

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7598043号
(P7598043)

(45)発行日 令和6年12月11日(2024.12.11)

(24)登録日 令和6年12月3日(2024.12.3)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 7 C	17/383 (2006.01)	C 0 7 C	17/383
C 0 7 C	21/18 (2006.01)	C 0 7 C	21/18
C 0 7 C	19/08 (2006.01)	C 0 7 C	19/08

請求項の数 7 (全12頁)

(21)出願番号	特願2023-8172(P2023-8172)	(73)特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社
(22)出願日	令和5年1月23日(2023.1.23)		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
(65)公開番号	特開2024-104109(P2024-104109 A)	(74)代理人	110000796 弁理士法人三枝国際特許事務所
(43)公開日	令和6年8月2日(2024.8.2)	(72)発明者	高橋 一博 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
審査請求日	令和6年1月23日(2024.1.23)	(72)発明者	野口 敦史 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
		(72)発明者	蓮本 雄太

最終頁に続く

(54)【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 (H F O - 1 1 3 2 (E)) の製造方法、及び H F O - 1 1 3 2 (E) を含有する組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

1 , 1 , 1 - トリフルオロエタン (H F C - 1 4 3 a) と、トランス - 1 , 2 - ジフルオロエチレン (H F O - 1 1 3 2 (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 H F C - 1 4 3 a が低減された組成物を得る抽出蒸留工程を含み、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、

精製された H F O - 1 1 3 2 (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 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 . 0 5 ~ 5 M P a G (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 . 0 5 ~ 3 M P a G (ゲージ圧) の圧力下で行う、請求項2に記載の製造方法。

10

20

【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】

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 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% 以下であり、
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、
組成物。

10

【請求項 7】

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% 以下であり、
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、
組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【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。

30

【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。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】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 - 1132 (

50

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。

10

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 ~ 3のいずれかに記載の製造方法。

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： $NR^1R^2R^3$

20

〔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 ~ 160 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 - 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、上記項1 ~ 7のいずれかに記載の製造方法。

30

項9. 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%以下である組成物。

項10. 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。

【発明の効果】

40

【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)

50

を効率よく精製できることを見出した。

【 0 0 1 0 】

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。

【 0 0 1 1 】

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。

【 0 0 1 2 】

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。

【 0 0 1 3 】

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。

【 0 0 1 4 】

本明細書において、標準沸点とは、標準大気圧 1 0 1 3 . 2 5 h P a における沸点を意味する。

【 0 0 1 5 】

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 M P a G 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。

【 0 0 1 6 】

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。

【 0 0 1 7 】

本明細書において、主成分とは、好ましくは 8 5 モル% ~ 9 9 . 9 モル%、より好ましくは 9 0 モル% ~ 9 9 . 9 モル%、更に好ましくは 9 5 モル% ~ 9 9 . 9 モル%、特に好ましくは 9 9 モル% ~ 9 9 . 9 モル% 含まれている成分を意味する。

【 0 0 1 8 】

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。

【 0 0 1 9 】

本明細書において、比揮発度（ ）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、

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

と定義される。

【 0 0 2 0 】

本明細書において成分 A を H F C - 1 4 3 a、成分 B を H F O - 1 1 3 2 (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「H F C - 1 4 3 a の H F O - 1 1 3 2 (E) に対する比揮発度」は、 1 4 3 a 1 1 3 2 (E) と表記する。

【 0 0 2 1 】

本開示は、以下の実施形態を含む。

【 0 0 2 2 】

10

20

30

40

50

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。

10

【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。

20

【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HFC-1132(E)(標準沸点: -53.0)とは共沸又は共沸様を示し、HFC-143aとHFC-1132(E)との共沸組成物又は共沸様組成物は、HFC-143a及びHFC-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、HFC-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。

30

【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、HFC-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。

40

【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。)

50

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、 $-10 \sim 160$ 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Cas No. 及び標準沸点を下記表1に示す。

【0033】

【表1】

物質名	Cas No.	標準沸点 (°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て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30~135、より好ましくは35~120、更に好ましくは40~100、特に好ましくは50~90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】

10

20

30

40

50

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0.05～5MPaG（ゲージ圧）が好ましい。圧力の下限值は、好ましくは0.05MPaG、より好ましくは0.1MPaG、更に好ましくは0.25MPaG、特に好ましくは0.5MPaGである。圧力の上限值は、好ましくは5MPaG、より好ましくは4MPaG、更に好ましくは3MPaG、特に好ましくは2MPaG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-143aの気相モル分率が増加することで気相にHFC-143aが増加し、抽出蒸留塔の塔頂からHFC-143aを分離可能となり、抽出蒸留塔の塔底からは抽出溶媒とHFO-1132（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、HFO-1132（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0.05～3MPaG（ゲージ圧）が好ましい。圧力の下限值は、好ましくは0.05MPaG、より好ましくは0.1MPaGである。圧力の上限值は、好ましくは3MPaG、より好ましくは2.5MPaGである。

【0047】

上記蒸留工程により、溶媒回収塔の塔頂からHFO-1132（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】

10

20

30

40

50

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、不可避的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、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。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HFO-1132(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、0.01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。

【0059】

組成物1は、HFO-1132(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

10

20

30

40

50

限定されるものではない。

【 0 0 6 2 】

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。

【 0 0 6 3 】

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)

10

【 0 0 6 4 】

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 l % 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、1 5 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。

【 0 0 6 5 】

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。

20

【 0 0 6 6 】

以下にその結果をまとめて示す。

30

【 0 0 6 7 】

【 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

40

【 0 0 6 8 】

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。

【 0 0 6 9 】

50

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 MPaG、塔頂温度は -12 であった。

10

【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 MPaG、塔頂温度は -5 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。

20

【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 6×10^{-5} 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 2×10^{-5} mol/hr、HFC - 143a が 0.4 mol/hr、モノ - イソプロピルアミンが 2×10^{-6} mol/hr であった。F4 では HFO - 1132 (E) が 0.1 mol/hr、HFC - 143a が 6×10^{-5} 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 6×10^{-5} mol/hr、モノ - イソプロピルアミンが 2×10^{-10} 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。

30

【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					

40

【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 $_{143a}^{1132(E)}$ 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 濃度でみると 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】

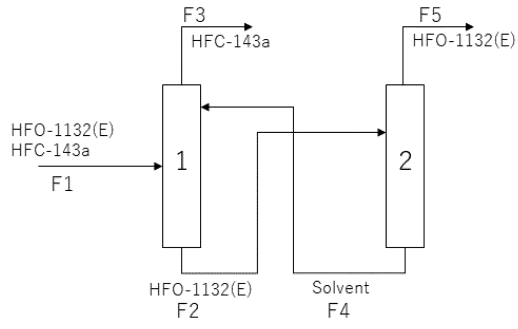
【0076】

50

- 1 . 抽出蒸留塔
- 2 . 溶媒回収塔

【 図面 】

【 図 1 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

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

(72)発明者 田淵 昭一

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

審査官 奥谷 暢子

(56)参考文献

特開2020-111742(JP,A)

国際公開第2016/080283(WO,A1)

国際公開第2015/072305(WO,A1)

国際公開第2021/261189(WO,A1)

特開2020-128531(JP,A)

特開2016-130236(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C07C

CAplus/REGISTRY(STN)