

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/157980 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 17/383 (2006.01) C07C 19/08 (2006.01)

C07C 17/395 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001869

(22) 国際出願日: 2024年1月23日(23.01.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-008172 2023年1月23日(23.01.2023) JP

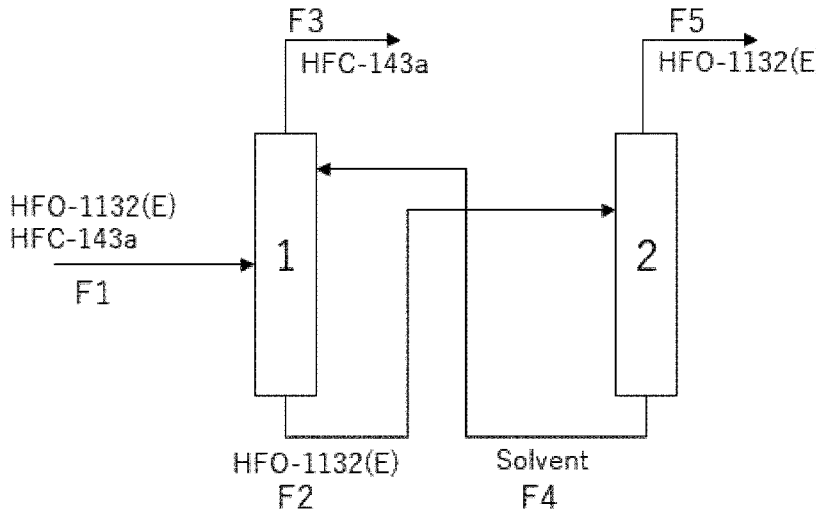
(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 高橋 一博 (TAKAHASHI, Kazuhiro);

〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 野口 敦史 (NOGUCHI, Atsushi); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 蓮本 雄太 (HASUMOTO, Yuuta); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 田淵 昭一 (TABUCHI, Akikazu); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PURIFIED TRANS-1,2-DIFLUOROETHYLENE (HFO-1132(E)) AND COMPOSITION CONTAINING HFO-1132(E)

(54) 発明の名称: 精製されたトランスー1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132(E)) の製造方法、及びHFO-1132(E)を含有する組成物



(57) Abstract: The present disclosure provides a method for efficiently purifying HFO-1132(E). The present disclosure specifically provides a method for producing purified HFO-1132(E), the method including an extractive distillation step in which a composition containing 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a) and trans-1,2-difluoroethylene (HFO-1132(E)) is brought into contact with a solvent containing amine to obtain a composition in which the HFC-143a is reduced from the aforementioned composition.

(57) 要約: 本開示は、HFO-1132(E)を効率よく精製する方法を提供する。本開示は、具体的には、1, 1, 1-トリフルオロエタン (HFC-143a) と、トランスー1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132(E)) とを含む組成物をアミンを含む溶媒と接触させ、前記組成物から前記HFC-143aが低減された組成物を得る抽出蒸留工程を含む、精製されたHFO-1132(E)の製造方法を提供する。

[続葉有]

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所
(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府
大阪府中央区道修町 1 - 7 - 1 北浜
コニシビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

精製されたトランス－１，２－ジフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１３２（Ｅ））の製造方法、及びＨＦＯ－１１３２（Ｅ）を含有する組成物

技術分野

[0001] 本開示は、精製されたトランス－１，２－ジフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１３２（Ｅ））の製造方法、及びＨＦＯ－１１３２（Ｅ）を含有する組成物に関する。

背景技術

[0002] ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）は、地球温暖化係数（ＧＷＰ）が小さいため、温室効果ガスであるジフルオロメタン（ＨＦＣ－３２）及び１，１，１，２，２－ペンタフルオロエタン（ＨＦＣ－１２５）を代替する冷媒として注目されている。

[0003] 特許文献１には、本開示に関連し、「ジフルオロメタン（ＨＦＣ－３２）と、トランス－１，２－ジフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１３２（Ｅ））及び／又は１，１，２－トリフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１２３）とを含む共沸組成物又は共沸様組成物を抽出溶媒と接触させ、前記共沸組成物又は前記共沸様組成物からＨＦＣ－３２が低減された組成物を得る抽出蒸留工程を含む、精製されたＨＦＯ－１１３２（Ｅ）及び／又はＨＦＯ－１１２３の製造方法。」が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：国際公開２０２１／２６１１８８９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示は、ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）を効率よく精製する方法、及びＨＦＯ

－ 1 1 3 2 (E) を含有する組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、例えば、以下の項に記載の発明を包含する。

項 1. 1, 1, 1-トリフルオロエタン (HFC-143a) と、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132 (E)) とを含む組成物をアミンを含む溶媒と接触させ、前記組成物から前記 HFC-143a が低減された組成物を得る抽出蒸留工程を含む、精製された HFO-1132 (E) の製造方法。

項 2. 前記抽出蒸留工程で得られた組成物を蒸留して、前記 HFO-1132 (E) を主成分として含む組成物と、前記アミンを含む溶媒を主成分として含む組成物とに分離する蒸留工程を更に含む、上記項 1 に記載の製造方法。

