



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201119978 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：099135476

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 18 日

(51)Int. Cl. : **C07C17/383 (2006.01)**

(30)優先權：2009/10/30 美國

61/256,340

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：奈普 傑佛瑞 P KNAPP, JEFFREY P. (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 34 頁

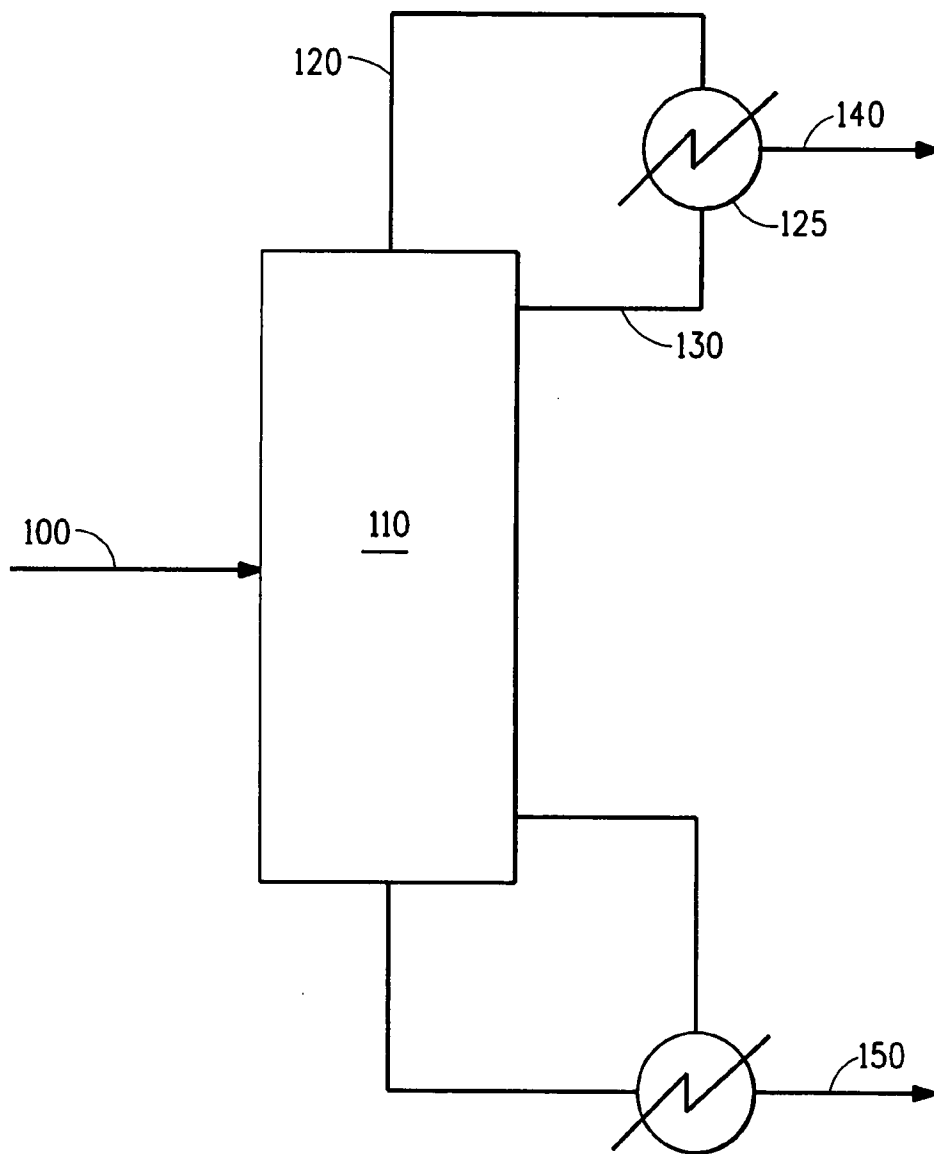
(54)名稱

氟化氫－H F C－2 5 4 e b 共沸物及其用途

HYDROGEN FLUORIDE-HFC-254EB AZEOTROPE AND ITS USES

(57)摘要

所述者為一用以自一包含 1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫的混合物中分離出 1,1,1,2-四氟丙烷的方法，其包含：使該 1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫之混合物進行一蒸餾步驟，形成一包含該 1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸或近共沸組成物的管柱餾出物組成物，以及一 1,1,1,2,3-五氟丙烷的底部物組成物。該管柱餾出物可選擇性地製得為基本上不含 1,1,1,2,3-五氟丙烷，並且該管柱底部物組成物可選擇性地製得為基本上不含 HF。亦描述者為一用以自一 1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫的混合物中分離 1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫的方法。亦描述者為包含 1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸與類共沸組成物。



- 100：物質流
- 110：管柱
- 120：蒸氣
- 125：冷凝器
- 130：冷凝液
- 140：餾出物
- 150：物質流



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201119978 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：099135476

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 18 日

(51)Int. Cl. : **C07C17/383 (2006.01)**

(30)優先權：2009/10/30 美國

61/256,340

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：奈普 傑佛瑞 P KNAPP, JEFFREY P. (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 34 頁

(54)名稱

氟化氫－H F C－2 5 4 e b 共沸物及其用途

HYDROGEN FLUORIDE-HFC-254EB AZEOTROPE AND ITS USES

(57)摘要

所述者為一用以自一包含 1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫的混合物中分離出 1,1,1,2-四氟丙烷的方法，其包含：使該 1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫之混合物進行一蒸餾步驟，形成一包含該 1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸或近共沸組成物的管柱餾出物組成物，以及一 1,1,1,2,3-五氟丙烷的底部物組成物。該管柱餾出物可選擇性地製得為基本上不含 1,1,1,2,3-五氟丙烷，並且該管柱底部物組成物可選擇性地製得為基本上不含 HF。亦描述者為一用以自一 1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫的混合物中分離 1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫的方法。亦描述者為包含 1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸與類共沸組成物。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

此揭露一般係關於氫氟烯烴之合成方法。

【先前技術】

過去數十年來，冷凍工業致力於尋找替代冷媒，以取代破壞臭氧之氟氯碳化合物(CFC)及氟氯氫碳化合物(HCFC)，這些化合物將因蒙特婁議定書而逐步禁用。多數冷媒製造者的解決方案，係為已商品化之氫氟碳(HFC)冷媒。此目前最為廣泛使用之新HFC冷媒(HFC-134a)不會破壞臭氧，因而不受因蒙特婁議定書而產生的逐步禁用規定所影響。

除了破壞臭氧層的隱憂外，全球暖化也是另一環境隱憂。在不久的未來，具有計算為高全球暖化潛力的氫氟碳化合物也將會逐步禁用。因此，對於能同時達到低臭氧破壞與低全球暖化潛力的熱傳遞組成物仍有需求。某些氫氟烯烴可同時達到上述兩目標。因而，對於提供鹵化烴類與不含氯之氟烯烴且亦具有低全球暖化潛力的製造方仍有需求。

