0 分間 3 7 5 に、3 0 分間 4 0 0 に、そして 4 0 分間 4 2 5
に上げた。窒素を次に 2 0 分間 2 5 s c c m (4 . 2 × 1 0 ⁻⁷ m³ / 秒) に下げ、そし
て H F を 2 0 s c c m (3 . 3 × 1 0 ⁻⁷ m³ / 秒) に上げた。窒素を次に 2 0 分間 1 5
s c c m (2 . 5 × 1 0 ⁻⁷ m³ / 秒) に下げ、そして H F を 2 8 s c c m (4 . 7 × 1
0 ⁻⁷ m³ / 秒) に上げた。窒素を次に 2 0 分間 5 s c c m (8 . 3 × 1 0 ⁻⁸ m³ / 秒)
に下げ、そして H F を 3 6 s c c m (6 . 0 × 1 0 ⁻⁷ m³ / 秒) に上げた。窒素を次
に止め、そして H F を 1 2 1 分間 4 0 s c c m (6 . 7 × 1 0 ⁻⁷ m³ / 秒) に上げた。

20

30

【 0 0 6 5 】

反応器の温度を 3 7 5 に設定し、H F C - 2 4 5 f a を 5 . 4 6 m L / 時 (2 0 . 8
0 s c c m 、 3 . 5 × 1 0 ⁻⁷ m³ / 秒) の流量でおよび 5 . 2 s c c m (8 . 7 × 1 0
⁻⁸ m³ / 秒) の窒素流量で供給した。流出物を G C によって分析し、結果を表 4 に示す
。

【 0 0 6 6 】

【表 4】

40

表4

成分	GC面積%
E-HFC-1234ze	71.4
HFC-245fa	15.2
Z-HFC-1234ze	12.1
未知物質	1.3

【 0 0 6 7 】

50

(実施例 5)

(HFC-245fa からの E-HFC-1234ze の分離のための共沸蒸留)

HF と、E-HFC-1234ze と、HFC-245fa との混合物を、E-HFC-1234ze の精製目的のために蒸留塔に供給する。表 5 のデータは、測定および計算された熱力学的特性を用いる計算によって得られた。

【0068】

【表 5】

表5

成分または 変数	塔供給物	塔オーバーヘッド (留出物)	塔底物
HFC-245fa, モル%	33.3	0	62.7
E-HFC-1234ze, モル%	33.3	71.2	59 ppm
HF, モル%	33.4	28.8	37.3
温度, °C	--	-9.1	20.5
圧力, psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

10

20

【0069】

(実施例 6)

(HFC-245fa からの E-HFC-1234ze の分離のための共沸蒸留)

HF と、E-HFC-1234ze と、HFC-245fa との混合物を、HFC-1234ze の精製目的のために蒸留塔に供給する。表 6 のデータは、測定および計算された熱力学的特性を用いる計算によって得られた。

【0070】

【表 6】

表6

成分または 変数	塔供給物	塔オーバーヘッド (留出物)	塔底物
HFC-245fa, モル%	22.0	0.85 ppm	100
E-HFC-1234ze, モル%	56.0	71.8	3 ppm
HF, モル%	22.0	28.2	--
温度, °C	--	-7.7	31.1
圧力, psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

30

40

【0071】

(実施例 7)

(HFC-245fa からの E-HFC-1234ze の分離のための共沸蒸留)

HF と、E-HFC-1234ze と、HFC-245fa との混合物を、E-HFC-1234ze の精製目的のために蒸留塔に供給する。表 7 のデータは、測定および計算された熱力学的特性を用いる計算によって得られた。

【0072】

【表 7】

表7

成分または 変数	塔供給物	塔オーバーヘッド (留出物)	塔底物
HFC-245fa、モル%	27.3	1 ppm	100
E-HFC-1234ze、モル%	63.6	87.5	4.5 ppm
HF、モル%	9.1	12.5	--
温度、℃	--	-7.1	31.1
圧力、psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

