

(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
2017年8月31日(31.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/146190 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 17/38 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007018
- (22) 国際出願日: 2017年2月24日(24.02.2017)
- (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 2016-035365 2016年2月26日(26.02.2016) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 谷口 智昭 (TANIGUCHI Tomoaki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 野村 順平 (NOMURA Jumpei); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 酒井 貴行 (SAKAI Takayuki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 早瀬 孝 (HAYASE Takashi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010047 東京

都千代田区内神田一丁目18番14号 ヨシザワビル6階 Tokyo (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PURIFIED 1-CHLORO-2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE AND PURIFIED 1-CHLORO-2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE (Z)

(54) 発明の名称: 精製1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンおよび精製1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (Z) の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for efficiently producing purified 1224yd including 1224yd at high concentration from a mixture containing 1224yd and a compound that forms an azeotropic composition or an azeotropic-like composition together with 1224yd. In the method for producing purified 1224yd, a first mixture of 1224yd and a compound (X1) that forms an azeotropic composition or an azeotropic-like composition together with 1224yd, is brought into contact with a first extraction solvent so as to obtain purified 1224yd that does not substantially include the compound (X1).

(57) 要約: 1224ydと、1224ydと共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物を含む混合物から、1224ydを高濃度に含む精製1224ydを効率的に製造する方法の提供。1224ydと、1224ydと共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物(X1)との第1の混合物を、第1の抽出溶剤と接触させ、実質的に前記化合物(X1)を含まない精製1224ydを得る精製1224ydの製造方法。

WO 2017/146190 A1

明 細 書

発明の名称：

精製 1－クロロ－2，3，3，3－テトラフルオロプロペンおよび精製 1－クロロ－2，3，3，3－テトラフルオロプロペン（Z）の製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、精製 1－クロロ－2，3，3，3－テトラフルオロプロペンおよび精製 1－クロロ－2，3，3，3－テトラフルオロプロペン（Z）を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 最近、冷凍機用冷媒、空調機器用冷媒、発電システム（廃熱回収発電等）用作動媒体、潜熱輸送装置（ヒートパイプ等）用作動媒体、二次冷却媒体のような熱サイクルシステム用の作動媒体として、ヒドロフルオロオレフィン（HFO）、すなわち炭素－炭素二重結合を有するヒドロフルオロカーボン（HFC）に期待が集まっている。HFOは、炭素－炭素二重結合が大気中のOHラジカルによって分解されやすいことから、オゾン層への影響が少なく、かつ地球温暖化への影響が少ない作動媒体として注目されている。

[0003] オゾン層および地球温暖化への影響が少ないうえに、燃焼性が低い作動媒体として、燃焼性を抑えるハロゲンの割合が高く、かつ大気中のOHラジカルによって分解されやすい炭素－炭素二重結合を有する、ヒドロクロロフルオロプロペン等のヒドロクロロフルオロオレフィン（HCFO）や、クロロフルオロオレフィン（CFO）がある。そして、ヒドロクロロフルオロプロペンの1種として、1－クロロ－2，3，3，3－テトラフルオロプロペン（HCFO－1224 y d）が知られている。

[0004] 本明細書において、ハロゲン化炭化水素については、化合物名の後の括弧内にその化合物の略称を記すが、必要に応じて化合物名に代えてその略称を用いる。また、略称として、ハイフン（－）より後ろの数字およびアルファベット小文字部分だけ（例えば、「HCFO－1224 y d」においては「

1 2 2 4 y d」)を用いることがある。

[0005] なお、1 2 2 4 y dは、二重結合を有する炭素に結合された置換基の位置により、幾何異性体であるZ体とE体が存在する。本明細書中で、1 2 2 4 y dのようなZ体とE体が存在する化合物について、特に断らずに化合物名や化合物の略称を用いた場合は、Z体もしくはE体、またはZ体とE体の任意の割合の混合物を示す。化合物名や化合物の略称の後ろに(Z)または(E)を付した場合は、それぞれの化合物のZ体またはE体であることを示す。

[0006] 1 2 2 4 y dは、近年新冷媒としての期待が大きい2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(1 2 3 4 y f)を、1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(1 2 1 4 y a)から製造する過程で、中間体として得られることが知られている

[0007] すなわち、従来から、1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(2 2 5 c a)等を原料として、相間移動触媒存在下にアルカリ水溶液で、またはクロム、鉄、銅、活性炭等の触媒存在下に気相反応で、脱フッ化水素反応させて1 2 1 4 y aを製造する方法が知られており、得られた1 2 1 4 y aは、触媒存在下水素を用いて還元することで1 2 3 4 y fに変換される。そして、この還元反応の中間体として1 2 2 4 y dが得られる。また、この還元反応においては、1 2 2 4 y d以外に多種類の含フッ素化合物が副生する。

