



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104245644 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201380021971. 8

*C07C 21/18* (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 04. 19

(30) 优先权数据

2012-103184 2012. 04. 27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 10. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/061678 2013. 04. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/161724 JA 2013. 10. 31

(71) 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 福岛正人 津崎真彰 重松麻纪

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 胡烨

(51) Int. Cl.

*C07C 17/38* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

四氟丙烯的保存方法和四氟丙烯的保存容器

(57) 摘要

本发明提供一种使填充在用于储藏或运输的容器内的四氟丙烯以不发生聚合等反应的方式稳定保存的方法。本发明是在密闭容器内以具有气相和液相的气液状态保存四氟丙烯的方法,其特征在于,将上述气相中的氧浓度(含有比例)设为温度 25°C 下 3 体积 ppm 以上且低于 3000 体积 ppm。

1. 一种四氟丙烯的保存方法,该方法是在密闭容器内以具有气相和液相的气液状态保存四氟丙烯的方法,

其特征在于,将所述气相中的氧浓度设为温度 25°C 下 3 体积 ppm 以上且低于 3000 体积 ppm。

2. 如权利要求 1 所述的四氟丙烯的保存方法,其特征在于,将所述气相中的氧浓度设为温度 25°C 下 5 体积 ppm 以上且低于 1000 体积 ppm。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的四氟丙烯的保存方法,其特征在于,所述四氟丙烯为 2,3,3,3- 四氟丙烯。

4. 一种四氟丙烯的保存容器,该容器是填充、密闭了具有气相和液相的气液状态的四氟丙烯的保存容器,

其特征在于,所述气相中的氧浓度为温度 25°C 下 3 体积 ppm 以上且低于 3000 体积 ppm。

5. 如权利要求 4 所述的四氟丙烯的保存容器,其特征在于,所述气相中的氧浓度为温度 25°C 下 5 体积 ppm 以上且低于 1000 体积 ppm。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的四氟丙烯的保存容器,其特征在于,所述四氟丙烯为 2,3,3,3- 四氟丙烯。

## 四氟丙烯的保存方法和四氟丙烯的保存容器

### 技术领域

[0001] 本发明涉及四氟丙烯的保存方法和保存容器,尤其是用于储藏和输送等的稳定保存四氟丙烯的方法以及稳定保存四氟丙烯的容器。

### 背景技术

[0002] 四氟丙烯的异构体之一 2,3,3,3-四氟丙烯(以  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  表示。以下也记作 HF0-1234yf。)作为替代破坏臭氧层的温室效应气体氯氟烃类(CFC)、氢氯氟烃类(HCFC)和氢氟烃类(HFC)的新型制冷剂,近年可期待其使用。

[0003] 这样的 HF0-1234yf 在密闭容器中于常温以下的温度进行加压填充、或者于冷却下进行加压液化填充来进行储藏或运输。填充于这样的密闭容器的 HF0-1234yf 呈现为具有气相和液相的气液状态。于是,为了维持作为制冷剂的品质或防止在容器内杂质(固体)的附着等,要求气液状态的 HF0-1234yf 以不发生聚合等反应的方式稳定地保持。

[0004] 已知氟代烯烃在存在氧时因氧成为自由基源而发生聚合反应。氟代烯烃中四氟乙烯也会在 1~几十 ppm 的微量氧的存在下聚合,根据情况进行爆发性的聚合反应。例如在专利文献 1 中,记载了四氟乙烯在 1.4ppm 的氧浓度下进行聚合而生成聚四氟乙烯。为此,在保存氟代烯烃时进行将氧排除至极限的操作是重要的。

[0005] 但是,由于为了将氧排除至极限,需要在制造工序中另外设置将氧去除至极限的工序等措施,则成本也随之增加。此外,有时由于进行将氧去除至极限的工序等而收率也变低,增加了制造成本。

[0006] 对于 HF0-1234yf 等四氟丙烯在氧存在下对于自聚合反应的稳定程度如何,尚未明确的方面很多。为了保持作为制冷剂的品质,廉价、安全且稳定地进行储藏和运输,要求一种 HF0-1234yf 等四氟丙烯以不发生聚合反应的方式保存的方法。

[0007] 迄今为止,对于氢氟丙烯的稳定化,提出了数个方案。专利文献 2 中,提出了为了在空气的共存下也维持氢氟丙烯的稳定状态(不形成酸的状态),添加烷基儿茶酚类或烷氧基酚类这样的稳定剂的方法。此外,专利文献 3 中,示出了在氢氟丙烯中作为稳定剂添加碳数 1~4 的脂肪族醇的稳定化方法。

[0008] 然而,专利文献 2 和专利文献 3 的方法都将冷冻机油的存在作为前提,是通过稳定制冷剂组合物来稳定冷却系统整体的方法,由于制冷剂的稳定条件与用于储藏或运输的容器内不同,该方法难以适用于容器内的制冷剂的保存。此外,在添加稳定剂的方法中,在作为制冷剂使用之前需要去除稳定剂,不仅工序负担大,有时以蒸馏等物理的纯化法不能完全去除稳定剂,品质管理上不佳。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1:日本专利特开 2008-308480

