

明 細 書

発明の名称： ハロン精製方法

技術分野

[0001] 本発明はハロンの精製方法に関する。

背景技術

[0002] ハロンは、消火剤、冷媒、合成試薬等として利用される化合物である。ハロンは、飽和炭化水素又は不飽和炭化水素の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されたハロゲン化炭化水素のうち、水素原子を置換するハロゲン原子の一部又は全部が臭素原子であるものを指す。

ハロンには、その合成過程や熱分解により、不純物として臭素分子 (Br_2) が混入している場合があるが、臭素分子は腐食性や毒性を有するため、ハロンから除去することが好ましい。

[0003] ハロンから臭素分子を除去して精製する方法としては、一般的には蒸留法が用いられる。

また、ハロンから臭素分子を除去して精製する別の方法として、ハロンを吸収液に接触させて臭素分子を吸収液に吸収させる液相抽出法がある。特許文献1には有機塩基水溶液を吸収液として用いる技術が提案されており、特許文献2には金属亜硫酸塩及び金属水酸化物の水溶液を吸収液として用いる技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許公開公報 2000年第167342号

特許文献2：日本国特許公報 第2788477号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、蒸留法には蒸留塔等の大掛かりな装置が必要であるため、簡便にハロンを精製することが難しいという問題があった。また、ハロンと

臭素分子は沸点が近い場合があるため、高純度のハロンを得ることが難しい場合があった。

さらに、液相抽出法は処理量やコスト面で優れた方法ではあるものの、特許文献1、2の技術で用いられる吸収液はアルカリ溶液であるため、取り扱いに危険を伴うおそれがあるという問題があった。さらに、アルカリ溶液を吸収液として用いると、臭素分子の除去効率が不十分となるおそれがあるとともに、アルカリ溶液によってハロンが加水分解を受けるおそれがあった。

本発明は、混入している臭素分子を簡便に、安全に、且つ効率的に除去して高純度のハロンを得ることができるハロン精製方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の〔1〕～〔8〕の通りである。

〔1〕 ハロン及び臭素分子を含有する粗製ハロンから前記臭素分子を除去するハロン精製方法であって、

金属ヨウ化物を含有する水溶液からなる吸収液に前記粗製ハロンを接触させて、前記粗製ハロンと前記吸収液を含有する混合液を得る接触工程と、

前記混合液から前記ハロンを分離して、前記臭素分子を吸収した前記吸収液と前記ハロンとを得る分離工程と、

を備えるハロン精製方法。

[0007] 〔2〕 前記金属ヨウ化物が、アルカリ金属ヨウ化物及びアルカリ土類金属ヨウ化物から選ばれる少なくとも1種である〔1〕に記載のハロン精製方法。

〔3〕 前記金属ヨウ化物がヨウ化カリウムである〔1〕に記載のハロン精製方法。

〔4〕 前記接触工程においては気体状の前記粗製ハロンを前記吸収液に接触させ、前記分離工程においては前記混合液から気体状の前記ハロンを気液抽出する〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載のハロン精製方法。

[0008] [5] 前記ハロンの炭素数が1以上3以下である[1]～[4]のいずれか一項に記載のハロン精製方法。

[6] 前記ハロンの炭素数が1又は2である[1]～[4]のいずれか一項に記載のハロン精製方法。

[0009] [7] 前記ハロンがブロモメタン、トリブロモフルオロメタン、ブロモジフルオロメタン、ジブロモジフルオロメタン、ブロモトリフルオロメタン、ブロモエタン、ジブロモトリフルオロエタン、ジブロモテトラフルオロエタン、トリブロモトリフルオロエタン、ブロモフルオロエチレン、ブロモジフルオロエチレン、及びブロモトリフルオロエチレンのうちの少なくとも1種である[1]～[4]のいずれか一項に記載のハロン精製方法。

[8] 前記吸収液がヨウ素酸カリウム又はヨウ素酸ナトリウムをさらに含有する[1]～[7]のいずれか一項に記載のハロン精製方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、ハロンに混入している臭素分子を簡便に、安全に、且つ効率的に除去して、高純度のハロンを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に係るハロン精製方法の一実施形態を説明する精製処理装置の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0013] 本発明の一実施形態に係るハロン精製方法は、ハロン及び臭素分子を含有する粗製ハロンから臭素分子を除去するハロン精製方法であって、金属ヨウ化物を含有する水溶液からなる吸収液に粗製ハロンを接触させて、粗製ハロンと吸収液を含有する混合液を得る接触工程と、混合液からハロンを分離して、臭素分子を吸収した吸収液とハロンとを得る分離工程と、を備える。

[0014] ハロンには臭素分子が不純物として混入している場合があるが、ハロン及び臭素分子を含有する粗製ハロンを本実施形態に係るハロン精製方法によって精製すれば、粗製ハロンに混入している臭素分子を簡便に、安全に、且つ効率的に除去して、高純度の精製ハロンを得ることができる。