【發明內容】

本發明描述1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸與類共沸組成物。本文中所述者為用以自一包含1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫之混合物中分離出1,1,1,2-四氟丙烷的方法，該方法包含使該1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫之混合物進行一蒸餾步

驟、形成一包含該1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸或近共沸組成物的管柱餾出物組成物，以及一基本上不含氟化氫之1,1,1,2,3-五氟丙烷的底部物組成物。

本文中亦描述用以自一包含1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸或近共沸組成物的混合物中分離出1,1,1,2-四氟丙烷的方法，該方法包含使該混合物經過一第一蒸餾步驟，在此第一蒸餾步驟中一富含(i)氟化氫或(ii)1,1,1,2-四氟丙烷之一者的組成物係經移除而成為一第一餾出物組成物，並且形成一富含該成分(i)或(ii)之另一者的第一底部物組成物；以及使該第一餾出物組成物進行一第二蒸餾步驟，該第二蒸餾步驟係在一與第一蒸餾步驟不同之壓力下進行，在此第二蒸餾步驟中第一蒸餾步驟之第一底部物組成物中所富含的成分係經移除於一第二餾出物中，並且形成一富含該第一餾出物組成物中所富含之相同成分的第二底部物組成物。

前述一般性描述及以下詳細描述僅為例示性及說明性的，且不限制如隨附申請專利範圍所定義之本發明。

【實施方式】

本文中所述者為1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸與類共沸組成物。本文中所述者為用以自一包含1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫之混合物中分離出1,1,1,2-四氟丙烷的方法，該方法包含使該1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫之混合物進行一蒸餾步驟，形成一包含一該1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸或

近共沸組成物的管柱餾出物組成物，以及一基本上不含氟化氫之1,1,1,2,3-五氟丙烷的底部物組成物。

本文中亦描述用以自一包含1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸或近共沸組成物的混合物中分離出1,1,1,2-四氟丙烷的方法，該方法包含使該混合物經過一第一蒸餾步驟，在此第一蒸餾步驟中一富含(i)氟化氫或(ii)1,1,1,2-四氟丙烷之一者的組成物係經移除而成為一第一餾出物組成物，並且形成一富含該成分(i)或(ii)之另一者的第一底部物組成物；以及使該第一餾出物組成物進行一第二蒸餾步驟，該第二蒸餾步驟係在一與第一蒸餾步驟不同之壓力下進行，在此第二蒸餾步驟中第一蒸餾步驟之第一底部物組成物中所富含的成分係經移除於一第二餾出物中，並且形成一富含該第一餾出物組成物中所富含之相同成分的第二底部物組成物。在某些實施例中，待分離之組成物含有額外之1,1,1,2-四氟丙烷或氟化氫，其量係超過形成該共沸或類共沸組成物必須之量。

上述所描述的各種態樣與實施例僅為例示性且非限制性。在閱讀本說明書後，熟習此項技術者瞭解在不偏離本發明之範疇下，亦可能有其他態樣與實施例。

根據下述之詳細說明與申請專利範圍，易使該等實施例中之一個或多個實施例的其他特徵及益處更加彰顯。此詳細說明首先提出術語的定義與闡明。

如本文所用，共沸組成物是兩種或更多種物質的恆沸液體混合物，其中混合物蒸餾時沒有顯著的組成變化並且表

現為恆沸組成物。以共沸作為特徵的恆沸組成物，與相同物質的非共沸混合物相比，其顯示具有最高或最低的沸點。如本文所用，共沸組成物包括勻相共沸液，勻相共沸液是表現為單一物質的兩種或更多種物質的液體混合物，即由液體的部分蒸發或蒸餾而產生的蒸汽，具有與所述液體相同的組成。如本文所用，共沸組成物也包括非不勻相共沸液，其中液相分離成兩種或更多種液相。在這些實施例中，在共沸點時蒸汽相與兩種液相是平衡的，而且所有三相具有不同的組成。如果將不勻相共沸液的兩種平衡液相合併在一起，然後計算總液相的組成，那麼其組成與蒸汽相的組成是完全相同的。

為本發明之目的，近共沸物組成物意指一表現類似一共沸物之組成物(即具有恆沸特性或在沸騰或蒸發時不會分餾之傾向)。因此，在沸騰或蒸發時所形成的蒸汽組成物係與原始的液體組成物相同或實質上相同。所以在沸騰或蒸發時，該液體組成物即便改變，其改變僅在一最小或可忽略之程度。與非共沸組成物相比，非共沸組成物在沸騰或蒸發時，其液體組成物會有一實質程度之改變。

近共沸物組成物所展現之露點壓力及泡點壓力幾乎沒有壓差。也就是說，在特定溫度下露點壓力和泡點壓力之差係一微小數值。此亦可描述為露點壓力和泡點壓力差小於3百分比(基於泡點壓力)之組成物可視為一近共沸物。

亦認知到，當該共沸或近共沸液體組成物在不同壓力下沸騰時，該共沸或近共沸液體組成物的沸點與各成分之重

量百分比可有所改變。因此，一共沸或近共沸組成物可就存在於成分間的獨特關係來定義，或者就成分的組成範圍來定義，或者就特定壓力下特徵為具有固定沸點之組成物的各成分確切重量百分比來定義。亦認知到，在該項技術領域中各種共沸組成物(包括其在特定壓力下的沸點)可加以計算(請參見如 W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439)。涉及相同成分之共沸組成物的實驗鑑定法可用以確認此類計算的精確性，與/或在相同或其他溫度與壓力下修改計算。

在一實施例中，該方法為用以製造 1,1,1,2,3-五氟丙烷，一種可用於製造 2,3,3,3-四氟-1-丙烯的中間物，尤其可用以去除 1,1,1,2-四氟丙烷中的雜質。在另一實施例中，該方法為用以自包含 1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫的混合物中去除氟化氫。在某些實施例中，1,1,1,2-四氟丙烷係在氫化 1,1,1,2,3-五氟-2,3,3-三氟丙烷以生產 1,1,1,2,3-五氟丙烷的過程中作為副產物而產生。

在一實施例中，1,1,1,2,3-五氟丙烷係藉由氫化 1,1,1,2,3-五氟-2-丙烯而製備。在另一實施例中，1,1,1,2,3-五氟丙烯係藉由氫化 1,1,1,2,3-五氟-2,3,3-三氟丙烷(CFC-215bb)而製備。在某些實施例中，氟化氫係作為一副產物而產生，其係透過以一氫化催化劑意外脫氫氟化(dehydrofluorination)1,1,1,2,3-五氟丙烷以生產 1,1,1,2-四氟丙烯與氟化氫的過程而產生。在此氫化條件下，1,1,1,2-四氟丙烯係氫化為 1,1,1,2-四氟丙烷。在某些實施

例中，氟化氫係透過1,1,1,2,3-五氟丙烷的過度氫化以生產1,1,1,2-四氟丙烷中作為副產物而產生。

在一實施例中，對於製備1,1,1,2,3-五氟丙烷以及分離1,1,1,2,3-五氟丙烷而言，該1,1,1,2-四氟丙烷與HF形成一共沸物。亦已知氟化氫與1,1,1,2,3-五氟丙烷可形成一共沸物，而可能讓藉由蒸餾以將它們分離變得更為困難。