項 3. 前記抽出蒸留工程を行う第 1 の蒸留塔を使用した前記抽出蒸留工程を 0.05～5 MPaG (ゲージ圧) の圧力下で行う、上記項 1 又は 2 に記載の製造方法。

項 4. 前記蒸留工程を行う第 2 の蒸留塔を使用した前記蒸留工程を 0.05～3 MPaG (ゲージ圧) の圧力下で行う、上記項 2 又は 3 に記載の製造方法。

項 5. 前記抽出蒸留工程で使用した前記アミンを含む溶媒を回収し、回収した前記アミンを含む溶媒を前記抽出蒸留工程に再循環させる溶媒回収工程を更に含む、上記項 1～4 のいずれかに記載の製造方法。

項 6. 前記アミンは、一般式： $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$

〔式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって水素又は置換基を有していてもよい炭素数 1～3 の炭化水素基を示す。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 が全て水素である場合を除く。〕

で表される、上記項 1～5 のいずれかに記載の製造方法。

項 7. 前記アミンが、 $-10\sim 160^\circ\text{C}$ の標準沸点を有する、上記項 1～6 のいずれかに記載の製造方法。

項 8. 前記アミンが、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノー n －プロピルアミン、ジ－ n －プロピルアミン、トリー n －プロピルアミン、モノーイソプロピルアミン、及びジ－イソプロピルアミンからなる群より選択される少なくとも 1 種である、上記項 1～7 のいずれかに記載の製造方法。

項 9. 前記抽出蒸留工程で得られた組成物を蒸留して、前記 H F O－1 1 3 2 (E) を主成分として含む組成物と、前記アミンを含む溶媒を主成分として含む組成物とに分離する蒸留工程を更に含み、

前記抽出蒸留工程を行う第 1 の蒸留塔を使用した前記抽出蒸留工程を 0. 0 5～5 M P a G (ゲージ圧) の圧力で行い、

前記蒸留工程を行う第 2 の蒸留塔を使用した前記蒸留工程を 0. 0 5～3 M P a G (ゲージ圧) の圧力で行い、

前記抽出蒸留工程で使用した前記アミンを含む溶媒を回収し、回収した前記アミンを含む溶媒を前記抽出蒸留工程に再循環させる溶媒回収工程を更に含み、

前記アミンが、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノー n －プロピルアミン、ジ－ n －プロピルアミン、トリー n －プロピルアミン、モノーイソプロピルアミン、及びジ－イソプロピルアミンからなる群より選択される少なくとも 1 種である、上記項 1 に記載の製造方法。

項 1 0. トランス－1, 2－ジフルオロエチレン (H F O－1 1 3 2 (E)) と、1, 1, 1－トリフルオロエタン (H F C－1 4 3 a) と、アミンとを含有する組成物であって、該三成分の総濃度が前記組成物全体に対して 9 9. 5 質量%以上であり、且つ前記 H F C 1 4 3 a の含有量が前記組成物全体に対して 0 質量%超過 0. 4 質量%以下であり、前記アミンの含有量が前記組成物全体に対して 0 質量%超過 0. 1 質量%以下である組成物。

項 1 1. トランス－1, 2－ジフルオロエチレン (H F O－1 1 3 2 (E)) と、アミンとを含有する組成物であって、該二成分の総濃度が前記組成物

全体に対して 99.5 質量%以上であり、且つ前記アミンの含有量が前記組成物全体に対して 0 質量%超過 0.1 質量%以下である組成物。

発明の効果

[0007] 本開示によれば、HFO-1132 (E) を効率よく精製することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例1におけるプロセスの概要を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本開示者らは、鋭意研究を行った結果、HFC-143a と、HFO-1132 (E) とを含む組成物をアミンを含む溶媒と接触させ、前記組成物から前記 HFC-143a が低減された組成物を得る抽出蒸留工程を含む製造方法によって、HFO-1132 (E) を効率よく精製できることを見出した。

[0010] 本開示は、かかる知見に基づき、更に研究を重ねた結果完成されたものである。

[0011] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲（すなわち「以上・以下」）を意味する。

[0012] 本明細書において、共沸組成物とは、一定圧力下で液相と気相との組成間に差がなく、あたかも一つの物質のように挙動する組成物を意味する。

[0013] 本明細書において、共沸様組成物とは、共沸組成を形成できる組成物において、共沸組成に近似する組成を有する組成物であって、共沸組成物に近い挙動を示す組成を意味する。共沸様組成物は組成の変化をほとんど伴わずに蒸留及び／又は還流され得る。したがって、共沸様組成物は、共沸組成物とほぼ同等に取り扱える。なお、共沸様組成物の一つの特徴として、圧力－組成図において沸点曲線と露点曲線の圧力の差が 5 % 以内であることが挙げられる。

[0014] 本明細書において、標準沸点とは、標準大気圧 1013.25 hPa にお

ける沸点を意味する。

[0015] 本明細書において、ゲージ圧とは、大気圧を基準とした相対圧力のことであり、絶対圧から大気圧を差し引いた圧力差を意味する。本明細書において、ゲージ圧は例えばMPaGのように「G」を付して表記する。他方、「G」を付さない場合は大気圧である。

[0016] 本明細書において、冷媒の「純度」とは、ガスクロマトグラフィーでの定量分析による成分比率（モル%、または質量%）を意味する。

[0017] 本明細書において、主成分とは、好ましくは85モル%～99.9モル%、より好ましくは90モル%～99.9モル%、更に好ましくは95モル%～99.9モル%、特に好ましくは99モル%～99.9モル%含まれている成分を意味する。