[0015] 詳述すると、本実施形態に係るハロン精製方法は、蒸留法を用いないことから、蒸留塔等の大掛かりな装置を必要とせず、簡便に高純度の精製ハロンを得ることができる。また、蒸留法による精製ではなく液相抽出法による精製であるため、臭素分子と沸点が近いハロンであっても高純度の精製ハロンを得ることができる。さらに、吸収液としてアルカリ溶液を必要とせず、金属ヨウ化物を含有する水溶液を吸収液としているので、安全性が高く操作も簡便である。さらに、ハロンがアルカリ溶液と接触することがなく、ハロンが加水分解を受けにくいので、粗製ハロンから臭素分子を効率的に除去して高純度の精製ハロンを得ることができる。

[0016] 本実施形態に係るハロン精製方法について、以下にさらに詳細に説明する。

〔粗製ハロン〕

本実施形態に係るハロン精製方法によって精製可能なハロンの種類は特に限定されるものではないが、分離工程において混合液からハロンを分離する際の分離しやすさを考慮すると、水への溶解度が低く沸点が低いハロンが好ましい。すなわち、炭素数が1以上3以下であるハロンが好ましく、炭素数が1又は2であるハロンがより好ましい。

[0017] 具体的には、ハロンは、ブロモメタン (CH_3Br)、トリブロモフルオロメタン (CBr_3F)、ブロモジフルオロメタン (CHBrF_2)、ジブロモジフルオロメタン (CBr_2F_2)、ブロモトリフルオロメタン (CBrF_3)、ブロモエタン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$)、ジブロモトリフルオロエタン ($\text{C}_2\text{HBr}_2\text{F}_3$)、ジブロモテトラフルオロエタン ($\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$)、トリブロモトリフルオロエタン ($\text{C}_2\text{Br}_3\text{F}_3$)、ブロモフルオロエチレン ($\text{C}_2\text{H}_2\text{BrF}$)、ブロモジフルオロエチレン (C_2HBrF_2)、ブロモトリフルオロエチレン (C_2BrF_3)

、ブロモヘキサフルオロプロパン (C_3HBrF_6)、ブロモヘプタフルオロプロパン (C_3BrF_7)、及びブロモトリフルオロプロペン ($C_3H_2BrF_3$) のうちの少なくとも1種であることがさらに好ましい。

[0018] 本実施形態に係るハロン精製方法に供される粗製ハロンは、気体状でも液体状でも差し支えない。ジブロモジフルオロメタン、ブロモトリフルオロエチレン、ブロモヘキサフルオロプロパン、ブロモヘプタフルオロプロパン、及びブロモトリフルオロプロペン等の沸点の低いハロンは気液分離が適しており、トリブロモフルオロメタン、トリブロモトリフルオロエタン等の沸点の高いハロンは液液分離が適している。

なお、本実施形態に係るハロン精製方法は、1種のハロンを含有する粗製ハロンを精製することも可能であるし、2種以上のハロンを含有する粗製ハロンを精製することも可能である。

[0019] 粗製ハロン中の臭素分子の濃度は特に限定されるものではないが、粗製ハロンからの臭素分子の除去率を高くすることを考慮すると、粗製ハロン中の臭素分子のモル数は、粗製ハロン中のハロンのモル数の1倍以下であることが好ましく、0.8倍以下であることがより好ましく、0.5倍以下であることがさらに好ましい。精製ハロン中の臭素分子の濃度を、臭素分子による腐食性が十分に低い濃度とするためには、精製ハロン中の臭素分子の濃度は0.1体積%以下であることが好ましく、そのためには、粗製ハロンからの臭素分子の除去率は99.90%以上であることが好ましい。

[0020] 粗製ハロンが臭化水素を含有する場合の粗製ハロン中の臭化水素の濃度は特に限定されるものではないが、粗製ハロンからの臭化水素の除去率を高くすることを考慮すると、粗製ハロン中の臭化水素のモル数は、粗製ハロン中のハロンのモル数の1.5倍以下であることが好ましく、1倍以下であることがより好ましく、0.5倍以下であることがさらに好ましい。

[0021] [吸収液]

吸収液は、臭素分子を吸収できる液であり、金属ヨウ化物を含有する水溶液であれば特に限定されるものではないが、安全性の高さ、取扱いの容易さ

、ハロンの加水分解の抑制という観点から、液性がアルカリ性や酸性ではなく中性であることが好ましく、pHは5以上9以下であってよく、6以上8以下であることがより好ましい。よって、吸収液は、還元剤である金属ヨウ化物の水溶液である必要があるが、水に金属ヨウ化物のみを溶解させた水溶液であることが好ましく、金属水酸化物等の塩基性化合物が溶解していないことが好ましい。ただし、吸収液の液性が中性に保たれるならば、吸収液は添加剤等の他の化合物を含有していてもよい。