[0008] ここで、中間体の1 2 2 4 y dは、未反応原料の1 2 1 4 y aや目的物である1 2 3 4 y fと、通常の蒸留により分離することができるが、この蒸留操作により得られた留分には、1 2 2 4 y d以外に前記した還元反応の副生物である、1-クロロ-1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン(2 2 6 c a)、1-クロロ-1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン(2 2 6 c b)、1-クロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(1 2 2 4 z b)、2-クロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(1 2 2 4 x e)が含まれる。

[0009] このような副生物を含む組成物(以下、「1 2 2 4 y d 組成物」という。)から副生物を分離する方法として、蒸留が考えられるが、前記 2 2 6 c a 等の化合物は、1 2 2 4 y d の沸点 (1 2 2 4 y d (Z) は 1 5℃、1 2 2 4 y d (E) は 1 9℃) に近い沸点を有する。また、前記化合物は、1 2 2 4 y d と共沸組成物ないし共沸様組成物を形成するので、前記 1 2 2 4 y d 組成物から前記化合物を分離することは容易でない。すなわち、前記 1 2 2 4 y d 組成物から通常の蒸留法により 1 2 2 4 y d を高濃度を含む組成物を得ようとする、非常に多くの段数の蒸留装置が必要となるため、一般には蒸留による分離は難しかった。

[0010] 従来から、通常の蒸留では分離することが困難な組成物を分離する方法として、組成物に含まれる一部の成分に親和性を持つ溶剤と該組成物を接触させて蒸留する抽出蒸留法が知られている(例えば、特許文献 1 参照。)。しかしながら、どのような溶剤を使用すれば、1 2 2 4 y d 組成物から効率良く、例えば少ない段数の蒸留塔で、副生物を分離して 1 2 2 4 y d を高濃度を含む組成物を得ることができるかは、知られておらず、また予測も困難であった。

[0011] さらに、1 2 2 4 y d (Z) は、1 2 2 4 y d (E) よりも化学的安定性が高く、熱サイクル用作動媒体としての使用がより好ましい化合物であるが、1 2 2 4 y d 組成物から 1 2 2 4 y d (Z) だけを分離して 1 2 2 4 y d (Z) を高濃度を含む組成物を得ることは行われていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開平 9－0 2 0 7 6 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、上記問題を解決するためになされたもので、1－クロロ－2，3，3，3－テトラフルオロプロペン(HCFO－1 2 2 4 y d。1 2 2 4

y dともいう。)と、1 2 2 4 y dと共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物を含む混合物から、1 2 2 4 y dを高濃度を含む組成物(以下、「精製1 2 2 4 y d」という。)を効率的に製造する方法の提供を目的とする。

[0014] 本発明はまた、1 2 2 4 y d (Z)と、1 2 2 4 y d (Z)と共沸組成物ないし共沸様組成物を含む混合物から、1 2 2 4 y d (Z)を高濃度を含む組成物(以下、「精製1 2 2 4 y d (Z)」という。)を効率的に製造する方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本明細書において、ハロゲン化炭化水素については、化合物名の後の括弧内にその化合物の略称を記すが、必要に応じて化合物名に代えてその略称を用いる。また、略称として、ハイフン(ー)より後ろの数字およびアルファベット小文字部分だけ(例えば、「H C F Oー1 2 2 4 y d」においては「1 2 2 4 y d」)を用いることがある。

[0016] なお、1 2 2 4 y dは、二重結合を有する炭素に結合された置換基の位置により、幾何異性体であるZ体とE体が存在する。本明細書中で、1 2 2 4 y dのようなZ体とE体が存在する化合物について、特に断らずに化合物名や化合物の略称を用いた場合は、Z体もしくはE体、またはZ体とE体の任意の割合の混合物を示す。化合物名や化合物の略称の後ろに(Z)または(E)を付した場合は、それぞれの化合物のZ体またはE体であることを示す。

[0017] 本発明は、以下の[1]～[12]の構成を有する精製1 2 2 4 y dおよび精製1 2 2 4 y d (Z)を製造する方法を提供する。

[1] 1 2 2 4 y dと、1 2 2 4 y dと共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物(X1)との第1の混合物を、第1の抽出溶剤と接触させ、実質的に前記化合物(X1)を含まない精製1 2 2 4 y dを得る精製1 2 2 4 y dの製造方法。

[2] 1 2 2 4 y d (Z)と、1 2 2 4 y d (Z)と共沸組成物ないし共沸

様組成物を形成する化合物（X 2）との第 2 の混合物を、第 2 の抽出溶剤と接触させ、実質的に前記化合物（X 2）を含まない精製 1 2 2 4 y d（Z）を得る精製 1 2 2 4 y d（Z）の製造方法。

〔3〕前記化合物（X 1）は、前記第 1 の混合物において、1 2 2 4 y d と化合物（X 1）の比揮発度が 0. 9 ～ 1. 1 となる化合物である、〔1〕に記載の製造方法。

〔4〕前記化合物（X 2）は、前記第 2 の混合物において、1 2 2 4 y d（Z）と化合物（X 2）の比揮発度が 0. 9 ～ 1. 1 となる化合物である、〔2〕に記載の製造方法。