[0018] 本明細書において、抽出蒸留とは、標準沸点が極めて近く、通常の蒸留による分離が困難な2成分又は3成分からなり比揮発度（相対揮発度）が1に近い混合物又は共沸組成をもつ組み合わせの混合物に、抽出溶媒を加えて抽出用混合物とし、元の2成分又は3成分の相対揮発度を1から隔たらせることにより、分離を容易にする蒸留操作を意味する。なお、相対揮発度が1の場合は、蒸留による分離は不可能になる。

[0019] 本明細書において、比揮発度（ α ）とは、少なくとも着目成分A及び着目成分Bを含む組成物が気液平衡状態にある場合において、液相成分Aのモル分率を x_A 、液相成分Bのモル分率を x_B とし、液相と平衡状態にある気相成分Aのモル分率を y_A 、気相成分Bのモル分率を y_B とした場合、成分Aの成分Bに対する比揮発度は、

$$\alpha_{A \rightarrow B} = (y_A / x_A) / (y_B / x_B)$$

と定義される。

[0020] 本明細書において成分AをHFC-143a、成分BをHFO-1132(E)とした場合は、成分Aの成分Bに対する比揮発度、つまり「HFC-143aのHFO-1132(E)に対する比揮発度」は、 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$ と表記する。

[0021] 本開示は、以下の実施形態を含む。

[0022] 本開示の製造方法は、精製されたHFC-1132 (E) の製造方法であって、

HFC-143aと、HFC-1132 (E) とを含む組成物をアミンを含む溶媒と接触させ、前記組成物から前記HFC-143aが低減された組成物を得る抽出蒸留工程を有する。この中でも特に、HFC-143aと、HFC-1132 (E) とを含む組成物（「抽出蒸留用組成物」ともいう）が共沸組成物又は共沸様組成物である場合に本開示の製造方法を適用することが好ましい。

[0023] （抽出蒸留工程）

本開示の製造方法における抽出蒸留工程は、HFC-143aと、HFC-1132 (E) とを含む組成物（抽出蒸留用組成物）をアミンを含む溶媒と接触させ、前記組成物から前記HFC-143aが低減された組成物を得る工程である。言い換えれば、上記抽出蒸留工程は、アミンを含む溶媒の存在下、HFC-143aと、HFC-1132 (E) とを含む組成物（抽出蒸留用組成物）を抽出蒸留して、前記組成物からHFC-143aが低減された組成物を得る工程である。なお、本開示において、抽出蒸留工程における「低減」とは、抽出蒸留用組成物中の特定化合物（HFC-143a）の含有割合を減少させることを意味する。

[0024] 上記抽出蒸留用組成物は、HFC-143aとHFC-1132 (E) とをこれらの濃度の総和で、好ましくは99.5質量%以上、より好ましくは99.7質量%以上、より一層好ましくは99.8質量%以上、更に好ましくは99.9質量%以上含有する。上記抽出蒸留用組成物としては、例えばHFC-1132 (E) の製造過程において、必要に応じて事前の分離工程（任意の蒸留工程など）を経て分離容易な副生成物を除去後、HFC-143aとHFC-1132 (E) とを好ましくは上記濃度の総和で含有する組成物（特に共沸組成物又は共沸様組成物）を適用することができる。

[0025] 上記抽出蒸留用組成物は、HFC-1132 (E) 及びHFC-143a

のみからなることが好ましいが、上記抽出蒸留用組成物の調製過程の条件により不可避免的不純物が含有されていることは許容される。

[0026] なお、HFC-143a（標準沸点：-47.2℃）とHFO-1132（E）（標準沸点：-53.0℃）とは共沸又は共沸様を示し、HFC-143aとHFO-1132（E）との共沸組成物又は共沸様組成物は、HFC-143a及びHFO-1132（E）のいずれの沸点よりも低い温度（0.1013MPaにおいて共沸組成はHFC-143a=0.94、温度-53.1℃）の沸点を有する。上記抽出蒸留工程に供給される抽出蒸留用組成物の組成は、HFO-1132（E）のモル比率として80%以上99.999%以下が好ましく、90%以上99.999%以下がより好ましい。

[0027] 上記抽出蒸留工程は、上記抽出蒸留用組成物を、アミンを含む溶媒と接触させて抽出蒸留することにより、HFO-1132（E）を含み、実質的にHFC-143aを含まない組成物を得る工程であることが好ましい。

[0028] 本明細書において、実質的にHFC-143aを含まないとは、上記抽出蒸留工程で得られた組成物中のHFC-143aの含有量が、好ましくは1質量%未満、より好ましくは0.5質量%未満、特に好ましくは0.1質量%未満であることを意味する。

[0029] 上記抽出蒸留工程において、抽出溶媒としては、アミンを含む溶媒を使用する。

[0030] 上記アミンは抽出溶媒となる液状アミンであればよいが、一般式： $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$

〔式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって水素又は置換基を有していてもよい炭素数1～3の炭化水素基を示す。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 が全て水素である場合を除く。〕