[0022] 金属ヨウ化物の種類は特に限定されるものではないが、アルカリ金属ヨウ化物及びアルカリ土類金属ヨウ化物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。アルカリ金属ヨウ化物の具体例としてはヨウ化カリウム (K I)、ヨウ化ナトリウム (Na I) が挙げられ、アルカリ土類金属ヨウ化物の具体例としてはヨウ化マグネシウム (Mg I_2)、ヨウ化カルシウム (Ca I_2)、ヨウ化バリウム (Ba I_2) が挙げられる。これらの金属ヨウ化物の中でもヨウ化カリウムが特に好ましい。

[0023] 吸収液に含有される金属ヨウ化物の量は、吸収液に吸収すべき臭素分子の全量を吸収可能な量以上、すなわち、臭素分子との反応に必要な当量の1倍量以上とすることが好ましい。粗製ハロンからの臭素分子の除去率を向上させるためには、上記当量の1.5倍量以上とすることがより好ましく、2倍量以上とすることがさらに好ましく、5倍量以上とすることが特に好ましい。

[0024] また、吸収液中の金属ヨウ化物の濃度は、金属ヨウ化物が溶解可能な濃度であり、且つ、反応により生成した金属臭化物及びヨウ素分子が吸収液に溶解可能な濃度であることが好ましい。ただし、吸収液中の金属ヨウ化物の濃度は、金属ヨウ化物の少なくとも一部が溶解不能な濃度であってもよく、すなわち、吸収液は固体状の金属ヨウ化物が混在するスラリーであってもよい。よって、吸収液中の金属ヨウ化物の濃度は0.1モル/L以上9モル/L以下であることが好ましい。

[0025] 臭素分子が吸収されることによって吸収液中の金属ヨウ化物が消費され、

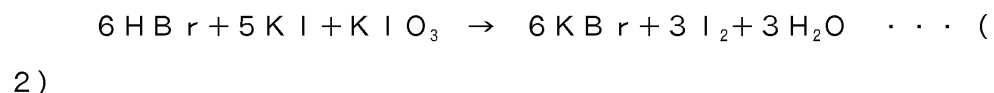
金属ヨウ化物の濃度が低下すると、上記反応により生成したヨウ素分子が吸収液に溶解しにくくなる。その結果、ヨウ素分子が吸収液から析出し、精製処理装置の部材（例えば配管）が閉塞を起こすおそれがある。

[0026] したがって、精製処理期間中の吸収液中の金属ヨウ化物の濃度は、精製処理前の初期の吸収液中の金属ヨウ化物の濃度の40%以上を維持することが好ましく、60%以上を維持することがより好ましい。より具体的には、精製処理期間中においては、吸収液の金属ヨウ化物の濃度を0.5モル/L以上に維持することが好ましく、0.7モル/L以上に維持することがより好ましい。

[0027] 臭素分子以外にも金属ヨウ化物と反応すると思われる物質が粗製ハロンに含有されている場合（例えば、後述する臭化水素（HBr）が粗製ハロンに含有されている場合）には、この臭素分子以外の物質の量も考慮して、吸収液に含有される金属ヨウ化物の量を決定することが好ましい。すなわち、吸収液に含有される金属ヨウ化物の量は、臭素分子との反応に必要な当量と、臭素分子以外の物質との反応に必要な当量との合計の当量の1倍量以上とすることが好ましく、1.5倍量以上とすることがより好ましく、2倍量以上とすることがさらに好ましく、5倍量以上とすることが特に好ましい。

[0028] 吸収液には、所望により任意の添加剤を溶解又は懸濁させて配合しても差し支えない。例えば、粗製ハロンが臭化水素を含有している場合には、ヨウ素酸カリウム（ KIO_3 ）又はヨウ素酸ナトリウム（ NaIO_3 ）を添加剤として吸収液に配合すれば、粗製ハロンから臭素分子とともに臭化水素を除去することができる。

臭化水素は、下記反応式（2）に示す反応により粗製ハロンから除去される。



[0029] 吸収液に含有される添加剤の量は、添加剤が例えばヨウ素酸カリウム、ヨウ素酸ナトリウムの場合であれば、吸収液に吸収すべき臭化水素の全量を吸

収可能な量以上、すなわち、臭化水素との反応に必要な当量の 1 倍量以上とすることが好ましく、粗製ハロンからの臭化水素の除去率を向上させるためには、上記当量の 1.5 倍量以上とすることがより好ましく、3 倍量以上とすることがさらに好ましく、7 倍量以上とすることが特に好ましい。

吸収工程において複数の吸収塔を用いる場合には、吸収液に含有される添加剤の量は、直列に連結された複数の吸収塔のうち最も上流側の吸収塔に収容される吸収液に対して適用することが好ましい。