〔5〕前記第 1 の抽出溶剤は、1 2 2 4 y d と化合物（X 1）との比揮発度を、0. 8 5 より小さくしうるか、または 1. 1 5 より大きくしうる溶剤である、〔1〕または〔3〕に記載の製造方法。

〔6〕前記第 2 の抽出溶剤は、1 2 2 4 y d（Z）と化合物（X 2）との比揮発度を、0. 8 5 より小さくしうるか、または 1. 1 5 より大きくしうる溶剤である、〔2〕または〔4〕に記載の製造方法。

〔7〕前記第 1 の抽出溶剤は、炭素数 1 ～ 3 のアルコールおよびカルボニル基の炭素原子を除いた炭素数の合計が 2 ～ 4 のカルボニル化合物から選ばれる 1 種である、〔1〕、〔3〕または〔5〕に記載の製造方法。

〔8〕前記第 2 の抽出溶剤は、炭素数 1 ～ 3 のアルコールおよびカルボニル基の炭素原子を除いた炭素数の合計が 2 ～ 4 のカルボニル化合物から選ばれる 1 種である、〔2〕、〔4〕または〔6〕に記載の製造方法。

〔9〕前記第 1 の混合物と前記第 1 の抽出溶剤を混合して第 3 の混合物を得ることにより、第 1 の混合物と第 1 の抽出溶剤を接触させ、前記第 3 の混合物を蒸留する、〔1〕、〔3〕、〔5〕または〔7〕に記載の製造方法。

〔1 0〕前記第 1 の抽出溶剤の前記第 1 の混合物中の 1 2 2 4 y d に対するモル比が、0. 4 ～ 2 0 0 となるように混合する、〔9〕に記載の製造方法。

〔1 1〕前記第 2 の混合物と前記第 2 の抽出溶剤を混合して第 4 の混合物を

得ることにより、第2の混合物と第1の抽出溶剤を接触させ、前記第4の混合物を蒸留する、[2]、[4]、[6]または[8]に記載の製造方法。

[12] 前記第2の抽出溶剤の前記第2の混合物中の1224yd(Z)に対するモル比が、0.4～200となるように混合する、[11]に記載の製造方法。

[0018] 本明細書において、「精製1224yd」とは、高濃度に1224ydを含む1224yd組成物または1224ydの純品をいう。精製1224yd(Z)についても同様である。

[0019] 本明細書において、「実質的に化合物(X1)を含まない精製1224yd」とは、1224ydのモル濃度が99%以上である1224yd組成物または1224ydの純品をいう。また、「実質的に化合物(X2)を含まない精製1224yd(Z)」とは、1224yd(Z)のモル濃度が97%以上(好ましくは99%以上)の1224yd(Z)組成物または1224yd(Z)の純品をいう。

[0020] 1224ydと化合物(X1)との比揮発度(以下、「比揮発度r1」という。)は、以下の式(1)で表される。

比揮発度 $r_1 = (\text{気相部における1224ydのモル分率(モル\%)}) / (\text{液相部における1224ydのモル分率(モル\%)}) / (\text{気相部における化合物(X1)のモル分率(モル\%)}) / (\text{液相部における化合物(X1)のモル分率(モル\%)})$

.....

(1)

[0021] 1224ydが、1224yd(Z)と1224yd(E)との混合物である場合、1224ydのモル分率は、1224yd(Z)のモル分率と1224yd(E)のモル分率との合計となる。

[0022] 1224yd(Z)と化合物(X2)との比揮発度(以下、「比揮発度r2」という。)は、以下の式(2)で表される。

比揮発度 $r_2 = (\text{気相部における1224yd(Z)のモル分率(モル\%)}) / (\text{液相部における1224yd(Z)のモル分率(モル\%)}) / (\text{気相部における化合物(X2)のモル分率(モル\%)}) / (\text{液相部における化合物(X2)のモル分率(モル\%)})$

) / 液相部における 1 2 2 4 y d (Z) のモル分率 (モル%)) / (気相部における化合物 (X 2) のモル分率 (モル%) / 液相部における化合物 (X 2) のモル分率 (モル%))

.....

(2)

発明の効果

[0023] 本発明によれば、1 2 2 4 y d と、1 2 2 4 y d と共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物 (X 1) を含む組成物から、化合物 (X 1) を効率よく分離し、実質的に化合物 (X 1) を含まず、1 2 2 4 y d を極めて高濃度で含む精製 1 2 2 4 y d を製造することができる。

[0024] また、本発明によれば、1 2 2 4 y d (Z) と、1 2 2 4 y d (Z) と共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物 (X 2) を含む組成物から、化合物 (X 2) を効率よく分離し、実質的に化合物 (X 2) を含まず、1 2 2 4 y d (Z) を極めて高濃度で含む精製 1 2 2 4 y d (Z) を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明の第 1 の実施形態である精製 1 2 2 4 y d の製造方法は、1 2 2 4 y d と、1 2 2 4 y d と共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物 (X 1) との第 1 の混合物を、第 1 の抽出溶剤と接触させ、実質的に前記化合物 (X 1) を含まない精製 1 2 2 4 y d を製造する方法である。