在一實施例中，所提供者為一組成物，其包含1,1,1,2-四氟丙烷與一有效量之氟化氫(HF)以形成一共沸組成物。所謂的有效量係指在與1,1,1,2-四氟丙烷合併時，能形成一共沸或近共沸混合物的量。

在考量反應器之流出物處理與產品分離的情況下，在一實施例中，該反應器流出物包含1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫。分離此一混合物之蒸餾程序的一個實施例係說明於圖1。在一實施例中，物質流100為離開該氫化反應器之一代表性組成物，其中1225ye係以高轉化率轉化為245e(所以基本上無未反應的1225ye留存)。部分冷卻與冷凝物質流100係輸送至蒸餾管柱110的中段，該管柱係含有40個理論階並且在一頂部壓力為80 psig (94.7 psia)下操作。在管柱110中，該HF/254eb共沸物係用以自富含245eb的進料混合物中去除HF，並且245eb的損失非常輕微。離開管柱110頂部的蒸氣120部分冷凝於冷凝器125中，並且所得之冷凝液130作為回流回到110頂部。離開125之120的非冷凝部分係移除成為餾出物140。餾出物140含有基本上所有存在於進料100中之HF與254eb，但僅

有 245eb 之極少量餾分仍在 100 中。130 與 100 的操作質量比例約為 2.5:1。基本上所有在 100 中之 245eb 皆作為底部物產物經由物質流 150 由 110 底部移除。物質流 150 基本上不含 HF 與 254eb 兩者，顯示該 HF/254eb 共沸物已自該由 HF 與 245eb 所形成之共沸物中成功去除 HF。

在一實施例中，取決於 1,1,1,2,3-五氟-2,3,3-三氯丙烷轉化為 1,1,1,2,3-五氟丙烷的程度與脫氫氟化副反應，或者 1,1,1,2,3-五氟丙烯轉化為 1,1,1,2,3-五氟丙烷的程度，可能會有足夠的氟化氫存在，所以在頂部管柱餾出物餾分中的所有 1,1,1,2-四氟丙烷係為其共沸物與氟化氫。在 1,1,1,2,3-五氟-2,3,3-三氯丙烷轉化率低的其他實施例中，可能會有 1,1,1,2-四氟丙烷存在於頂部餾出物餾分中，其存在量為大於該 1,1,1,2-四氟丙烷/氟化氫共沸物中所發現者。在一實施例中，若氟化氫存在於該反應器產物物質流中之量少於與所有的 1,1,1,2-四氟丙烷形成一共沸物所需之量時，則可在反應器流出物流入蒸餾管柱時加入氟化氫。

可形成包含氟化氫與 1,1,1,2-四氟丙烷之共沸組合的組成物。在一實施例中，這些包括含約 37.8 莫耳百分比至約 59.3 莫耳百分比之 HF 與約 40.7 莫耳百分比至約 62.2 莫耳百分比之 1,1,1,2-四氟丙烷的組成物(其形成一在介於約 -40°C 與約 100°C 間之溫度以及在一介於約 2.6 psi 與約 345 psia 間之壓力下沸騰的共沸物)。該共沸組合計算得到的正常沸點為 -5.1°C。1,1,1,2-四氟丙烷之正常沸點為 ~0°C。

在另一實施例中，組成物可由基本上為氟化氫與1,1,1,2-四氟丙烷所組所形成。在一實施例中，這些包括基本上為約37.8莫耳百分比至約59.3莫耳百分比之HF與約40.7莫耳百分比至約62.2莫耳百分比之1,1,1,2-四氟丙烷所組成的組成物(其形成一在介於約-40°C與約100°C間之溫度以及在一介於約2.6 psia與約345 psia間之壓力下沸騰的共沸物)。

在又一實施例中，亦可形成含有HF與1,1,1,2-四氟丙烷之近共沸組成物。此近共沸組成物包含約35.2莫耳百分比至約78.4莫耳百分比之1,1,1,2-四氟丙烷與約21.6莫耳百分比至約64.8莫耳百分比之HF，溫度範圍為約-40°C至約100°C並且壓力為約2.66 psia至約345.2 psia。

在又一實施例中，可形成近共沸組成物，其基本上為約35.2莫耳百分比至約78.4莫耳百分比之1,1,1,2-四氟丙烷與約21.6莫耳百分比至約64.8莫耳百分比HF之所組成，溫度範圍為約-40°C至約100°C並且壓力為約2.66 psia至約345.2 psia。

在常壓下，氫氟酸與1,1,1,2-四氟丙烷的沸點分別為約19.5°C與約~0°C。在常壓下，1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸物的沸點為約-5.1°C。該項技術領域具有通常知識者可輕易認知到，共沸組成物與近共沸組成物無法藉由一般的分餾而分離為純成分。

在一實施例中，該HF/1,1,1,2-四氟丙烷之共沸與近共沸組成物可用於生產1,1,1,2,3-五氟丙烷的方法，並可用於純

化1,1,1,2,3-五氟丙烷的方法中。事實上，該HF/1,1,1,2-四氟丙烷之共沸與近共沸組成物可用於任何產生一含有1,1,1,2-四氟丙烷與HF之組成物的方法中。

在一實施例中，可以1,1,1,2-四氟丙烷進行共沸蒸餾以自1,1,1,2,3-五氟丙烷中分離出氟化氫。1,1,1,2,3-五氟丙烷可藉由脫氫氟化轉化為HFC-1234yf，如本文中所揭示者。可接著進行一雙管柱壓力變換蒸餾，以自該1,1,1,2-四氟丙烷副產物中分離出該HF。使用如標準水溶液沖洗技術，亦可將HF自該產物混合物之鹵化烴成分中去除。然而，顯著量之沖洗排放的產生可造成廢棄物處理問題。因此，對於自此產物混合物中回收HF的方法仍有需求。

儘管用本文中所揭示之方法處理之初始混合物可得自各種來源，包括藉由加入1,1,1,2-四氟丙烷至含HF的組成物中，但在一實施例中，本發明方法之一種有益用途在於處理來自製備1,1,1,2,3-五氟丙烷所產生的流出物混合物。

在一實施例中，另一態樣提供一種用以自1,1,1,2,3-五氟丙烷分離出氟化氫的方法，其包含：a)形成一1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫之混合物；以及b)使該混合物進行一蒸餾步驟形成一作為一頂部物質流120之管柱餾出物組成物，該組成物包含一HF與1,1,1,2-四氟丙烷之共沸或近共沸組成物。在一實施例中，一來自此一蒸餾之底部物物質流150包含基本上不含氟化氫的1,1,1,2,3-五氟丙烷。在另一實施例中，一來自此一蒸餾之底部物物質流包含1,1,1,2,3-五氟丙烷與1,1,1,2-四氟丙烷。此一蒸餾