[0030] 〔接触工程〕

接触工程は、粗製ハロンに吸収液を接触させて、粗製ハロンと吸収液を含有する混合液を得るとともに、粗製ハロン中の臭素分子を吸収液に吸収させる工程である。本実施形態に係るハロン精製方法は、気体状の粗製ハロンを精製することもできるし、液体状の粗製ハロンを精製することもできる。

[0031] 粗製ハロンに吸収液を接触させる方法は特に限定されるものではないが、粗製ハロンが液体状である場合は、粗製ハロンを吸収液に例えば吸収塔内で混合して液中分散させる方法により、粗製ハロンと吸収液を接触させることができる。粗製ハロンが液体状である場合は、粗製ハロンを送液ポンプによって移送することができる。

[0032] また、粗製ハロンが気体状である場合は、粗製ハロンを吸収液中へバブリングする方法、吸収液をスクラバーによって粗製ハロンへ散水する方法等により、粗製ハロンと吸収液を接触させることができる。粗製ハロンが気体状である場合は、接触工程においては気体状の粗製ハロンに吸収液を接触させ、分離工程においては混合液から気体状の精製ハロンを気液抽出することとなるので、精製操作が簡便で容易である。

[0033] 上記バブリングする方法の具体例としては、吸収塔内に収容された吸収液中に粗製ハロンを供給する方法が挙げられる。吸収液に挿入した配管等を介して粗製ハロンを吸収液に吹き込めば、粗製ハロンに吸収液を接触させることができる。吸収液に粗製ハロンを吹き込むことにより、粗製ハロンと吸収液を含有する混合液が得られるとともに、粗製ハロン中の臭素分子と吸収液

中の金属ヨウ化物とが反応して臭素分子が吸収液に吸収される。

- [0034] 例えば、金属ヨウ化物としてヨウ化カリウムを用いた場合は、臭素分子は、下記反応式（１）に示す反応により粗製ハロンから除去される。



上記反応により生成した金属臭化物とヨウ素分子（ I_2 ）は吸収液中に残り、ハロンは水に難溶であるため、分離工程において吸収液から分離される。

- [0035] 吸収塔の数は特に限定されるものではなく、１つでもよいし複数でもよいが、粗製ハロンからの臭素分子の除去率を向上させるためには、複数の吸収塔を直列に連結し、粗製ハロンが複数の吸収塔に連続して吹き込まれる態様を採用することが好ましい。複数の吸収塔を用いる場合には、前述の「吸収液」の項において説明した「吸収液に含有される金属ヨウ化物の量」は、直列に連結された複数の吸収塔のうち最も上流側の吸収塔に収容される吸収液に対して適用することが好ましい。

- [0036] 吸収液に挿入される配管や吸収塔は、臭素分子及びハロンと反応しにくい材質で形成することが好ましい。このような材質としては、例えば、フッ素樹脂、ガラス等が挙げられる。

粗製ハロンの精製に使用した後の吸収液を廃棄する場合には、金属ヨウ化物と臭素分子の反応により発生したヨウ素分子をチオ硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）等により処理してから廃棄することが望ましい。

- [0037] 気体状の粗製ハロンを精製する場合は、粗製ハロンは、ハロンが有する蒸気圧によって気体状としてもよいし、不活性ガス等の希釈ガスを混合することにより気体状としてもよい。粗製ハロンに希釈ガスを混合する場合には、例えば、粗製ハロンと希釈ガスを混合して得た気体状混合物の１０体積％以上９０体積％以下が希釈ガスとなるように、希釈ガスを混合するとよい。

- [0038] 希釈ガスとして使用される不活性ガスの種類は特に限定されるものではないが、例えば、窒素ガス（ N_2 ）、ヘリウム（ He ）、アルゴン（ Ar ）、ネオン（ Ne ）、クリプトン（ Kr ）、キセノン（ Xe ）があげられる。これらの不活性ガスの中では、窒素ガス、ヘリウム、アルゴン、ネオン、及びク

リプトンが好ましく、窒素ガス及びアルゴンがより好ましい。これらの不活性ガスは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0039] 〔分離工程〕

分離工程は、粗製ハロンと吸収液を含有する混合液からハロンを分離して、臭素分子を吸収した吸収液と精製ハロンとを得る工程である。ハロンは、水に難溶であるため、比重の違いから気液分離又は液液分離によって吸収液から分離される。

混合液からハロンを分離する方法は特に限定されるものではないが、ハロンが気体状である場合には、気液分離により精製ハロンが吸収液から分離され、例えば、吸収塔の上部に備えられた配管を通して吸収塔から排出される。ハロンが液体状である場合には、液液分離により精製ハロンが吸収液から分離され、ハロンの比重が吸収液よりも小さい場合は、例えば、吸収塔の上部に備えられた配管を通して吸収塔から排出され、ハロンの比重が吸収液よりも大きい場合は、例えば、吸収塔の下部に備えられた配管を通して吸収塔から排出される。