で表されるであることが好ましい。本開示におけるアミンを含む溶媒は、アミン（単独又はアミン混合物）のみからなることが好ましいが、抽出蒸留工程に影響しない範囲で不可避免的不純物が含有されていることは許容される。

以下、「アミンを含む溶媒」は実質的にアミンを意味し、単に「抽出溶媒」ともいう。

[0031] また、上記アミンは、 $-10\sim 160^{\circ}\text{C}$ の標準沸点を有することが好ましい。

[0032] 上記アミンとしては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、モノ-イソプロピルアミン、及びジ-イソプロピルアミンからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらのアミンのC a s N o . 及び標準沸点を下記表1に示す。

[0033] [表1]

物質名	C a s N o .	標準沸点 ($^{\circ}\text{C}$)
モノメチルアミン	74-89-5	-6
ジメチルアミン	124-40-3	7.0
トリメチルアミン	75-50-3	2.9
モノエチルアミン	75-04-7	38
ジエチルアミン	109-89-7	56
トリエチルアミン	121-44-8	90
モノ- <i>n</i> -プロピルアミン	107-10-8	48
ジ- <i>n</i> -プロピルアミン	142-84-7	110
トリ- <i>n</i> -プロピルアミン	102-69-2	156
モノ-イソプロピルアミン	75-31-0	32
ジ-イソプロピルアミン	108-18-9	84

[0034] これらのアミンは、単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0035] 上記抽出蒸留工程における標準沸点の温度範囲に関しては、抽出溶媒と抽出蒸留工程における分離対象となる化合物が、単蒸留、ストリッピング等で分離できる程度の温度差、通常 20°C 以上の温度差があればよいが、標準沸点が高すぎると抽出溶媒自体が分解されるおそれがある。それ故、抽出溶媒の標準沸点は、抽出蒸留を効率良く行う観点から、好ましくは $30\sim 135^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $35\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ である。

[0036] 上記抽出蒸留工程における抽出溶媒の使用量は、抽出蒸留塔に供給される

抽出蒸留用組成物に対して 1 倍モル当量以上 30 倍モル当量以下であることが好ましく、5 倍モル当量以上 25 倍モル当量以下であることがより好ましい。

[0037] 上記抽出蒸留工程における抽出蒸留用組成物中の HFC-143a の濃度は、好ましくは 15 モル%以下、より好ましくは 10 モル%以下である。上記抽出蒸留工程における抽出蒸留用組成物中の HFC-143a の濃度の下限値は、好ましくは 0.001 モル%以上、より好ましくは 0.01 モル%以上、さらに好ましくは 0.1 モル%以上である。

[0038] 上記抽出蒸留工程で使用する抽出蒸留塔の理論段数は、好ましくは 10 段以上、より好ましくは 20 段以上である。また、上記抽出蒸留工程で使用する抽出蒸留塔の理論段数は、経済的な観点から、好ましくは 60 段以下、より好ましくは 50 段以下である。

[0039] 上記抽出蒸留工程において、抽出蒸留塔の上段に抽出溶媒を供給することが好ましい。また、上記抽出蒸留工程で使用する抽出溶媒は、後記する抽出溶媒回収工程で回収し、再循環させた抽出溶媒であることが好ましい。

[0040] 上記抽出蒸留工程において、抽出蒸留を行う圧力（第 1 の蒸留塔の圧力）は 0.05～5 MPa G（ゲージ圧）が好ましい。圧力の下限値は、好ましくは 0.05 MPa G、より好ましくは 0.1 MPa G、更に好ましくは 0.25 MPa G、特に好ましくは 0.5 MPa G である。圧力の上限値は、好ましくは 5 MPa G、より好ましくは 4 MPa G、更に好ましくは 3 MPa G、特に好ましくは 2 MPa G である。

[0041] 上記抽出蒸留工程は、不連続操作又は連続操作で行うことができ、工業的な観点から、連続操作での実施が好ましい。更に、抽出蒸留を繰り返すことにより、留出成分を高純度化することができる。

[0042] 上記抽出蒸留工程において、上記抽出蒸留用組成物から HFC-143a を留出させる場合、抽出溶媒を加えた際に、HFC-143a の HFO-1132（E）に対する相対揮発度（比揮発度）が 1.1 以上、好ましくは 1.2 以上になるような抽出溶媒を用いることが好ましい。これにより、HFC

－ 1 4 3 a の気相モル分率が増加することで気相に H F C － 1 4 3 a が増加し、抽出蒸留塔の塔頂から H F C － 1 4 3 a を分離可能となり、抽出蒸留塔の塔底からは抽出溶媒と H F O － 1 1 3 2 （E）とが得られる。

[0043] （抽出溶媒回収工程）

本開示の製造方法は、上記抽出蒸留工程で使用した抽出溶媒を回収し、回収した抽出溶媒を上記抽出蒸留工程に再循環させる抽出溶媒回収工程を有することが好ましい。

[0044] 上記抽出溶媒回収工程は、上記抽出蒸留工程で得られた組成物を蒸留して、H F O － 1 1 3 2 （E）を主成分として含む組成物と、抽出溶媒を主成分として含む組成物とに分離する蒸留工程（以下、「蒸留工程」ともいう。）を含み、抽出溶媒を主成分として含む組成物から抽出溶媒を回収し、抽出蒸留工程に再循環させることにより実施できる。