配置的一個實施例係說明於圖1。

在一實施例中，所謂「基本上不含氟化氫」係指該組成物含有少於約100 ppm(以莫耳為基礎)。在另一實施例中，所謂「基本上不含氟化氫」係指該組成物含有少於約10 ppm。在又一實施例中，所謂「基本上不含氟化氫」係指該組成物含有少於約1 ppm的氟化氫。

此共沸蒸餾利用由1,1,1,2-四氟丙烷與HF所形成之低沸共沸組成物。該共沸組成物在低於各純成分之沸點以及低於1,1,1,2,3-五氟丙烷/HF共沸物之沸點的溫度下沸騰。

如前所述，1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與HF的混合物可用任何實際手段形成。在一實施例中，本發明方法特別可用以自反應混合物分離出1,1,1,2-四氟丙烷，該反應混合物係產自1,1,1,2,3-五氟-2,3,3-三氟丙烷與氫於一催化劑存在下的反應。在另一實施例中，本發明方法可用以自反應混合物分離出氟化氫，該反應混合物係產自1,1,1,2,3-五氟丙烯與氫於一催化劑存在下的反應。所產生的反應混合物而後可藉由該快速程序處理以移除氟化氫。

在一實施例中，操作本發明之共沸蒸餾涉及提供一過量之1,1,1,2-四氟丙烷至該蒸餾管柱中。若輸送合適量之1,1,1,2-四氟丙烷至該管柱中，而後所有HF可移至頂部形成一含有1,1,1,2-四氟丙烷與HF的共沸組成物。因此，自該管柱底部物移出的1,1,1,2,3-五氟丙烷將基本上不含HF。

在一實施例中，所謂「基本上不含HF」係指該組成物

含有少於約 100 ppm(以莫耳為基礎)。在另一實施例中，所謂「基本上不含 HF」係指該組成物含有少於約 10 ppm。在又一實施例中，所謂「基本上不含 HF」係指該組成物含有少於約 1 ppm 之 HF。

在一實施例中，於該蒸餾步驟中，離開該蒸餾管柱頂部之餾出物(含有 HF 與 1,1,1,2-四氟丙烷)可使用如標準回流冷凝器來冷凝。此冷凝液流之至少一部分可作為回流回到管柱頂部。該作為回流回到該蒸餾管柱頂部之冷凝材料與該移除作為餾出物之材料的比例通常稱之為回流比例。可用於實施此蒸餾步驟之特定條件取決於數種參數，例如該蒸餾管柱之直徑、進料點以及該管柱之分離階數等等。該蒸餾管柱之操作壓力範圍可在約 10 psi 壓力至約 200 psi (1380 kPa)，通常為約 20 psi 至約 50 psi。在一實施例中，該蒸餾管柱係在一壓力為約 25 psi (172 kPa) 下操作，並且具有一底部物溫度為約 44°C 以及一頂部溫度為約 6°C。一般而言，增加該回流比例會提高餾出物物質流的純度，但是該回流比例範圍通常介於 1/1 至 200/1 間。該位於鄰近管柱頂部之冷凝器的溫度，其一般足以實質上冷凝由該管柱頂部離開的餾出物，或者為藉由部分冷凝達到所欲回流比例所需的溫度。

在一實施例中，該包含 HF 與 1,1,1,2-四氟丙烷之共沸或近共沸組成物的管柱餾出物組成物，其基本上不含 1,1,1,2,3-五氟丙烷，且必須加以處理以去除該 HF 並提供純 1,1,1,2-四氟丙烷作為產物。此可藉由中和作用或一第

二蒸餾程序(如本文中所述者)而達成。

在一實施例中，進一步的態樣提供一種用以自一包含1,1,1,2-四氟丙烷與HF之混合物中分離出1,1,1,2-四氟丙烷的方法，該方法包含：a)使該混合物進行一第一蒸餾步驟，在此第一蒸餾步驟中一富含(i)氟化氫或(ii)1,1,1,2-四氟丙烷之一者之組成物係經移除成為一第一餾出物組成物，並且形成一富含該成分(i)或(ii)之另一者的第一底部物組成物；以及b)使該第一餾出物組成物進行一第二蒸餾步驟，該第二蒸餾步驟係在與第一蒸餾步驟不同之壓力下進行，在此第二蒸餾步驟中(a)之第一底部物組成物中所富含的成分係經移除於一第二餾出物組成物中，並且形成一富含該第一餾出物組成物中所富含之相同成分的第二底部物組成物。壓力變換蒸餾程序之一實施例係說明於圖2。上述程序利用不同壓力下之共沸組成改變，以有效分離1,1,1,2-四氟丙烷與HF。在一實施例中，該第一蒸餾步驟係在較該第二蒸餾步驟為高之壓力下進行。在較高的壓力下，該HF/1,1,1,2-四氟丙烷共沸物含有較多1,1,1,2-四氟丙烷，或較少HF。若輸送至該第一蒸餾步驟之組成物為富含HF(相較於該在較高壓力下之共沸組成物)，則此高壓蒸餾步驟會產出過量之HF(會在較離開該管柱220之共沸物為高的溫度下沸騰)，並形成該基本上為純HF之底部物230。該第一管柱餾出物240(其組成在該第一蒸餾步驟之壓力下接近該共沸組成物)接著輸送到一在較低壓力下操作之第二蒸餾步驟。在較低的壓力下，該HF/1,1,1,2-四氟丙烷共沸

物偏向有較低濃度之1,1,1,2-四氟丙烷。因此，輸送至此第二蒸餾步驟之進料係富含1,1,1,2-四氟丙烷(相較於在此低壓下之共沸物)，所以過量之1,1,1,2-四氟丙烷(具有較該共沸物為高之沸點)離開該第二蒸餾管柱形成該底部物組成物290。本發明方法可以生產基本上不含HF之1,1,1,2-四氟丙烷的方式進行。此外，本發明方法可以生產基本上不含1,1,1,2-四氟丙烷之HF的方式進行。

在另一實施例中，該第一蒸餾步驟係在較該第二蒸餾步驟為低的壓力下進行。在較低的壓力下，該HF/1,1,1,2-四氟丙烷共沸物含有較少之1,1,1,2-四氟丙烷。若輸送至該第一蒸餾步驟之組成物係富含1,1,1,2-四氟丙烷(相較於在該第一蒸餾步驟之壓力下的共沸組成物)，則此低壓蒸餾步驟會產出過量之1,1,1,2-四氟丙烷(會在較離開該管柱之共沸物為高的溫度下沸騰)，並形成該基本上為純1,1,1,2-四氟丙烷之底部物。該第一管柱餾出物(其組成在該第一管柱壓力下接近該共沸組成物)接著輸送到一在較高壓力下操作之第二蒸餾步驟。在較高的壓力下，該HF/1,1,1,2-四氟丙烷共沸物偏向有較高濃度之1,1,1,2-四氟丙烷，或較低濃度之HF。輸送至此第二蒸餾步驟之進料此時富含HF(相較於在較高壓力下之共沸組成物)，所以在管柱中會有過量之HF。此過量HF(具有較該共沸物為高之沸點)離開該第二蒸餾管柱而形成該底部物組成物。本發明方法可以生產基本上不含HF之1,1,1,2-四氟丙烷的方式進行。此外，本發明方法可以生產基本上不含1,1,1,2-四氟丙烷之