[0040] 〔精製処理装置〕

次に、図1を参照しながら、本実施形態に係るハロン精製方法を実施可能な精製処理装置の構成の一例と、該精製処理装置を用いたハロン精製方法の一例を説明する。

図1の精製処理装置は、常温常圧で気体の粗製ハロンが充填された粗製ハロンポンベ1と、不活性ガスが充填された不活性ガスポンベ2と、粗製ハロンの精製を行う第一の吸収塔11及び第二の吸収塔13と、粗製ハロンポンベ1と第一の吸収塔11を接続する粗製ハロン供給用配管5と、不活性ガスポンベ2を粗製ハロン供給用配管5の中間部に接続する不活性ガス供給用配管6と、を備えている。

[0041] 粗製ハロン供給用配管5の上流側部分（すなわち、粗製ハロンポンベ1に近い部分）には、マスフローコントローラー等からなる粗製ハロン供給部3が設けられている。粗製ハロンポンベ1の粗製ハロンは、粗製ハロン供給部

3によって流量が制御されつつ粗製ハロン供給用配管5を介して第一の吸収塔11へ供給されるようになっている。

[0042] また、不活性ガス供給用配管6には、マスフローコントローラー等からなる不活性ガス供給部4が設けられている。不活性ガスポンペ2の不活性ガスは、不活性ガス供給部4によって流量が制御されつつ不活性ガス供給用配管6を介して粗製ハロン供給用配管5の中間部（すなわち、粗製ハロン供給部3よりも下流側部分）へ供給されるようになっている。

[0043] 気体の粗製ハロンを不活性ガスで希釈する場合には、粗製ハロン供給部3によって粗製ハロンガスを粗製ハロン供給用配管5へ送り出すとともに、不活性ガス供給部4によって不活性ガスを不活性ガス供給用配管6を介して粗製ハロン供給用配管5へ送り出す。これにより、粗製ハロン供給用配管5の中間部において粗製ハロンガスが不活性ガスによって希釈され、この希釈された粗製ハロンガスが、粗製ハロン供給用配管5を介して第一の吸収塔11に供給される。

[0044] 第一の吸収塔11には第一の吸収液12が収容されており、粗製ハロン供給用配管5の下流側端部に接続されたバブリング管16が第一の吸収液12中に挿入されている。よって、粗製ハロンは第一の吸収塔11の第一の吸収液12中に供給され第一の吸収液12と接触するため、第一の吸収塔11内において粗製ハロンの精製処理が行われる。なお、第一の吸収塔11には、第一の吸収液12の温度を制御する図示しない温度制御装置が備えられている。

[0045] 第一の吸収塔11内で精製処理が行われ、含有していた臭素分子の多くが除去された粗製ハロンは、第一の吸収液12から気液分離する。そして、分離した粗製ハロンは、第一の吸収塔11内における第一の吸収液12の液面よりも上方の部分に至り、第一の吸収塔11の上部と第二の吸収塔13を接続する接続用配管17を介して、第二の吸収塔13へ送られる。

[0046] 第二の吸収塔13には第二の吸収液14が収容されており、接続用配管17の下流側端部は第二の吸収液14中に挿入されている。よって、第一の吸

収塔 1 1 から送られてきた粗製ハロンは、第二の吸収塔 1 3 の第二の吸収液 1 4 中に供給され第二の吸収液 1 4 と接触するため、第二の吸収塔 1 3 内において粗製ハロンのさらなる精製処理が行われる。なお、第一の吸収液 1 2 と第二の吸収液 1 4 は、同種の吸収液であってもよいし、異種の吸収液であってもよい。

[0047] 第一の吸収塔 1 1 内でほとんどの臭素分子が粗製ハロンから除去されているが、残存する微量の臭素分子が第二の吸収塔 1 3 内において粗製ハロンから除去される。これにより、高純度の精製ハロンが得られる。精製ハロンは、第二の吸収液 1 4 から分離し、第二の吸収塔 1 3 内における第二の吸収液 1 4 の液面よりも上方の部分に至る。第二の吸収塔 1 3 の上部には、内部のガスを排出するための排気用配管 1 8 が設けられており、高純度の精製ハロンが第二の吸収塔 1 3 から排気用配管 1 8 を介して外部に排出されるようになっている。

[0048] [精製処理条件]

接触工程における温度条件は特に限定されるものではないが、温度が高い方が臭素分子を除去する反応の速度が高くなる一方で、温度が高すぎると精製処理装置の部材（例えば配管）が腐食するおそれがあるため、5℃以上80℃以下とすることが好ましく、10℃以上60℃以下とすることがより好ましく、20℃以上60℃以下とすることがさらに好ましい。接触工程の温度条件、すなわち吸収液の温度は、例えば、吸収液が収容される吸収塔に備えられた加熱装置又は冷却装置によって制御することができる。