10

【 0 0 7 3 】

(実施例 8)

(H F C - 2 4 5 f a からの E - H F C - 1 2 3 4 z e の分離のための共沸蒸留)

H F と、 E - H F C - 1 2 3 4 z e と、 H F C - 2 4 5 f a との混合物を、 H F C - 1 2 3 4 z e の精製目的のために蒸留塔に供給する。表 8 のデータは、測定および計算された熱力学的特性を用いる計算によって得られた。

20

【 0 0 7 4 】

【表 8】

表8

成分または 変数	塔供給物	塔オーバーヘッド (留出物)	塔底物
HFC-245fa、モル%	17.6	0.7 ppm	100
E-HFC-1234ze、モル%	76.5	92.9	3 ppm
HF、モル%	5.9	7.1	--
温度、℃	--	-6.8	31.1
圧力、psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

30

【 0 0 7 5 】

(実施例 9)

(H F からの E - H F C - 1 2 3 4 z e の分離のための 2 塔共沸蒸留)

H F と E - H F C - 1 2 3 4 z e との混合物を、一連の 2 塔、高圧 (H P) での第 1 塔と低圧 (L P) での第 2 塔とを含む蒸留設備に供給する。表 9 のデータは、測定および計算された熱力学的特性を用いる計算によって得られた。

40

【 0 0 7 6 】

【表 9】

表9

化合物または 変数	540 供給物 混合物	570 塔 (510) 留出物	566 E-HFC-1234ze 生成物	585 塔 (520) 留出物	586 HF 生成物
E-HFC-1234ze、モル%	71.9	69.0	100	72.0	--
HF、モル%	28.1	31.0	--	28.0	100
温度、℃	--	68.6	90.5	-18.3	36.9
圧力、psi (kPa)	--	265 (1827)	267 (1841)	16.7 (115)	18.7 (129)

10

【 0 0 7 7 】

(実施例 1 0)

(HF からの E - H F C - 1 2 3 4 z e の分離のための 2 塔共沸蒸留)

HF と E - H F C - 1 2 3 4 z e との混合物を、一連の 2 塔、高圧 (H P) での第 1 塔と低圧 (L P) での第 2 塔とを含む蒸留設備に供給する。表 1 0 のデータは、測定および計算された熱力学的特性を用いる計算によって得られた。

20

【 0 0 7 8 】

【表 1 0】

表10

化合物または 変数	540 供給物 混合物	570 塔 (510) 留出物	566 E-HFC-1234ze 生成物	585 塔 (520) 留出物	586 HF 生成物
E-HFC-1234ze、モル%	76.0	69.0	100	72.0	--
HF、モル%	24.0	31.0	--	28.0	100
温度、℃	--	68.6	76.1	-18.3	26.2
圧力、psi (kPa)	--	265 (1827)	267 (1841)	16.7 (115)	18.7 (129)

30

【 0 0 7 9 】

(実施例 1 1)

(HF からの E - H F C - 1 2 3 4 z e の分離のための 2 塔共沸蒸留)

HF と E - H F C - 1 2 3 4 z e との混合物を、一連の 2 塔、高圧 (H P) での第 1 塔と低圧 (L P) での第 2 塔とを含む蒸留設備に供給する。表 1 1 のデータは、測定および計算された熱力学的特性を用いる計算によって得られた。

40

【 0 0 8 0 】

【表 1 1】

表11

化合物または 変数	540 供給物 混合物	570 塔 (510) 留出物	566 E-HFC-1234ze 生成物	585 塔 (520) 留出物	586 HF 生成物
E-HFC-1234ze、モル%	79.9	69.0	100	72.0	--
HF、モル%	20.1	31.0	--	28.0	100
温度、°C	--	68.6	76.1	-18.3	26.2
圧力、psi (kPa)	--	265 (1827)	267 (1841)	16.7 (115)	18.7 (129)