HF的方式進行。

如本說明書所用，術語「包含」、「包括」、「具有」或其任何其它變型均旨在涵蓋非排他性的包括。舉例而言，包括一系列要素的製程、方法、製品或裝置不一定僅限於該些要素，而是可包括未明確列出或該製程、方法、製品或裝置所固有的其他要素。此外，除非有相反的明確說明，「或」是指包含性的「或」，而不是指排他性的「或」。例如，以下任何一種情況均滿足條件「A或B」：A為真(或存在)且B為偽(或不存在)、A為偽(或不存在)且B為真(或存在)以及A與B皆為真(或存在)。

又，使用「一」或「一個」來描述本文所述的要素和組分。此舉僅僅是為了方便，以及對本發明的範圍提供一般性的意義。除非很明顯地另指他意，這種描述應被理解為包括一個或至少一個，並且該單數也同時包括複數。

對應於元素週期表中之行的族編號使用如 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*，第81版(2000-2001)中記載之「新符號」慣用語。

除非另行定義，否則本文所使用的所有技術和科學術語之含義，具有與本發明所屬領域中具有通常知識者通常理解的含義相同。儘管類似或同等於本文所述內容之方法或材料可用於本發明之實施例的實施或測試，但合適的方法與材料仍如下所述。除非引用特定段落，否則本文所述之所有公開文獻、專利申請案、專利以及其他參考文獻均以引用方式全文併入本文中。在發生衝突的情況下，以包括

定義在內之本說明書為準。此外，該等材料、方法及實例僅係說明性質，而沒有意欲做限制拘束。

實例

此處所描述的概念將以下列實例進一步說明之，該等實例不限制申請專利範圍中所描述本發明之範疇。

符號說明

1234yf為 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	1243zf為 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
263fb為 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	245eb為 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$
235bb為 $\text{CF}_3\text{CFCICH}_2\text{F}$	226ea為 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2\text{Cl}$
254eb為 $\text{CF}_3\text{CFHCH}_3$	215bb為 $\text{CF}_3\text{CFCICFCl}_2$
1225ye為 E與 Z形式的 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$	
1215yb為 E與 Z形式的 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCI}$	

實例 1

H_2 與 CFC-215bb在以氧化鋁為擔體之鈀催化劑(Palladium on Alumina catalyst)的反應

在一赫史特合金(Hastelloy)管(.625" OD×.576 ID×10"L)中填充15 cc (9.7 g)的市售1%以氧化鋁為擔體之鈀球體(4 mm)。該反應器之填充部分以一5.7"×1"陶瓷圈加熱器加熱，該加熱器係夾於該反應器外側。用一熱電偶(位於該反應器壁與該加熱器間)測量該反應器溫度。將該催化劑在250°C下加熱活化2小時，並且使用50 sccm ($8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)的氮氣。關閉該氮氣並且該催化劑在250°C以50 sccm ($8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)的氮氣處理兩小時。該反應器隨後在氮氣流下冷卻至所欲之操作溫度。在停止氮氣流後，啟動一氫

氣流與 CFC-215bb 通過該反應器。氫與 CFC-215bb 之莫耳比例為 2/1，而接觸時間為 30 秒。產物以 GC/MS 分析並以莫耳 % 報導於表 1。亦存在少量其他化合物，但未列於表 1。

表 1

T°C	1234yf	Z- 1225ye	E- 1225ye	245eb	235bb	Z或E- 1215yb	E或Z- 1215yb	254eb	215bb
175	7.0	25.6	24.1	8.9	7.4	5.2	3.8	14.1	1.0
250	4.3	33.4	14.7	1.4	2.0	16.7	8.7	6.4	0.4

實例 2

H₂ 與 CFC-215bb 在以碳為擔體之鈀催化劑 (Palladium on Carbon) 的反應

實質上為重複實例 1，除了該催化劑為市售 0.5% 以碳為擔體之鈀 (5.4 g, 15.0 ml)，並且僅有氫與 CFC-215bb 輸送至該反應器中。氫與 CFC-215bb 之莫耳比例為 2/1，而接觸時間為 30 秒。在不同操作溫度之產物的 GC/MS 分析結果 (以面積 % 表示) 係歸納於表 2。亦存在少量其他化合物，但未列於表 2。

表 2

T°C	263fb	254eb	245eb	235bb
150	0.1	9.4	83.2	7.0
175	0.2	8.5	82.3	5.8
225	0.6	10.7	87.2	0.1

實例 3

1,1,1,2,3-五氟丙烯的氫化

在一英高鎳合金 (inconel) 管 (5/8 英吋 OD) 中填充 16 cc (14.45 gm) 的 0.5% 以酸洗碳為擔體之鈀 (6×10 網目)。該催化劑在一 20 sccm ($3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 之氮氣吹洗下加熱至 400° 持續 7 分鐘，接著降溫至 100° 持續 13 分鐘。在一 40 sccm ($6.67 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 之氮氣吹洗下將溫度升高至 200°C 持續 45 分鐘。將氮氣流降低至 20 sccm ($3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 並引入 10 sccm ($1.67 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 之氫氣持續 60 分鐘。在維持相同氮氣流的同時，將氫氣增加至 20 sccm ($3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 持續 30 分鐘。在維持相同氫氣流的同時，將氮氣降低至 10 sccm ($1.67 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 持續 60 分鐘。關閉氮氣並將氫氣增加至 40 sccm ($6.67 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 持續 130 分鐘。

將反應器的溫度降低至 85°C 並且送入 61 sccm ($1.02 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) 的 HFC-1225ye (1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯) 以及 85 sccm ($1.42 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) 的氫氣。以 GCMS 分析反應器之流出物，得出其含有 92% HFC-245eb (1,1,1,2,3-五氟丙烷) 與 8% HFC-254eb (1,1,1,2-四氟丙烷)。

請參見圖 1，物質流 100 為一離開氫化反應器之簡化「典型」組成物，其中 1225ye 係以高轉化率轉化為 245eb (所以基本上無未反應的 1225ye 留存)。

部分冷卻 & 的冷凝物質流 100 係輸送至蒸餾管柱 110，該管柱係含有 40 個理論階並且在一頂部壓力為 80 psig (94.7 psia) 下操作。在管柱 110 中，該 HF/254eb 共沸物係用以自富含 245eb 的進料混合物中去除 HF，並且 245eb 的損失非常輕微。離開管柱 110 頂部的蒸氣 120 部分冷凝於冷凝器 125