接触工程における圧力条件は特に限定されるものではないが、0 MPa 以上 0.2 MPa 以下とすることが好ましく、0.1 MPa 以上 0.2 MPa 以下とすることがより好ましく、常圧（0.1 MPa）とすることがさらに好ましい。

実施例

[0049] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

[実施例 1]

図1に示す精製処理装置と同様の構成を有する精製処理装置を用いて、ジブロモジフルオロメタン及び臭素分子を含有する粗製ジブロモジフルオロメタン（本発明の構成要件である「粗製ハロン」に相当し、以下「粗製ハロン」と記す。）中から臭素分子を除去して精製ジブロモジフルオロメタン（以下「精製ハロン」と記す。）を得る精製処理を行った。粗製ハロン中の臭素分子の濃度を、株式会社島津製作所製のイオンクロマトグラフにより測定した結果、48.0体積%であった。

[0050] この精製処理装置は、テフロン（登録商標）PFA（四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合体）で形成された吸収塔を2つ備えており、いずれの吸収塔にも1Lの同一組成の吸収液が収容されている。この吸収液は、還元剤であるヨウ化カリウムの水溶液であり、ヨウ化カリウムの濃度は1.2モル/Lであり、pHは7である。また、上流側の第一の吸収塔及び下流側の第二の吸収塔は共に、吸収液の温度を制御する温度制御装置を備えており、それぞれの吸収塔に収容された吸収液の温度は共に、精製処理中は25℃（振れ幅は±2.5℃）に維持されるようになっている。

[0051] 粗製ハロンポンペに充填されている粗製ハロンを、粗製ハロン供給部が備えるマスフローコントローラー（株式会社堀場製作所製のマスフローコントローラーSEC-N112MGMW）を用いて粗製ハロン供給用配管に送った。また、不活性ガスポンペに充填されている窒素ガスを、不活性ガス供給部が備えるマスフローコントローラー（株式会社堀場製作所製のマスフローコントローラーSEC-N112MGMW）を用い、不活性ガス供給用配管を介して粗製ハロン供給用配管に送った。このようにして粗製ハロン供給用配管内において粗製ハロンと窒素ガスを混合し、粗製ハロンを希釈した。混合比率は、粗製ハロン80体積%、窒素ガス20体積%である。

[0052] 窒素ガスで希釈された粗製ハロンを、粗製ハロン供給用配管を介して上流側の第一の吸収塔へ供給し、第一の吸収塔内で吸収液と接触させ、粗製ハロン中の臭素分子を吸収液に吸収させた。続いて、第一の吸収塔から出た粗製ハロンを、接続用配管を介して下流側の第二の吸収塔へ供給し、第二の吸収

塔内で吸収液と接触させ、粗製ハロン中の臭素分子を吸収液に吸収させた。このようにして粗製ハロンの精製処理を行った結果、粗製ハロンから臭素分子が除去され、精製ハロンが得られた。なお、精製処理期間中における第一及び第二の吸収液のヨウ化カリウム濃度は共に、0.72モル/L以上（つまり初期濃度の60%以上）に維持した。

[0053] 下流側の第二の吸収塔から排出されたガスは、精製ハロンと窒素ガスの混合ガスであるので、この混合ガスから窒素ガスを除去することにより精製ハロンを得た。窒素ガスの除去方法は特に限定されるものではないが、本実施例においては、ドライアイスで冷却された冷却トラップに混合ガスを導入して、冷却トラップ内で精製ハロンを液化することにより、混合ガスから窒素ガスを除去して精製ハロンを得た。混合ガスから窒素ガスを除去して得た精製ハロン中の臭素分子の濃度を、株式会社島津製作所製のイオンクロマトグラフにより測定した結果、0.0188体積%であった。

[0054] 精製処理による臭素分子の除去率を、下記式に従って算出した。

$$\text{除去率 (\%)} = [1 - [\text{精製ハロン中の臭素分子の濃度}] / [\text{粗製ハロン中の臭素分子の濃度}]] \times 100$$

結果を表1に示す。精製処理による臭素分子の除去率は99.96%であり、腐食性がほとんど発現しない低濃度まで臭素分子を除去することができた。

[0055]

[表1]