[0026] 本発明の第 2 の実施形態である精製 1 2 2 4 y d (Z) の製造方法は、1 2 2 4 y d (Z) と、1 2 2 4 y d (Z) と共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物 (X 2) との第 2 の混合物を、第 2 の抽出溶剤と接触させ、実質的に前記化合物 (X 2) を含まない精製 1 2 2 4 y d (Z) を製造する方法である。

[0027] 本発明の第 1 の実施形態の製造方法において、1 2 2 4 y d と化合物 (X 1) からなる第 1 の混合物と第 1 の抽出溶剤との接触は、該接触が行われる限り、第 1 の混合物と第 1 の抽出溶剤以外の化合物の存在下で行われてもよ

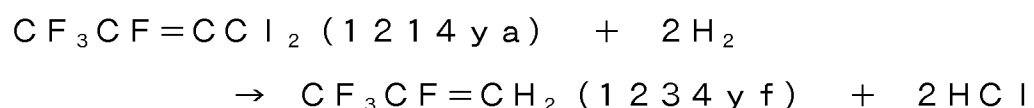
い。すなわち、第1の混合物と、任意にそれ以外の化合物を含む1224y d組成物を原料として用いて、本発明の第1の実施形態を行うことができる。

[0028] 同様に、本発明の第2の実施形態の製造方法において、1224y d (Z) と化合物(X2) からなる第2の混合物と第2の抽出溶剤との接触は、該接触が行われる限り、第2の混合物と第2の抽出溶剤以外の化合物の存在下で行われてもよい。すなわち、第2の混合物と任意にそれ以外の化合物を含む1224y d (Z) 組成物を原料として用いて、本発明の第2の実施形態を行うことができる。

[0029] 1224y d および化合物(X1) は、例えば、1214y a を水素で還元して1234y f を製造する際に、ともに中間体として得られる化合物であり、化合物(X1) は、1224y d と共沸組成物ないし共沸様組成物を形成しうる。したがって、1224y d と化合物(X1) との第1の混合物からなる、または第1の混合物とそれ以外の化合物を含む1224y d 組成物は、以下のようにして1214y a から1234y f を製造する過程において得ることができる。1224y d (Z) と化合物(X2) との第2の混合物からなる、または第2の混合物とそれ以外の化合物を含む1224y d (Z) 組成物も同様に、1214y a から1234y f を製造する過程において得ることができる。

[0030] ここで、出発原料である1214y a は、例えば、225c a を主体とする異性体混合物を、相間移動触媒存在下にアルカリ水溶液で、または、クロム、鉄、銅、活性炭等の触媒存在下に気相反応で、脱フッ化水素反応させることにより得ることができる。

[0031] 1214y a から1234y f を製造するには、下記反応式に示すように、触媒の存在下で1214y a に水素を反応させる。



[0032] 触媒としては、パラジウムを担体に担持させた触媒、または、パラジウム

を主成分とし、これにパラジウム以外の第10族元素、第8族元素、第9族元素および金から選ばれる少なくとも1種を添加した金属混合物を、担体に担持させた触媒が挙げられる。上記パラジウムまたはこれを主成分とする金属混合物を担持させる担体としては、活性炭や、アルミナ、ジルコニア、シリカなどの金属酸化物等を用いることができる。

[0033] 上記反応式で示される1234yfの生成反応は、130℃以下で、触媒を充填した反応器中を、加熱してガス状にした1214yaと水素とを通過させ、触媒と接触させて行われる（気相還元法）。上記生成反応は50℃以上125℃以下で行われることが好ましい。反応圧力は、通常、常圧または自圧で十分進行する。触媒に対する、ガス状にした1214yaおよび水素との接触時間は、通常4～60秒、好ましくは8～40秒の範囲で設定すればよい。前記反応は、温度が上昇しすぎることを制御するために、反応系を窒素等の不活性ガスで希釈して実施してもよい。

[0034] こうして1214yaを還元反応させて得られる反応混合物から、1234yfを蒸留分離した後に残る蒸留残渣には、未反応原料の1214ya、中間生成物の1224yd、および副生物である226ca、226cb、1224zb、1224xe等が含まれる。前記蒸留残渣から未反応原料の1214yaを通常の蒸留により分離することで、本発明の第1の実施形態の製造方法の原料となる1224yd組成物を得ることができる。

[0035] また、本発明の第1の実施形態の製造方法の原料となる1224yd組成物は、以下に示すように、1,2-ジクロロ-2,3,3,3-テトラフルオロプロパン（234bb）を液相中で、溶媒に溶解した塩基と接触させ、234bbの脱塩化水素反応を行うことで製造することもできる。234bbを得る方法は特に限定されず、例えば、1234yfを塩素と反応させる方法であってよい。