[0045] 上記蒸留工程で使用する溶媒回収塔（第2の蒸留塔）の理論段数は、好ましくは5段以上、より好ましくは10段以上である。また、溶媒回収塔の理論段数は、経済的な観点から、好ましくは40段以下、より好ましくは30段以下である。

[0046] 上記蒸留工程において、蒸留を行う圧力は0.05～3 MP a G（ゲージ圧）が好ましい。圧力の下限值は、好ましくは0.05 MP a G、より好ましくは0.1 MP a Gである。圧力の上限值は、好ましくは3 MP a G、より好ましくは2.5 MP a Gである。

[0047] 上記蒸留工程により、溶媒回収塔の塔頂から H F O － 1 1 3 2 （E）を主成分として含む組成物を分離可能となり、溶媒回収塔の塔底からは抽出溶媒を主成分として含む組成物が得られる。

[0048] 上記抽出溶媒回収工程は、上記蒸留工程で塔底から得られた抽出溶媒を主成分として含む組成物から抽出溶媒を回収し、抽出蒸留工程に再循環させることにより実施することができる。なお、塔底から回収した抽出溶媒は、抽出蒸留工程に再循環させる前に、必要に応じて不純物を除去するために更に精留などの任意の分離工程に供することもできる。

[0049] 上記蒸留工程は、不連続操作又は連続操作で行うことができ、工業的な観点から、連続操作での実施が好ましい。

[0050] 本開示の製造方法は、抽出蒸留工程、及び抽出溶媒回収工程を含むことが好ましく、抽出蒸留用組成物の純度を高めるための任意の事前の蒸留工程、抽出蒸留工程、及び抽出溶媒回収工程からなることがより好ましい。

[0051] (HFO-1132(E)とHFC-143aとアミンとを含む組成物)

本開示は、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン(HFO-1132(E))と、1, 1, 1-トリフルオロエタン(HFC-143a)と、アミンとを含む組成物(以下「冷媒1」ともいう)を包含する。なお、アミンの種類は、前記抽出溶媒の項目で説明した内容と同じである。

[0052] 冷媒1は、HFO-1132(E)と、HFC-143aと、アミンとを含有する組成物であって、該三成分の総濃度が前記組成物全体に対して99.5質量%以上であり、且つ前記HFC-143aの含有量が前記組成物全体に対して0質量%超過0.4質量%以下であり、前記アミンの含有量が前記組成物全体に対して0質量%超過0.1質量%以下である。なお、0質量%超過の記載は、0.01質量%以上と表記することもできる。

[0053] 冷媒1における該三成分の総濃度は、前記組成物全体に対して99.7質量%以上であれば好ましく、99.8質量%以上であればより好ましく、99.9質量%以上であれば更に好ましい。

[0054] 冷媒1は、HFO-1132(E)、HFC-143a及びアミンのみからなることが特に好ましいが、不可避免の不純物が含有されることは許容される。

[0055] 冷媒1の用途は限定的ではないが、例えば空調用冷媒、熱移動媒体、カーエアコン用冷媒等の用途に適用することができる。

[0056] (精製されたHFO-1132(E)を含有する組成物)

本開示は、精製されたHFO-1132(E)を含有する組成物として、HFO-1132(E)と、アミンとを含有する組成物(以下、「組成物1」ともいう)を包含する。なお、アミンの種類は、前記抽出溶媒の項目で説

明した内容と同じである。

[0057] 組成物 1 は、H F O - 1 1 3 2 (E) と、アミンとを含有する組成物であって、該二成分の総濃度が前記組成物全体に対して 9 9 . 5 質量%以上であり、且つ前記アミンの含有量が前記組成物全体に対して 0 質量%超過 0 . 1 質量%以下である。なお、組成物 1 は、本開示の製造方法において最終的に得られた精製された H F O - 1 1 3 2 (E) を含有する組成物のうち、抽出溶媒（アミン）が微量残存している組成物である。なお、0 質量%超過の記載は、0 . 0 1 質量%以上と表記することもできる。

[0058] 組成物 1 における該二成分の総濃度は、前記組成物 1 に対して 9 9 . 7 質量%以上であれば好ましく、9 9 . 8 質量%以上であればより好ましく、9 9 . 9 質量%以上であれば更に好ましい。

[0059] 組成物 1 は、H F O - 1 1 3 2 (E) 、及びアミンのみからなることが特に好ましいが、不可避免的不純物が含有されることは許容される。

[0060] 組成物 1 の用途は限定的ではないが、例えば冷媒使用時における漏洩検知剤、安定化剤、トレーサー等の用途に適用することができる。

実施例

[0061] 以下に実施例を記載し、本開示を具体的に説明する。但し、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0062] 実施例において、H F O - 1 1 3 2 (E) 等の各成分の濃度は下記の測定装置及び測定条件により測定した。

[0063] 測定装置：ガスクロマトグラフィー（F I D 検出器を使用）

各成分の濃度の計算方法：

・ H F O - 1 1 3 2 (E) の濃度 = H F O - 1 1 3 2 (E) のモル数 / (H F O - 1 1 3 2 (E) のモル数 + H F C - 1 4 3 a のモル数)

・ H F C - 1 4 3 a の濃度 = H F C - 1 4 3 a のモル数 / (H F O - 1 1 3 2 (E) のモル数 + H F C - 1 4 3 a のモル数)