[0012] 专利文献 2:W02010/098451

[0013] 专利文献 3:W02010/098447

## 发明内容

[0014] 发明所要解决的技术问题

[0015] 本发明是应对上述课题的发明,其目的在于提供使填充在用于储藏或运输的容器内的四氟丙烯以不发生聚合等反应的方式廉价且稳定地进行保存的方法,以及稳定保存四氟丙烯的容器。

[0016] 解决技术问题所采用的技术方案

[0017] 本发明的四氟丙烯的保存方法是在密闭容器内以具有气相和液相的气液状态保存四氟丙烯的方法,其中,将上述气相中的氧浓度设为温度 25℃ 下 3 体积 ppm 以上且低于 3000 体积 ppm。

[0018] 本发明的四氟丙烯的保存方法中,上述气相中的氧浓度优选为温度 25℃ 下 5 体积 ppm 以上且低于 1000 体积 ppm。此外,上述四氟丙烯优选 HF0-1234yf。

[0019] 本发明的四氟丙烯的保存容器是填充、密闭了具有气相和液相的气液状态的四氟丙烯的保存容器,其中,所述气相中的氧浓度为温度 25℃ 下 3 体积 ppm 以上且低于 3000 体积 ppm。

[0020] 本发明的四氟丙烯的保存容器中,上述气相中的氧浓度优选为温度 25℃ 下 5 体积 ppm 以上且低于 1000 体积 ppm。此外,上述四氟丙烯优选 HF0-1234yf。

[0021] 发明的效果

[0022] 通过采用本发明的四氟丙烯的保存方法和四氟丙烯的保存容器,由于抑制了四氟丙烯的聚合反应等,因此可将四氟丙烯维持在高纯度和高品质。此外,由于在容器内不生产固体状的聚合产物,因此不会有供给阀等堵塞或混入到制冷剂装置之虞。进一步,通过采用本发明的四氟丙烯的保存方法和四氟丙烯的保存容器,可以以低成本进行保存。

## 具体实施方式

[0023] 下面,对本发明的实施方式进行说明。

[0024] 本发明的实施方式 1 是将在压力下具有气相和液相的气液状态的四氟丙烯保存在密闭的容器内的方法,其中,将在气相中的氧浓度保持为温度 25℃ 下 3 体积 ppm 以上且低于 3000 体积 ppm。另外,由于在密闭容器内四氟丙烯以气液状态被保持,因此在气相中,四氟丙烯显示出饱和蒸气压。上述氧浓度可视为显示四氟丙烯的气相中含有多少氧的含有比例。

[0025] 本发明的实施方式 2 的四氟丙烯的保存容器是在密闭了的容器内填充气液状态的四氟丙烯的容器,是气相中的氧浓度保持为温度 25℃ 下 3 体积 ppm 以上且低于 3000 体积 ppm 的四氟丙烯填充容器。

[0026] 在这样的本发明实施方式 1 和 2 中,作为四氟丙烯,可例举反 -1, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (E-HF0-1234ze)、顺 -1, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (Z-HF0-1234ze)、反 -1, 2, 3, 3- 四氟丙烯 (E-HF0-1234ye)、顺 -1, 2, 3, 3- 四氟丙烯 (Z-HF0-1234ye)、1, 1, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234zc)、1, 1, 2, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yc)、2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf) 等。特别优选作为新型制冷剂近年备受瞩目的 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf)。

[0027] 作为四氟丙烯的保存容器,是可以在内部压力下封入气液混合物的密闭容器即

可,无需限于特别的构造或构成材料,可具有范围广泛的形态和功能。例如,可例举作为固定好的保存容器的储藏罐、运输中所使用的填充储气罐(日文:ボンベ)、2次填充储气罐(便利罐(日文:サービス缶))等耐压容器等。此外,作为保存容器的构成材料,例如可使用碳素钢、锰钢、铬钼钢、其它低合金钢、不锈钢、铝合金等。

[0028] 气相中的氧浓度为温度 25℃下 3 体积 ppm 以上且低于 3000 体积 ppm。如果气相中的氧浓度低于 3000 体积 ppm,则可充分防止液相和气相的四氟丙烯的聚合等反应。此外,发明人对四氟丙烯的氧浓度与聚合的进行之间的关系进行了认真研究,结果发现四氟丙烯在气相中的氧浓度为 0 ~ 3 体积 ppm 时不进行四氟丙烯的聚合。基于该发现,通过将气相中的氧浓度设为 3 体积 ppm 以上,可无需将氧浓度排除至接近 0 体积 ppm 的极限,由此可抑制制造成本等。气相中的更优选氧浓度为温度 25℃下 5 体积 ppm 以上且低于 1000 体积 ppm,最优选 6 体积 ppm 以上且 500 体积 ppm 以下。