[0036] 前記塩基としては、金属水酸化物、金属酸化物および金属炭酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、アルカリ金属水酸化物から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウ

ムのいずれか一方または両方であることがさらに好ましい。

[0037] 塩基を溶解する溶媒としては、上記塩基の所定量を溶解でき、かつ上記反応に寄与しない溶媒であれば特に制限されない。上記塩基に対する溶解性が高く、上記反応に対して不活性であるため、前記溶媒としては水が好ましい。上記溶媒に溶解した塩基としては、アルカリ金属水酸化物の水溶液が好ましく、水酸化カリウム水溶液または水酸化ナトリウム水溶液がより好ましい。234bbに対する塩基の割合は、234bbの転化率および1224ydの選択率の観点から、234bbの1モルに対して0.2モル～2.5モルが好ましく、0.5モル～2.0モルがより好ましい。

[0038] この方法により得られる1224ydは、1224yd(E)に比べて1224yd(Z)が高濃度で含まれやすい。

[0039] また、本発明の第2の実施形態の製造方法の原料となる1224yd(Z)組成物は、本発明の第1の実施形態の製造方法の原料となる1224yd組成物と同様にして得られる。

[0040] 1224ydと共沸組成物を形成する化合物(X1)は、1224ydとの混合物である第1の混合物において、前記式(1)で示される比揮発度 r_1 が1.00となる化合物である。

[0041] また、1224yd(Z)と共沸組成物を形成する化合物(X2)とは、1224yd(Z)との混合物である第2の混合物において、前記式(2)で示される比揮発度 r_2 が1.00となる化合物である。

[0042] 共沸組成物は、該組成物を繰り返し蒸発、凝縮させた場合、組成変化がなく、組成安定性に優れており、冷媒等の用途に用いた場合に極めて安定して性能が得られる利点があるが、一方で、該共沸組成物に含まれる複数の成分を通常の蒸留操作によって分離することは難しい。

[0043] 1224ydと共沸組成物を形成する化合物(X1)は、共沸組成物と類似の組成安定性を有する混合物を1224ydとともに形成できる化合物をいう。化合物(X1)は、1224ydとの混合物である第1の混合物において、前記式(1)で示される比揮発度 r_1 が0.9～1.1となる化合

物であるとき、本発明の製造方法が好ましく適応される。比揮発度 r_1 が 0.95～1.05 となる化合物であるときがより好ましい。

[0044] 1224 y d と共沸様組成物を形成する化合物は、1224 y d と共沸組成物を形成する化合物 (X1) を含む。化合物 (X1) は 1 種以上であってよい。

[0045] 1224 y d (Z) と共沸様組成物を形成する化合物 (X2) とは、共沸組成物と類似の組成安定性を有する混合物を 1224 y d (Z) とともに形成できる化合物をいう。化合物 (X2) は、1224 y d (Z) との混合物である第 2 の混合物において、前記式 (2) で示される比揮発度 r_2 が 0.9～1.1 となる化合物であるとき、本発明の製造方法が好ましく適応される。比揮発度 r_2 が 0.95～1.05 となる化合物であるときがより好ましい。

[0046] 1224 y d (Z) と共沸様組成物を形成する化合物は、1224 y d (Z) と共沸組成物を形成する化合物 (X2) を含む。化合物 (X2) は 1 種以上であってよい。

[0047] 1224 y d と共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物 (X1) としては、例えば、1234 y f の製造過程で副生する化合物である、226 c a (沸点 20℃)、226 c b (沸点 21℃)、1224 z b (沸点 17℃)、1224 x e (沸点 32.8℃) が挙げられる。また、1224 y d (Z) と共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物 (X2) としては、前記化合物 (X1)、および 1224 y d (E) が挙げられる。

[0048] (第 1 の実施形態)

本発明の第 1 の実施形態である精製 1224 y d の製造方法は、1224 y d と、1224 y d と共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物 (X1) との第 1 の混合物を、第 1 の抽出溶剤と接触させ、実質的に前記化合物 (X1) を含まない精製 1224 y d を得る方法である。

[0049] 第 1 の抽出溶剤は、比揮発度 r_1 を、1 から大きく隔たらせることができるものが好ましい。比揮発度 r_1 が 1 から大きく隔たっていれば、化合物 (

X 1) と 1 2 2 4 y d とが分離しやすいため、精製 1 2 2 4 y d を効率よく製造できる。

[0050] 第 1 の実施形態において、第 1 の抽出溶剤を加えていない状態での 1 2 2 4 y d と化合物 (X 1) との比揮発度を比揮発度 r_{11} とし、第 1 の抽出溶剤を加えた場合の前記比揮発度を比揮発度 r_{12} として、比揮発度 r_{11} と比揮発度 r_{12} を比較する。

[0051] 比揮発度 r_{12} が比揮発度 r_{11} より大きい場合、第 1 の抽出溶剤に対する化合物 (X 1) の親和性が、第 1 の抽出溶剤に対する 1 2 2 4 y d の親和性に比べて高いことを示す。比揮発度 r_{12} を比揮発度 r_{11} より大きくできる第 1 の抽出溶剤を用いることで、第 1 の混合物から 1 2 2 4 y d と化合物 (X 1) とを効率的に分離し、気相部に精製 1 2 2 4 y d が得られやすい。