[0064] 実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 6

H F O - 1 1 3 2 (E) を 8 0 m o l % と、H F C - 1 4 3 a を 2 0 m o

1%とを含む組成物に対して、各溶媒を前記組成物に対して5倍m o l追加し、15℃におけるH F C - 1 4 3 aのH F O - 1 1 3 2 (E)に対する比揮発度 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$ を測定した。

[0065] 実施例1では溶媒としてモノメチルアミンを使用し、比揮発度 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$ は1.7であった。実施例2では溶媒としてモノエチルアミンを使用し、比揮発度 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$ は1.8であった。実施例3では溶媒としてモノ-n-プロピルアミンを使用し、比揮発度 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$ は1.6であった。実施例4では溶媒としてモノイソプロピルアミンを使用し、比揮発度 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$ は1.7であった。比較例1では溶媒としてメタノールを使用し、比揮発度 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$ は1.1であった。比較例2では溶媒としてジエチルエーテルを使用し、比揮発度 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$ は1.2であった。比較例3では溶媒としてn-ヘキサンを使用し、比揮発度 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$ は1.1であった。比較例4では溶媒としてメチルイソブチルケトン(M I B K)を使用し、比揮発度 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$ は1.2であった。比較例5では溶媒としてアセトニトリルを使用し、比揮発度 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$ は1.1であった。比較例6では溶媒として酢酸エチルを使用し、比揮発度 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$ は1.2であった。

[0066] 以下にその結果をまとめて示す。

[0067] [表2]

	溶媒	比揮発度 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$
実施例1	モノメチルアミン	1.7
実施例2	モノエチルアミン	1.8
実施例3	モノ-n-プロピルアミン	1.6
実施例4	モノイソプロピルアミン	1.7
比較例1	メタノール	1.1
比較例2	ジエチルエーテル	1.2
比較例3	n-ヘキサン	1.1
比較例4	メチルイソブチルケトン(M I B K)	1.2
比較例5	アセトニトリル	1.1
比較例6	酢酸エチル	1.2

[0068] 以上の結果から、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノ-n-プロピルアミン、モノイソプロピルアミン等のアミンが抽出溶媒として効果的であることが分かった。

[0069] 実施例 5

図 1 に示すフロー図に従い、HFO-1132 (E) と HFC-143a とを含む抽出蒸留用組成物を原料とし、抽出溶媒としてモノイソプロピルアミンを使用し、抽出蒸留工程と抽出溶媒回収工程とからなるプロセスにより、精製された HFO-1132 (E) を製造した。

[0070] (抽出蒸留工程)

抽出蒸留用組成物を、50 段の理論段数を持つ抽出蒸留塔の塔頂から 15 段目より、 9.8 mol/hr の流量で抽出蒸留塔に供給した。抽出溶媒 (モノイソプロピルアミン) は抽出蒸留塔の 4 段目から 206 mol/hr の流量で供給した。抽出蒸留塔の運転圧力は 0.45 MPa G 、塔頂温度は -12°C であった。

[0071] (抽出溶媒回収工程)

抽出蒸留工程において塔底より抜き出した缶出液を、30 段の理論段数を持つ抽出溶媒回収塔 (以下、「溶媒回収塔」と称する) の塔頂から 15 段目よりフィードし、塔頂より HFO-1132 (E) の製品を 99.99% の純度で回収した。溶媒回収塔の運転圧力は 0.6 MPa G 、塔頂温度は -5°C であった。

[0072] なお、回収塔の塔底より抜き出したモノイソプロピルアミンを含む缶出液 (モノイソプロピルアミンの流量: 206 mol/hr) は、抽出蒸留工程に再循環して使用した。

[0073] 図 1 のプロセスによる実施例 5 の物質収支は、F1 では HFO-1132 (E) が 9.4 mol/hr 、HFC-143a が 0.4 mol/hr 、モノイソプロピルアミンが 0 mol/hr であった。F2 では HFO-1132 (E) が 9.5 mol/hr 、HFC-143a が $6 \times 10^{-5} \text{ mol/hr}$ 、モノイソプロピルアミンが 206.0 mol/hr であった。F3 では HFO-1132 (E) が $2 \times 10^{-5} \text{ mol/hr}$ 、HFC-143a が 0.4 mol/hr 、モノイソプロピルアミンが $2 \times 10^{-6} \text{ mol/hr}$ であった。F4 では HFO-1132 (E) が 0.1 mol/hr 、HF

C-143aが $6 \times 10^{-5} \text{ mol/hr}$ 、モノイソプロピルアミンが206.0 mol/hr であった。F5ではHFO-1132(E)が9.4 mol/hr 、HFC-143aが $6 \times 10^{-5} \text{ mol/hr}$ 、モノイソプロピルアミンが $2 \times 10^{-10} \text{ mol/hr}$ であった。下記表3に実施例5の物質収支をまとめて示す。

[0074] [表3]

	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5
HFO-1132(E)	9.4	9.5	2×10^{-5}	0.1	9.4
HFC-143a	0.4	6×10^{-5}	0.4	6×10^{-5}	6×10^{-5}
モノイソプロ ピルアミン	0	206.0	2×10^{-6}	206.0	2×10^{-10}
単位：mol/hr					