中，並且所得之冷凝液130作為回流回到110頂部。離開125之120的非冷凝部分係經移除為餾出物140。餾出物140含有基本上所有存在於進料100中之HF與254eb，但僅有245eb之極少量餾分仍在100中。130與100的操作質量比例約為2.5:1。基本上所有在100中之245eb皆作為底部物產物經由物質流150自110底部移除。物質流150基本上不含HF與254eb兩者，顯示該HF/254eb共沸物已自該由HF與245eb所形成之共沸物中成功去除HF。各種物質流之組成係指明於表4。

表 4

成分或變項	100管柱進料莫耳%	140管柱餾出物莫耳%	150底部物莫耳%
HF	0.43	5.26	<0.0001
245eb	91.9	0.07	100
254eb	0.41	5.04	<0.0001
H ₂	7.25	89.6	0
溫度(°C)	49.2	-23.4	80.9
壓力(psia)	100	94.7	95.3

實例 4

HF與CF₃CHFCH₃混合物之相分析

對於一基本上為CF₃CHFCH₃與HF所組成之組成物進行相分析，其中在26.8°C與69.4°C，其組成會改變並測量其蒸氣壓。基於相分析之數據，已可計算在其他溫度與壓力下的共沸組成物。

表4提供在特定溫度與壓力下，實驗與計算出之HF與CF₃CHFCH₃共沸組成物。

表 4

溫度℃	壓力psia	莫耳% HF	莫耳% CF ₃ CHFCH ₃
-40	2.7	59.3	40.7
-30	4.6	57.0	42.9
-20	7.6	54.9	45.1
-10	11.9	52.9	47.1
0	18.1	50.9	49.1
10	26.6	49.0	51.0
20	38.0	47.2	52.8
26.77	47.7	46.0	54.0
30	52.9	45.5	54.5
40	72.1	43.9	56.1
50	96.4	42.4	57.6
60	127.0	41.2	58.8
69.35	162.4	40.1	59.9
70	165.1	40.1	59.9
80	212.3	39.2	60.8
90	271.0	38.6	61.4
100	345.2	37.8	62.2

實例 5

實例 5 顯示 HFC-254eb 與 HF 之混合物的露點與泡點蒸氣壓

由測定和計算得來的熱力學性質計算出本文所揭示組成物的露點和泡點蒸氣壓。對於露點與泡點壓差小於或等於 3%(基於泡點壓力)者，近共沸物範圍係以 HFC-254eb 之最低與最高濃度(莫耳百分比，mol%)來指示。結果歸納於表 5。

表 5

溫度， °C	共沸物組成， mol% HFC-254eb	近共沸物組成物， mol% HFC-254eb	
		最低	最高
-40	40.7	35.2	55.0
20	52.8	42.6	72.0
70	59.9	47.3	78.4
100	62.2	49.4	76.7

實例 6

以壓力變換蒸餾自氟化氫中分離出 254eb

假定輸送至該壓力變換蒸餾的進料為一 HF 與 254eb 之 50/50 莫耳比的混合物。請參見表 4，我們可以發現一 50/50 mol% 的進料混合物在高壓時為偏向富含 HF 的共沸物，並且非常接近在 1 至 2 atm 下的共沸組成物。因此，該 50/50 進料係輸送至該高壓管柱並且由此管柱之底部回收 HF。來自該第一管柱的餾出物組成接近在該管柱壓力下之共沸組成物，並且輸送至一在略高於常壓下操作的第二蒸餾管柱。純 254eb 由該第二管柱之底部回收，並且相應之餾出物物質流(其組成接近在該管柱壓力下的共沸組成物)先加壓至較高壓力而後循環至該第一管柱。

請參見圖 2，在加壓下之 1000 lb/hr 的 50/50 mol% HF/254eb 混合物(200)與來自該第二管柱的餾出物(320)合併以形成該總進料(210)，並輸送至一含有 15 個理論階的第一蒸餾管柱(220)，該第一蒸餾管柱係在一頂部壓力為 264.7 psia (250 psig) 下操作。將物質流 210 輸送至由該管

柱220頂部算起的第三理論階。因為210的組成在250 psig下偏向富含HF的HF/254eb共沸物，第一底部物產物可經由230自220的底部移除，而230基本上含有200中所有的HF故形成可忽略254eb的組成物。來自管柱220的餾出物240其組成接近在250 psig下的HF/254eb共沸物組成物。此第一餾出物係以熱交換器250冷卻並且通過閥260降壓，形成輸送至由第二蒸餾管柱280頂部算起之第三理論階的270。管柱280含有15個理論階並在一頂部壓力為19.7 psia (5 psig)下操作。在此壓力下，270的組成偏向富含254eb之HF/254eb共沸物，所以第二底部物產物可經由290自280移除，而290基本上含有200中之所有254eb，故形成可忽略HF的組成物。第二餾出物經由300自280中移除，並且其組成接近在5 psig下之HF/254eb共沸物組成物。300係通過泵310加壓，形成320並與新鮮進料200合併而完成此程序。各種物質流之組成係指明於表6。

表 6

成分或變項	200莫耳%	210莫耳%	230莫耳%	240莫耳%	290莫耳%	300莫耳%
HF	0.5	47.7	100	41.4	1 ppmV	47.1
254eb	0.5	52.3	1 ppmV	58.6	100	52.9
T(°C)	25.0	8.6	124.6	89.0	7.6	2.1
P (psia)	284.7	284.7	264.8	264.7	19.9	19.7

應留意的是，並非上文一般性描述或實例中所述之動作都是必要的，特定動作之一部分可能並非必要的，並且除了所描述之動作外，可進一步執行一或多個其他動作。此外，所列動作之次序不必然為執行該等步驟之次序。

在上述說明中，已描述關於特定實施例之概念。然而，該項技藝之一般技術人士可理解，在不脫離以下申請專利範圍所述之本發明的範疇下，可進行各種改變和變更。因此，應將本說明書與圖式視為說明性而非限制性之觀念，且意欲將所有這類修改涵括於本發明之範疇中。

前文已針對特定實施例之效益、其他優點及問題解決方案加以闡述。然而，不可將效益、優點、問題解決方案以及任何可使這些效益、優點或問題解決方案更為突顯的特徵解讀為是任何或所有專利申請範圍之關鍵、必需或必要特徵。

應當理解為了清楚說明起見，本文所述之各實施例內容中的某些特徵，亦可以組合之方式於單獨實施例中別加以提供。相反地，簡潔起見，本文所述許多特徵於同一實施例中，其亦可分別提供或提供於任何次組合中。此外，範圍內描述的相關數值包括所述範圍內的各個及每個值。

【圖式簡單說明】

實施例說明於隨附圖式中，以增進對本文中所呈現之概念的理解。

圖1說明一用以自1,1,1,2,3-五氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟-2-氯丙烷與其他化合物中分離出1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫的蒸餾程序；及

圖2說明一藉由壓力變換(pressure swing)蒸餾用以自1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸物中分離出1,1,1,2-四氟丙烷的程序。

熟習此項技術者應瞭解，圖式中之物件係為達成簡單及清楚之目的而說明，且不一定按比例繪製。例如，在該等圖式中，某些物件的尺寸相對於其他物件可能有所放大，以有助於對實施例的瞭解。