[0052] 比揮発度 r_{12} が比揮発度 r_{11} より小さい場合、第 1 の抽出溶剤に対する化合物 (X 1) の親和性が、第 1 の抽出溶剤に対する 1 2 2 4 y d の親和性に比べて低いことを示す。比揮発度 r_{12} を比揮発度 r_{11} より小さくできる第 1 の抽出溶剤を用いることで、液相部に精製 1 2 2 4 y d が得られやすい。

[0053] 上記観点から第 1 の抽出溶剤は、比揮発度 r_1 を、0.85 より小さくしうるか、あるいは 1.15 より大きくしうる溶剤であることが好ましい。比揮発度 r_1 を、0.8 以下としうるか、あるいは 1.20 以上としうる溶剤であることがより好ましい。比揮発度 r_1 が上記範囲内であると、気相部または液相部に精製 1 2 2 4 y d が得られやすい。

[0054] 第 1 の抽出溶剤の沸点は、溶剤の回収工程で蒸留分離を効率よく行う観点から、1 2 2 4 y d および化合物 (X 1) との沸点差が大きいことが好ましい。蒸留分離工程における生産性の観点から、第 1 の抽出溶剤の沸点は高すぎないことが好ましい。

[0055] 第 1 の抽出溶剤の沸点は、10～250℃の範囲であることが好ましい。1 2 2 4 y d および化合物 (X 1) との沸点差を考慮すれば、40～240

℃がより好ましい。なお、本明細書における物質の沸点は、特に断りのない限り、常圧（ $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）における沸点を示すものとする。

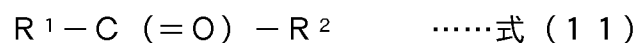
[0056] 第1の抽出溶剤としては、炭素数5～12の飽和炭化水素、およびエーテル結合を持たない炭素数1～10のハロゲン化炭化水素、炭素数1～3のアルコール、カルボニル化合物などを使用することができる。

炭素数5～12の飽和炭化水素としては、炭素数6～10の直鎖飽和炭化水素化合物が好ましい。具体的には、ヘキサン（68℃）を挙げることができる。

[0057] エーテル結合を持たない炭素数1～10のハロゲン化炭化水素は、直鎖状または分岐状の飽和炭化水素における水素原子の20～100%がハロゲン原子に置換された化合物であって、主鎖または側鎖にエーテル結合を持たない化合物である。炭素数は2～8が好ましい。具体的には、クロロホルム（トリクロロメタン）（沸点61.2℃）、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン（225cb）（沸点202.9℃）、1,2,1,4-tetra（沸点46.4℃）を挙げることができる。

炭素数1～3のアルコールとしては、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基を有するアルコールが好ましく、炭素数が1～3の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基を持ち、少なくとも1つの水酸基を有する化合物が好ましく、炭素数1～3の直鎖の脂肪族炭化水素基を持つアルコールがより好ましい。具体的には、メタノール（沸点64.7℃）、エタノール（沸点78.37℃）を挙げることができる。

[0058] カルボニル化合物としては、カルボニル基の炭素原子を除いた炭素数の合計が2～4のカルボニル化合物が好ましい。カルボニル化合物としては、また、下式（11）で表される化合物が好ましい。



（ R^1 および R^2 は、互いに同じまたは異なる非置換の脂肪族炭化水素基を示す。）

[0059] カルボニル化合物としては、式（11）において、 R^1 および R^2 がそれぞ

れ炭素数 1～2 の非置換の脂肪族炭化水素基であって、 R^1 および R^2 の炭素数の合計が 2～4 であるカルボニル化合物が好ましい。具体的には、アセトン（沸点 56℃）、ジエチルケトン（沸点 101℃）、メチルエチルケトン（沸点 79.5℃）を挙げることができる。

第 1 の抽出溶剤としては、炭素数 1～3 のアルコール、およびカルボニル化合物から選ばれる 1 種を使用することが好ましい。

[0060] 第 1 の抽出溶剤としては、メタノール、エタノール、アセトンの使用が好ましく、メタノールがより好ましい。第 1 の抽出溶剤は、1 種を用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0061] 第 1 の実施形態において、第 1 の混合物と第 1 の抽出溶剤との接触は、蒸留を介して行うことが好ましい。第 1 の実施形態は、1224 y d と前記化合物（X 1）との第 1 の混合物と、第 1 の抽出溶剤を混合して第 3 の混合物を得ることにより、第 1 の混合物と第 1 の抽出溶剤を接触させ、前記第 3 の混合物を蒸留して、実質的に前記化合物（X 1）を含まない精製 1224 y d を製造する方法であることが好ましい。前記第 3 の混合物には、1224 y d と化合物（X 1）と第 1 の抽出溶剤以外に、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン（1233 z d）、1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロペン（1225 y e）などのその他の成分が含まれていてもよいが、その他の成分の含有量は、第 3 の混合物全体の 50 モル%以下とすることが好ましい。