[0075] 実施例1～4に示したアミンを含む溶媒は、いずれもHFC-143aのHFO-1132(E)に対する比揮発度 $\alpha_{143a \rightarrow 1132(E)}$ が1.6～1.8と、各比較例(1.2以下)に比べて十分大きく、気相中のHFC-143a濃度で見ると50%以上高くなり、顕著に分離効率が向上することを示している。よって、HFC-143aとHFO-1132(E)の分離においては抽出蒸留にアミンを含む溶媒を用いる本願発明のプロセスが非常に有効である。

符号の説明

- [0076] 1. 抽出蒸留塔
2. 溶媒回収塔

請求の範囲

- [請求項1] 1, 1, 1-トリフルオロエタン (HFC-143a) と、トランス-1, 2-ジフルオロエチレン (HFO-1132 (E)) とを含む組成物をアミンを含む溶媒と接触させ、前記組成物から前記HFC-143aが低減された組成物を得る抽出蒸留工程を含む、精製されたHFO-1132 (E) の製造方法。
- [請求項2] 前記抽出蒸留工程で得られた組成物を蒸留して、前記HFO-1132 (E) を主成分として含む組成物と、前記アミンを含む溶媒を主成分として含む組成物とに分離する蒸留工程を更に含む、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記抽出蒸留工程を行う第1の蒸留塔を使用した前記抽出蒸留工程を0.05～5 MPaG (ゲージ圧) の圧力下で行う、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記蒸留工程を行う第2の蒸留塔を使用した前記蒸留工程を0.05～3 MPaG (ゲージ圧) の圧力下で行う、請求項2に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記抽出蒸留工程で使用した前記アミンを含む溶媒を回収し、回収した前記アミンを含む溶媒を前記抽出蒸留工程に再循環させる溶媒回収工程を更に含む、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記アミンは、一般式： $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$
〔式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって水素又は置換基を有していてもよい炭素数1～3の炭化水素基を示す。但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 が全て水素である場合を除く。〕
で表される、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記アミンが、 $-10\sim 160^\circ\text{C}$ の標準沸点を有する、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記アミンが、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ

ー n －プロピルアミン、ジ－ n －プロピルアミン、トリ－ n －プロピルアミン、モノ－イソプロピルアミン、及びジ－イソプロピルアミンからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項9]

前記抽出蒸留工程で得られた組成物を蒸留して、前記HFO－1132(E)を主成分として含む組成物と、前記アミンを含む溶媒を主成分として含む組成物とに分離する蒸留工程を更に含み、

前記抽出蒸留工程を行う第1の蒸留塔を使用した前記抽出蒸留工程を0.05～5MPaG(ゲージ圧)の圧力下で行い、

前記蒸留工程を行う第2の蒸留塔を使用した前記蒸留工程を0.05～3MPaG(ゲージ圧)の圧力下で行い、

前記抽出蒸留工程で使用した前記アミンを含む溶媒を回収し、回収した前記アミンを含む溶媒を前記抽出蒸留工程に再循環させる溶媒回収工程を更に含み、

前記アミンが、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ－ n －プロピルアミン、ジ－ n －プロピルアミン、トリ－ n －プロピルアミン、モノ－イソプロピルアミン、及びジ－イソプロピルアミンからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項10]

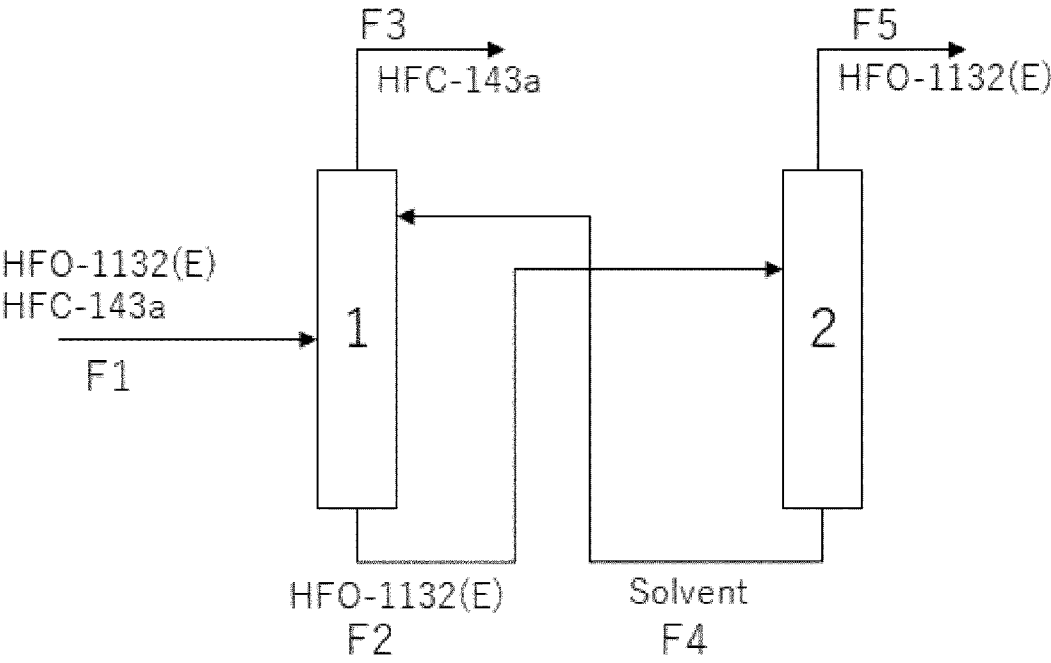
トランス－1,2－ジフルオロエチレン(HFO－1132(E))と、1,1,1－トリフルオロエタン(HFC－143a)と、アミンとを含有する組成物であって、該三成分の総濃度が前記組成物全体に対して99.5質量%以上であり、且つ前記HFC143aの含有量が前記組成物全体に対して0質量%超過0.4質量%以下であり、前記アミンの含有量が前記組成物全体に対して0質量%超過0.1質量%以下である組成物。