10

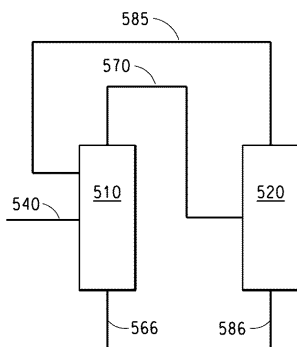
【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 1】

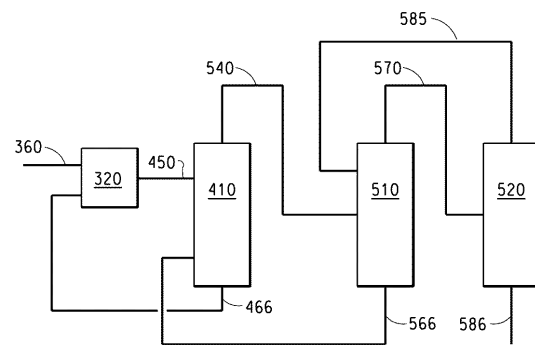
【図 1】 2 塔共沸蒸留法を行うための一実施形態を例示する略フローチャートである。

【図 2】 E - H F C - 1 2 3 4 z e の製造方法を行うための一実施形態を例示する略フローチャートである。

【図 1】



【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/042668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C17/25 C07C21/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 067 106 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]) 10 January 2001 (2001-01-10) [0033]; [0038]; [0073]; claims, e.g. claim 4	1-20
X	EP 0 974 571 A2 (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF [US] ATOFINA CHEM INC [US]) 26 January 2000 (2000-01-26) [0003]; examples; claims	21-25
X	US 2005/090698 A1 (MERKEL DANIEL C [US] ET AL) 28 April 2005 (2005-04-28) [0019]; [0041]; claims, e.g. claim 39	21-25
X	US 5 986 151 A (VAN DER PUY MICHAEL [US]) 16 November 1999 (1999-11-16) cited in the application Examples, e.g. example 5; claims	21-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

8 May 2007

Date of mailing of the International search report

16/05/2007

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 661 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sen, Alina

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/042668

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1067106	A1	10-01-2001	DE 69931043 T2	14-12-2006
			JP 3518321 B2	12-04-2004
			JP 11269105 A	05-10-1999
			WO 9948849 A1	30-09-1999
			US 6472573 B1	29-10-2002
EP 0974571	A2	26-01-2000	AT 238258 T	15-05-2003
			DE 69907085 D1	28-05-2003
			DE 69907085 T2	04-12-2003
			DK 974571 T3	11-08-2003
			ES 2195520 T3	01-12-2003
			JP 2000063300 A	29-02-2000
			PT 974571 T	31-07-2003
US 2005090698	A1	28-04-2005	US 6124510 A	26-09-2000
			CN 1902152 A	24-01-2007
			DE 04817444 T1	22-02-2007
			EP 1678106 A2	12-07-2006
US 5986151	A	16-11-1999	WO 2005042451 A2	12-05-2005
			NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ラルフ ニュートン ミラー
 アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア州 ニューアーク ヒルストリーム ロード 3 9

(72)発明者 マリオ ジョーゼフ ナッパ
 アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア州 ニューアーク オークリッジ コート 3

(72)発明者 ベリユール ノット マリカルジュナ ラオ
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 9 デラウェア州 ウィルミントン ジョージタウン アベニュー 1

(72)発明者 アレン キャブロン シーベルト
 アメリカ合衆国 2 1 9 2 1 メリーランド州 エルクトン レット レーン 2 1 5

F ターム(参考) 4G169 AA06 BA08B BB08B BC16B BD04B BD15B BE45B

4H006 AA02 AC13 AD12 BA09 BA30 BA32 BA37 BD33 BD40 BD52

BD53 BD60 BD84 EA03

4H039 CA22 CG20