[0062] 第 1 の混合物と第 1 の抽出溶剤を混合して第 3 の混合物を得る際には、1224 y d と化合物（X 1）とを効率よく分離する観点から、第 1 の抽出溶剤の第 1 の混合物中の 1224 y d に対するモル比（以下、「溶剤比 1」という。）が、0.4～200 となるように混合することが好ましい。1～100 となるように混合することがより好ましい。気相部に精製 1224 y d を得る観点から、上記範囲の溶剤比における比揮発度 r_1 は、1.15 より大きいことが好ましく、1.2 以上であることがより好ましい。液相部に精製 1224 y d を得る観点から、上記範囲の溶剤比における比揮発度 r_1 は

、0.85より小さいことが好ましく、0.8以下であることがより好ましい。

前記第3の混合物を蒸留する方法としては、従来公知の方法を特に限定なく用いることができる。

[0063] 第1の実施形態が、上記のような蒸留工程を含む場合、該工程における蒸留は抽出蒸留に相当する。本明細書において「抽出蒸留」とは、本発明の技術分野、特に化学工学の分野において使用される意味で使用し、共沸組成物や共沸様組成物、または沸点が近接しているため蒸留分離が困難な液体組成物などの分離に用いられる蒸留分離方法の一種をいう。抽出蒸留においては、複数の成分からなる組成物に別の成分を加えて、所定の成分の比揮発度を変化させることにより、蒸留分離を行い易くする。前記複数の成分からなる組成物に加えらる別の成分を、抽出溶剤という。抽出溶剤は、常温常圧で液体のものをいうが、常温常圧で気体であっても蒸留塔内の反応条件下において液体で存在するものであればよい。

[0064] 前記第1の抽出溶剤は、抽出蒸留における抽出溶剤としての機能を果たしうるものが好ましい。

[0065] (第2の実施形態)

本発明の第2の実施形態である精製1224yd(Z)の製造方法は、1224yd(Z)と、1224yd(Z)と共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物(X2)との第2の混合物を、第2の抽出溶剤と接触させ、実質的に前記化合物(X2)を含まない精製1224yd(Z)を得る方法である。

[0066] 第2抽出溶剤は、比揮発度 r_2 を、1から大きく隔たらせることができるものが好ましい。比揮発度 r_2 が1から大きく隔たっていれば化合物(X2)と1224yd(Z)とが分離しやすいため、精製1224yd(Z)を効率よく製造できる。

[0067] 第2の実施形態において、第2の抽出溶剤を加えていない状態での1224yd(Z)と化合物(X2)との比揮発度を比揮発度 r_{21} とし、第2の

抽出溶剤を加えた場合の前記比揮発度を比揮発度 r_{22} として、比揮発度 r_{21} と比揮発度 r_{22} を比較する。

[0068] 比揮発度 r_{22} が比揮発度 r_{21} より大きい場合、第2の抽出溶剤に対する化合物 (X2) の親和性が、第2の抽出溶剤に対する 1224 y d (Z) の親和性に比べて高いことを示す。比揮発度 r_{22} を比揮発度 r_{21} より大きくできる第2の抽出溶剤を用いることで、第2の混合物から 1224 y d (Z) と化合物 (X2) とを効率的に分離し、気相部に精製 1224 y d (Z) が得られやすい。

[0069] 比揮発度 r_{22} が比揮発度 r_{21} より小さい場合、第2の抽出溶剤に対する化合物 (X2) の親和性が、第2の抽出溶剤に対する 1224 y d (Z) の親和性に比べて低いことになる。比揮発度 r_{22} を比揮発度 r_{21} より小さくできる第2の抽出溶剤を用いることで、前記第2の混合物から、1224 y d (Z) と化合物 (X2) とを効率的に分離し、液相部に精製 1224 y d (Z) が得られやすい。

[0070] 上記観点から第2の抽出溶剤は、比揮発度 r_2 を、0.85より小さくするか、あるいは1.15より大きくする溶剤であることが好ましく、比揮発度 r_2 を、0.8以下とするか、あるいは1.20以上とする溶剤であることがより好ましい。比揮発度 r_2 が上記範囲内であると、気相部または液相部に精製 1224 y d (Z) が得られやすい。

[0071] 第2の抽出溶剤としては、第1の抽出溶剤と同様ものを用いることができ、好ましい態様も同様である。

[0072] 第2の実施形態において、第2の混合物と第2の抽出溶剤との接触は、蒸留を介して行うことが好ましい。第2の実施形態は、1224 y d (Z) と前記化合物 (X2) との第2の混合物と第2の抽出溶剤を混合して第4の混合物を得ることにより、第2の混合物と第2の抽出溶剤を接触させ、前記第4の混合物を蒸留して、実質的に前記化合物 (X2) を含まない精製 1224 y d (Z) を得る方法であることが好ましい。前記第4の混合物には、1224 y d (Z) と化合物 (X2) と第2の抽出溶剤以外に、1-クロロ-