[請求項11]

トランス－1,2－ジフルオロエチレン(HFO－1132(E))

）と、アミンとを含有する組成物であって、該二成分の総濃度が前記組成物全体に対して 99.5 質量%以上であり、且つ前記アミンの含有量が前記組成物全体に対して 0 質量%超過 0.1 質量%以下である組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C 17/383 (2006.01)i; C07C 17/395 (2006.01)i; C07C 19/08 (2006.01)i; C07C 21/18 (2006.01)i FI: C07C17/383; C07C17/395; C07C21/18; C07C19/08 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) C07C17/383; C07C17/395; C07C19/08; C07C21/18 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-111742 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 27 July 2020 (2020-07-27) claims, paragraphs [0023]-[0025], [0031], tables 1-2	9-11
A		1-8
A	WO 2016/080283 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 26 May 2016 (2016-05-26) entire text, all drawings	1-11
A	WO 2015/072305 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 21 May 2015 (2015-05-21) entire text, all drawings	1-11
A	WO 2021/261189 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 30 December 2021 (2021-12-30) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2020-128531 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 27 August 2020 (2020-08-27) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2016-130236 A (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 21 July 2016 (2016-07-21) entire text, all drawings	1-11
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent 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 “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 March 2024		Date of mailing of the international search report 16 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/001869

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2020-111742	A	27 July 2020	US	2021/0332279	A1	
				claims, paragraphs [0031]-[0052], table 1-2			
				JP	2021-88577	A	
				WO	2020/145375	A1	
				EP	3910041	A1	
				CN	113348222	A	
WO	2016/080283	A1	26 May 2016	US	2017/0320798	A1	
				entire text, all drawings			
				EP	3222607	A1	
WO	2015/072305	A1	21 May 2015	(Family: none)			
WO	2021/261189	A1	30 December 2021	JP	2022-1561	A	
				JP	2022-118110	A	
				US	2023/0150902	A1	
				entire text, all drawings			
				EP	4169897	A1	
				CN	115867526	A	
JP	2020-128531	A	27 August 2020	US	2021/0363396	A1	
				entire text, all drawings			
				WO	2020/162617	A1	
				EP	3922921	A1	
				CN	113423999	A	
				KR	10-2021-0116670	A	
JP	2016-130236	A	21 July 2016	CN	105753634	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C07C 17/383(2006.01)i; C07C 17/395(2006.01)i; C07C 19/08(2006.01)i; C07C 21/18(2006.01)i
FI: C07C17/383; C07C17/395; C07C21/18; C07C19/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
C07C17/383; C07C17/395; C07C19/08; C07C21/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2020-111742 A（ダイキン工業株式会社）27.07.2020（2020 - 07 - 27） 請求項，段落0023-0025,0031，表1-2	9-11
A		1-8
A	WO 2016/080283 A1（ダイキン工業株式会社）26.05.2016（2016 - 05 - 26） 全文、全図	1-11
A	WO 2015/072305 A1（旭硝子株式会社）21.05.2015（2015 - 05 - 21） 全文、全図	1-11
A	WO 2021/261189 A1（ダイキン工業株式会社）30.12.2021（2021 - 12 - 30） 全文、全図	1-11
A	JP 2020-128531 A（ダイキン工業株式会社）27.08.2020（2020 - 08 - 27） 全文、全図	1-11
A	JP 2016-130236 A（旭硝子株式会社）21.07.2016（2016 - 07 - 21） 全文、全図	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
26. 03. 2024

国際調査報告の発送日
16. 04. 2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

奥谷 暢子 4H 6118

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/001869

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-111742	A	27.07.2020	US	2021/0332279	A1	
				Claims, [0031]-[0052], Table1-2			
				JP	2021-88577	A	
				WO	2020/145375	A1	
				EP	3910041	A1	
				CN	113348222	A	

WO	2016/080283	A1	26.05.2016	US	2017/0320798	A1	
				全文、全図			
				EP	3222607	A1	

WO	2015/072305	A1	21.05.2015	(ファミリーなし)			

WO	2021/261189	A1	30.12.2021	JP	2022-1561	A	
				JP	2022-118110	A	
				US	2023/0150902	A1	
				全文、全図			
				EP	4169897	A1	
				CN	115867526	A	

JP	2020-128531	A	27.08.2020	US	2021/0363396	A1	
				全文、全図			
				WO	2020/162617	A1	
				EP	3922921	A1	
				CN	113423999	A	
				KR	10-2021-0116670	A	

JP	2016-130236	A	21.07.2016	CN	105753634	A	