[0029] 气相中的氧浓度可以通过以下方式实施:对四氟丙烯进行加压而生成液体,将该液体注入预先对空气进行真空脱气、使氧浓度减至温度 25℃下低于 3000 体积 ppm 的密闭容器中。四氟丙烯的液体注入容器时,容器内的空间迅速由来自液体的蒸气所饱和。于是,这样由四氟丙烯的饱和蒸气而充满的气相中的氧浓度变为 3 体积 ppm 以上且低于 3000 体积 ppm(温度 25℃)。

[0030] 另外,对密闭容器进行真空脱气时,氮等非凝缩性气体也与氧一起被去除,非凝缩性气体的含量总计设为温度 25.0℃下不超过 1.5 体积% (15000 体积 ppm) 的量。

[0031] 通过采用本发明的四氟丙烯的保存方法,由于以气液状态填充在密闭容器内的四氟丙烯不发生聚合等反应,因此可维持四氟丙烯的纯度和作为制冷剂等的高品质。此外,由于在密闭容器内不生成例如固体状的聚合产物,因此没有发生阀门等堵塞或杂质混入制冷剂系统之虞。此外,可以以低成本保存四氟丙烯。

[0032] 本发明的保存方法的评价例如通过以下方式进行:在密闭容器内与规定量的氧一起封入气液状态的四氟丙烯,将整体加热至规定温度,在恒温状态保持规定时间之后,鉴定四氟丙烯的液相中的反应产物并加以分析。该评价相当于施加热负荷的加速试验。加热温度可设定在恒温槽的设定温度范围即 -70 ~ 300℃的范围内。此外,加热处理时间可任意设定。反应产物的鉴定、分析例如可通过后述的实施例所记载的方法来实现。

[0033] 实施例

[0034] 以下通过实施例对本发明进行详细说明,但本发明不受以下实施例所限。例 1 ~ 6 是实施例,例 7 ~ 10 是比较例。

[0035] [例 1 ~ 10]

[0036] 在内容积 200cc 的 SUS316 制耐压容器(最高使用温度 300℃,最高使用压力 20MPa)内,插入经预先称重的 Pyrex(注册商标)制的内插管,密闭耐压容器后,进行容器内的真空排气。另外,内插管是为了确认在耐压试验容器内有无聚合物的生成而插入的。

[0037] 接着,在上述耐压容器内封入规定量的氧后,填充液化了的纯度 99.5% 以上的四氟丙烯 100g,使气相的氧浓度在 25℃下为如表 1 所示的值。另外,作为四氟丙烯,使用 HF0-1234yf。

[0038] 接着,将这样的与规定浓度的氧一起封入了 HF0-1234yf 的耐压容器设置于热风循环型恒温槽内,以 60℃的恒温状态放置 20 天。

[0039] 经过 20 天后,从恒温槽取出耐压容器,排出 HF0-1234yf。然后,在用肉眼观察是否在内插管内有固体物质生成的同时,将内插管在试验前后的重量变化作为固体物的生成量进行调查。结果示于表 1。在表 1 中,◎表示“没有固体物质”,○表示“认为有少许固体物质生成但在实际使用上没有问题”,×表示“有固体物质”。

[0040] 接着,在用肉眼观察了固体物质的例 7 ~ 10 中,采集内插管内的固体物质,溶解于氘代丙酮中,并测定  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  和  $^{19}\text{F-NMR}$  的各光谱图。根据测定的 NMR 谱的峰的归属来鉴定固体物质时,认为是四氟丙烯的均聚物。这推测是由 HF0-1234yf 的聚合而生成的。

[0041] [表 1]

[0042]

	气相的氧浓度 (体积ppm)	有无固体生成物	固体物的生成量 (mg)
例 1	6	◎	< 3
例 2	100	◎	< 3
例 3	200	◎	< 3
例 4	500	◎	< 3
例 5	1000	○	20
例 6	2000	○	100
例 7	5000	×	700
例 8	7000	×	1300
例 9	10000	×	2000
例 10	20000	×	4300

[0043] 由表 1 可知,例 1 ~ 6 中,没有观察到液相中存在作为实际使用上成为问题的固体生成物的四氟丙烯均聚物,尤其在例 1 ~ 4 中,没有观察到上述固体生成物,没有发生 HF0-1234yf 的聚合反应。与此相对,例 7 ~ 10 中发现了四氟丙烯的均聚物的生成。由此可知,本发明的方法作为长期内不发生聚合反应的稳定的保存方法是有效的。

[0044] 产业上利用的可能性

[0045] 通过采用本发明的保存方法和保存容器,则由于四氟丙烯不发生聚合等反应,因此可在维持四氟丙烯的高品质的同时用于储藏和运输等。

[0046] 在这里引用 2012 年 4 月 27 日提出申请的日本专利申请 2012-103184 号的说明书、权利要求书和说明书摘要的全部内容作为本发明说明书的揭示。