【主要元件符號說明】

100	物質流
110	管柱
120	蒸氣
125	冷凝器
130	冷凝液
140	餾出物
150	物質流
200	混合物
210	總進料
220	第一蒸餾管柱
230	物質流
240	餾出物
250	熱交換器
260	閥
270	物質流
280	管柱
290	物質流
300	物質流
310	泵
320	餾出物

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99135476

※申請日：99.10.18

※IPC 分類：C07C 17/383 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

氟化氫-HFC-254eb共沸物及其用途

HYDROGEN FLUORIDE-HFC-254eb AZEOTROPE AND ITS USES

二、中文發明摘要：

所述者為一用以自一包含1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫的混合物中分離出1,1,1,2-四氟丙烷的方法，其包含：使該1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫之混合物進行一蒸餾步驟，形成一包含該1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸或近共沸組成物的管柱餾出物組成物，以及一1,1,1,2,3-五氟丙烷的底部物組成物。該管柱餾出物可選擇性地製得為基本上不含1,1,1,2,3-五氟丙烷，並且該管柱底部物組成物可選擇性地製得為基本上不含HF。亦描述者為一用以自一1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫的混合物中分離1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫的方法。亦描述者為包含1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸與類共沸組成物。

三、英文發明摘要：

Described is a process for separating 1,1,1,2-tetrafluoropropane and hydrogen fluoride from a mixture comprising 1,1,1,2-tetrafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane and hydrogen fluoride comprising: subjecting said 1,1,1,2-tetrafluoropropane, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane and hydrogen fluoride mixture to a distillation step, forming a column distillate composition comprising an azeotropic or near-azeotropic composition of said 1,1,1,2-tetrafluoropropane and hydrogen fluoride, and a bottoms composition of 1,1,1,2,3-pentafluoropropane. The column distillate may optionally be made essentially free of 1,1,1,2,3-pentafluoropropane and the column bottoms composition may optionally be made essentially free of HF. Also described is a process for separating 1,1,1,2-tetrafluoropropane and hydrogen fluoride from a mixture of 1,1,1,2-tetrafluoropropane and hydrogen fluoride. Also described are azeotropic and azeotrope-like compositions comprising 1,1,1,2-tetrafluoropropane and hydrogen fluoride.

七、申請專利範圍：

1. 一種用以自一包含1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫的混合物中分離出1,1,1,2-四氟丙烷的方法，其包含：

使該1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫的混合物進行一蒸餾步驟，形成一包含該1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸或近共沸組成物的管柱餾出物組成物，以及一基本上不含氟化氫之1,1,1,2,3-五氟丙烷的底部物組成物。
2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其進一步包含自一1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫的混合物中分離出1,1,1,2-四氟丙烷。
3. 一種用以自1,1,1,2,3-五氟丙烷中分離出1,1,1,2-四氟丙烷的方法，其包含形成一包含1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷與氟化氫的混合物；以及使該1,1,1,2-四氟丙烷1,1,1,2,3-五氟丙烷/氟化氫的混合物進行一蒸餾步驟，形成一包含該1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸或近共沸組成物的管柱餾出物組成物。
4. 如申請專利範圍第3項所述之方法，其中該蒸餾步驟進一步形成一包含1,1,1,2,3-五氟丙烷的管柱底部物組成物。
5. 如申請專利範圍第4項所述之方法，其中該管柱底部物組成物包含基本上不含氟化氫之1,1,1,2,3-五氟丙烷。
6. 一種用以自一包含1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫的混合物中

分離出1,1,1,2-四氟丙烷的方法，該方法包含：

- a) 使該混合物進行一第一蒸餾步驟，在此第一蒸餾步驟中一富含(i)氟化氫或(ii)1,1,1,2-四氟丙烷之一者之組成物係經移除成為一第一餾出物組成物，並且形成一富含該成分(i)或(ii)之另一者的第一底部物組成物；以及
 - b) 使該第一餾出物組成物進行一第二蒸餾步驟，該第二蒸餾步驟係在一與第一蒸餾步驟不同之壓力下進行，在此第二蒸餾步驟中(a)之第一底部物組成物中所富含的成分係經移除於一第二餾出物中，並且形成一富含該第一餾出物組成物中所富含之相同成分的第二底部物組成物。
7. 一種包含1,1,1,2-四氟丙烷與氟化氫之共沸或近共沸組成物。
 8. 如申請專利範圍第7項所述之共沸或近共沸組成物，其包含1,1,1,2-四氟丙烷與一有效量之氟化氫。
 9. 如申請專利範圍第7項所述之共沸或近共沸組成物，其包含約40.7莫耳百分比至約62.2莫耳百分比之1,1,1,2-四氟丙烷以及氟化氫。
 10. 如申請專利範圍第7項所述之共沸或近共沸組成物，其包含約40.7莫耳百分比至約62.2莫耳百分比之1,1,1,2-四氟丙烷以及氟化氫，其中在溫度為約-40℃至約100℃之該蒸氣壓為約2.6 psia至約345 psia。
 11. 如申請專利範圍第7項所述之共沸或近共沸組成物，其

中該組成物基本上為約40.7莫耳百分比至約62.2莫耳百分比之1,1,1,2-四氟丙烷以及氟化氫所組成，其中在溫度為約-40°C至約100°C之該蒸氣壓為約2.6 psia至約345 psia。

12. 如申請專利範圍第7項所述之共沸或近共沸組成物，其包含約35.2莫耳百分比至約78.4莫耳百分比之1,1,1,2-四氟丙烷以及氟化氫，其中在溫度為約-40°C至約100°C之該蒸氣壓為約2.6 psia至約345.2 psia。
13. 如申請專利範圍第7項所述之共沸或近共沸組成物，其中該組成物基本上為約35.2莫耳百分比至約78.4莫耳百分比之1,1,1,2-四氟丙烷以及氟化氫所組成，其中在溫度為約-40°C至約100°C之該蒸氣壓為約2.6 psia至約345.2 psia。
14. 如申請專利範圍第7項所述之共沸或近共沸組成物，其中該組成物之特徵在於以泡點壓力為基準，露點壓力與泡點壓力之間的差異小於或等於3%。