	ハロン	第一及び第二の吸収液			第一及び第二の 吸収液の還元剤 の総量(モル)	臭素分子 の総量 (モル)	臭素分子の濃度		臭素分子 の除去率 (%)
		還元剤	添加剤	温度(℃)			粗製ハロン (体積%)	精製ハロン (体積%)	
実施例1	ジフロモジフルオロメタン	ヨウ化カリウム	—	25	2.40	0.240	48.0	0.0188	99.96
実施例2	ジフロモジフルオロメタン	ヨウ化ナトリウム	—	25	2.40	0.240	48.0	0.0353	99.93
実施例3	ジフロモジフルオロメタン	ヨウ化カルシウム	—	25	2.40	0.240	48.0	0.0382	99.92
実施例4	ジフロモジフルオロメタン	ヨウ化マグネシウム	—	25	2.40	0.240	48.0	0.0396	99.92
実施例5	ジフロモジフルオロメタン	ヨウ化カリウム	—	25	2.40	0.163	32.6	0.0123	99.96
実施例6	ジフロモジフルオロメタン	ヨウ化カリウム	—	25	2.40	0.0566	11.3	0.00392	99.97
実施例7	ジフロモジフルオロメタン	ヨウ化カリウム	—	45	2.40	0.240	48.0	0.00520	99.99
実施例8	ジフロモジフルオロメタン	ヨウ化カリウム	—	5	2.40	0.240	48.0	0.0331	99.93
実施例9	フロモジフルオロメタン	ヨウ化カリウム	—	25	2.40	0.240	48.0	0.0182	99.96
実施例10	ブロモトリフルオロエチレン	ヨウ化カリウム	—	25	2.40	0.240	48.0	0.0191	99.96
実施例11	ジフロモジフルオロメタン	ヨウ化カリウム	ヨウ素酸カリウム (第一の吸収液のみ)	25	2.40	0.163	32.6	0.0141	99.96
比較例1	ジフロモジフルオロメタン	亜硫酸ナトリウム	—	25	2.40	0.240	48.0	0.546	98.86
比較例2	ジフロモジフルオロメタン	ギ酸ナトリウム	—	25	2.40	0.240	48.0	0.638	98.67
比較例3	ジフロモジフルオロメタン	尿素	—	25	2.40	0.240	48.0	0.902	98.12
比較例4	ジフロモジフルオロメタン	—	—	25	—	0.240	48.0	16.2	66.30

[0056] [実施例2]

2つの吸収塔に収容されている吸収液の種類を、濃度1.2モル/Lのヨウ化ナトリウム水溶液とした点以外は、実施例1と同様にして、粗製ハロンの精製処理を行った。この吸収液のpHは7であった。結果を表1に示す。精製処理による臭素分子の除去率は99.93%であり、腐食性がほとんど発現しない低濃度まで臭素分子を除去することができた。

[0057] 〔実施例3〕

2つの吸収塔に収容されている吸収液の種類を、濃度1.2モル/Lのヨウ化カルシウム水溶液とした点以外は、実施例1と同様にして、粗製ハロンの精製処理を行った。この吸収液のpHは7であった。結果を表1に示す。精製処理による臭素分子の除去率は99.92%であり、腐食性がほとんど発現しない低濃度まで臭素分子を除去することができた。

[0058] 〔実施例4〕

2つの吸収塔に収容されている吸収液の種類を、濃度1.2モル/Lのヨウ化マグネシウム水溶液とした点以外は、実施例1と同様にして、粗製ハロンの精製処理を行った。この吸収液のpHは7であった。結果を表1に示す。精製処理による臭素分子の除去率は99.92%であり、腐食性がほとんど発現しない低濃度まで臭素分子を除去することができた。

[0059] 〔実施例5〕

粗製ハロン中の臭素分子の濃度が32.6体積%である点以外は、実施例1と同様にして、粗製ハロンの精製処理を行った。結果を表1に示す。精製処理による臭素分子の除去率は99.96%であり、腐食性がほとんど発現しない低濃度まで臭素分子を除去することができた。

[0060] 〔実施例6〕

粗製ハロン中の臭素分子の濃度が11.3体積%である点以外は、実施例1と同様にして、粗製ハロンの精製処理を行った。結果を表1に示す。精製処理による臭素分子の除去率は99.97%であり、腐食性がほとんど発現しない低濃度まで臭素分子を除去することができた。

[0061] 〔実施例7〕

上流側の第一の吸収塔に収容された吸収液の精製処理中の温度を 4.5°C （振幅は $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ ）に維持した点以外は、実施例 1 と同様にして、粗製ハロンの精製処理を行った。この吸収液の pH は 7 であった。結果を表 1 に示す。精製処理による臭素分子の除去率は 99.99% であり、腐食性がほとんど発現しない低濃度まで臭素分子を除去することができた。

[0062] 〔実施例 8〕

上流側の第一の吸収塔に収容された吸収液の精製処理中の温度を 5°C （振幅は $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ ）に維持した点以外は、実施例 1 と同様にして、粗製ハロンの精製処理を行った。この吸収液の pH は 7 であった。結果を表 1 に示す。精製処理による臭素分子の除去率は 99.93% であり、腐食性がほとんど発現しない低濃度まで臭素分子を除去することができた。

[0063] 〔実施例 9〕

ブロモジフルオロメタン及び臭素分子を含有する粗製ブロモジフルオロメタンを粗製ハロンとして用いた点以外は、実施例 1 と同様にして、粗製ハロンの精製処理を行った。結果を表 1 に示す。精製処理による臭素分子の除去率は 99.96% であり、腐食性がほとんど発現しない低濃度まで臭素分子を除去することができた。