八、圖式：

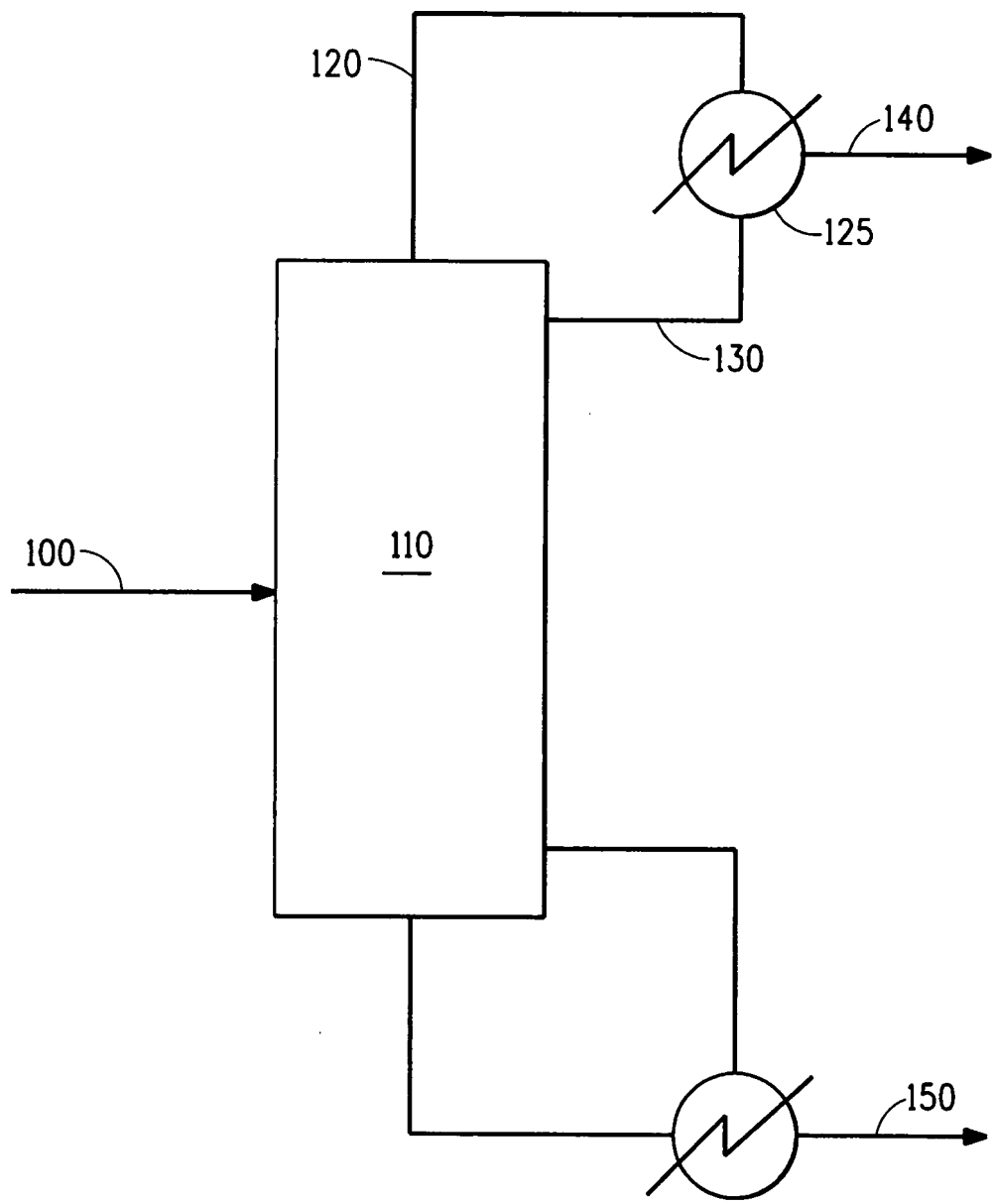


圖 1

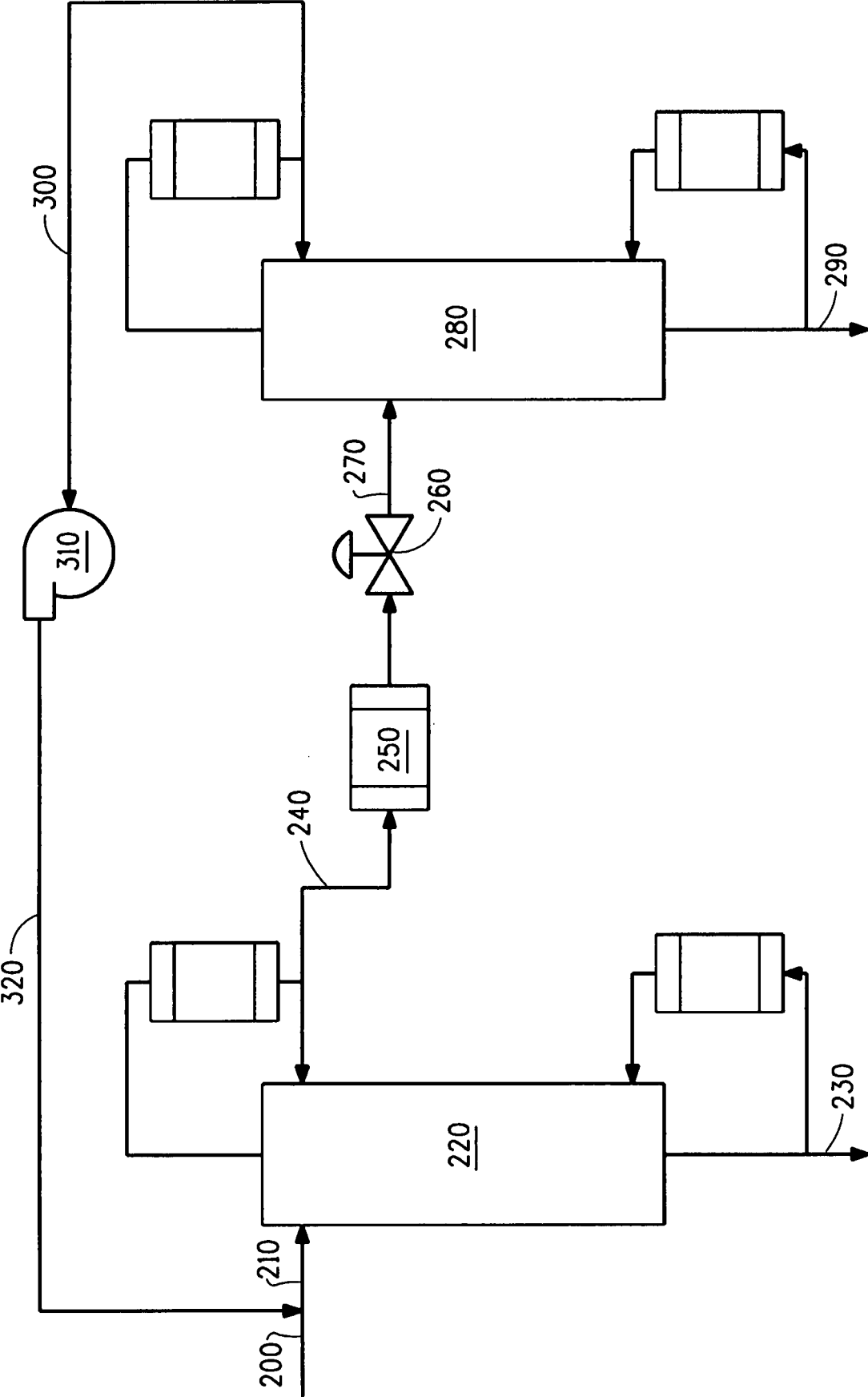


圖 2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	物質流
110	管柱
120	蒸氣
125	冷凝器
130	冷凝液
140	餾出物
150	物質流

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)