[0064] 〔実施例 10〕

ブロモトリフルオロエチレン及び臭素分子を含有する粗製ブロモトリフルオロエチレンを粗製ハロンとして用いた点以外は、実施例 1 と同様にして、粗製ハロンの精製処理を行った。結果を表 1 に示す。精製処理による臭素分子の除去率は 99.96% であり、腐食性がほとんど発現しない低濃度まで臭素分子を除去することができた。

[0065] 〔比較例 1〕

2つの吸収塔に収容されている吸収液の種類を、濃度 1.2 モル/L の亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) 水溶液とした点以外は、実施例 1 と同様にして、粗製ハロンの精製処理を行った。結果を表 1 に示す。精製処理による臭素分子の除去率は 98.86% であり、吸収液としてヨウ化カリウム水溶液を

用いた場合と比べて、臭素分子の除去率が低かった。

[0066] 〔比較例 2〕

2つの吸収塔に収容されている吸収液の種類を、濃度 1. 2 モル/L のギ酸ナトリウム (HCOONa) 水溶液とした点以外は、実施例 1 と同様にして、粗製ハロンの精製処理を行った。結果を表 1 に示す。精製処理による臭素分子の除去率は 98. 67 % であり、吸収液としてヨウ化カリウム水溶液を用いた場合と比べて、臭素分子の除去率が低かった。

[0067] 〔比較例 3〕

2つの吸収塔に収容されている吸収液の種類を、濃度 1. 2 モル/L の尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) 水溶液とした点以外は、実施例 1 と同様にして、粗製ハロンの精製処理を行った。結果を表 1 に示す。精製処理による臭素分子の除去率は 98. 12 % であり、吸収液としてヨウ化カリウム水溶液を用いた場合と比べて、臭素分子の除去率が低かった。

[0068] 〔比較例 4〕

2つの吸収塔に収容されている吸収液の種類を水 (H_2O) とした点以外は、実施例 1 と同様にして、粗製ハロンの精製処理を行った。結果を表 1 に示す。精製処理による臭素分子の除去率は 66. 30 % であり、吸収液としてヨウ化カリウム水溶液を用いた場合と比べて、臭素分子の除去率が低かった。

[0069] 〔実施例 1 1〕

ジブロモジフルオロメタン、臭素分子、及び臭化水素を含有する粗製ジブロモジフルオロメタンを、粗製ハロンとして用いた。株式会社島津製作所製のイオンクロマトグラフにより測定した粗製ハロン中の臭素分子の濃度は、32. 6 体積%であった。また、濃度 0. 05 モル/L の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を用いた滴定により測定した粗製ハロン中の臭化水素の濃度は、15. 4 体積%であった。

[0070] また、第一の吸収塔に収容されている吸収液の種類を、ヨウ化カリウムとヨウ素酸カリウムを水に溶解した水溶液とした。この水溶液のヨウ化カリウ

ムの濃度は 1.2 モル／L であり、ヨウ素酸カリウムの濃度は 0.0934 モル／L である。

上記の 2 点以外は実施例 1 と同様にして粗製ハロンの精製処理を行い、粗製ハロン中の臭素分子及び臭化水素の除去を行った。

精製処理による臭化水素の除去率を、下記式に従って算出した。

除去率 (%) = $\left[1 - \left[\text{精製ハロン中の臭化水素の濃度} \right] / \left[\text{粗製ハロン中の臭化水素の濃度} \right] \right] \times 100$

[0071] 結果を表 1、2 に示す。精製処理による臭素分子の除去率は 99.96 % であり、腐食性がほとんど発現しない低濃度まで臭素分子を除去することができた。また、濃度 0.05 モル／L の水酸化ナトリウム水溶液を用いた滴定により測定した精製ハロン中の臭化水素の濃度は、0.00227 体積 % であり、精製処理による臭化水素の除去率は 99.99 % であった。

[0072]

[表2]

	ハロン	第一及び第二の吸収液			第一及び第二の還元剤の総量(モル)	添加剤の総量(モル)	臭化水素の総量(モル)	臭化水素の濃度		臭化水素の除去率(%)
		還元剤	添加剤	温度(°C)				粗製ハロン(体積%)	精製ハロン(体積%)	
実施例11	ジブロモフルオロメタン	ヨウ化カリウム	ヨウ素酸カリウム (第一の吸収液のみ)	25	2.40	0.0934	0.0770	15.4	0.00227	99.99

符号の説明

- [0073]
- 1 . . . 粗製ハロンポンペ
 - 2 . . . 不活性ガスポンペ
 - 3 . . . 粗製ハロン供給部
 - 4 . . . 不活性ガス供給部
 - 1 1 . . . 第一の吸収塔
 - 1 2 . . . 第一の吸収液
 - 1 3 . . . 第二の吸収塔
 - 1 4 . . . 第二の吸収液