3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3 z d)、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロペン (1 2 2 5 y e) などのその他の成分が含まれていてもよいが、その他の成分の含有量は、第4の混合物全体の50モル%以下とすることが好ましい。

[0073] 第2の混合物と第2の抽出溶剤を混合して第4の混合物を得る際には、1 2 2 4 y dと化合物(X 1)とを効率よく分離する観点から、第2の抽出溶剤の第2の混合物中の1 2 2 4 y d (Z)に対するモル比(以下、「溶剤比2」という。)が、0.4~200となるように混合することが好ましい。1~100となるように混合することがより好ましい。気相部に精製1 2 2 4 y dを得る観点から、比揮発度 r_2 は1.15より大きいことが好ましく、1.2以上であることがより好ましい。液相部に精製1 2 2 4 y dを得る観点から、比揮発度 r_2 は、0.85より小さいことが好ましく、0.8以下であることがより好ましい。

[0074] 前記第4の混合物を蒸留する方法としては、従来公知の方法を特に限定なく用いることができる。第2の実施形態が、上記のような蒸留工程を含む場合、該工程における蒸留は、前記第3の混合物を蒸留する工程における蒸留と同様に、抽出蒸留に相当する。前記第2の抽出溶剤は、前記第1の抽出溶剤と同様に、抽出蒸留における抽出溶剤としての機能を果たしうるものが好ましい。

[0075] 次に、本発明の実施形態における物質の流れを、抽出蒸留を用いて第1の実施形態において、化合物(X 1)に対して親和性を有し、比揮発度 r_1 を1.15より大きくする第1の抽出溶剤を使用する場合を例に説明する。

[0076] 1 2 2 4 y dに対して親和性を有し、比揮発度 r_1 を0.85より小さくする抽出溶剤を使用する場合は、1 2 2 4 y dの流れと化合物(X 1)の流れが置き換わるだけで、同様に説明することができる。また、第1の混合物の代わりに第1の混合物とそれ以外の化合物を含む組成物を用いる場合も物質の流れは同様である。第2の実施形態においても、物質の流れは同様である。

[0077] 1 2 2 4 y d と化合物 (X 1) との混合物である第 1 の混合物と、第 1 の抽出溶剤とはいずれも、例えば、加圧で操作される抽出蒸留塔に供給される。第 1 の抽出溶剤の添加は、抽出蒸留の前であれば特にタイミングを問わない。第 1 の混合物に第 1 の抽出溶剤を加えて得られた第 3 の混合物を、抽出蒸留塔に供給してもよい。しかし、蒸留作業の効率の観点から、第 1 の混合物が供給された抽出蒸留塔に第 1 の抽出溶剤を供給するなどの方法で、第 3 の混合物が抽出蒸留塔内で調製され、調製と同時に蒸留が行われることが好ましい。

[0078] 抽出蒸留塔において第 1 の抽出溶剤を供給する位置は、第 1 の混合物を供給する位置より上方が好ましく、還流を供給する位置と同じ位置に第 1 の抽出溶剤を供給してもよい。場合により、第 1 の混合物と同じ段に供給してもよい。

[0079] 1 2 2 4 y d と化合物 (X 1) とを抽出蒸留によって効率的に分離する観点から、第 1 の抽出溶剤の第 1 の混合物中の 1 2 2 4 y d に対するモル比を、前記溶剤比 1 の範囲となるように調整することが好ましい。なお、抽出蒸留において、溶剤比 1 は分離の程度に影響を与えるので、抽出蒸留すべき第 1 の混合物の組成等に応じて、適宜選択できる。また、溶剤比 1 によって、抽出蒸留塔の必要段数を選択することもできる。

[0080] 第 1 の抽出溶剤と第 1 の混合物中の 1 2 2 4 y d の沸点が十分に離れており、蒸留塔内で還流する成分が該 1 2 2 4 y d のみであるとみなされる場合には、溶剤比 1 は、第 1 の抽出溶剤の該 1 2 2 4 y d の還流量に対するモル比とみなしてよい。

[0081] 第 1 の混合物と第 1 の抽出溶剤を含む第 3 の混合物は、抽出蒸留塔で抽出蒸留される。第 1 の混合物と第 1 の抽出溶剤とが、蒸留塔内に別々に供給される場合には、蒸留塔内で混合されることにより、第 3 の混合物を得てもよい。抽出蒸留は、一般に使用される蒸留装置、例えば棚段塔、充填塔などを使用できる。抽出蒸留の種々の条件、例えば、操作温度、操作圧力、還流比、蒸留塔の総段数、仕込み段の位置、抽出溶剤供給段の位置等は、特に限定

されず、目的とする分離を達成するために適宜選択できる。

[0082] さらに、抽出蒸留塔の塔頂部および塔底部の温度は、操作圧力ならびに留出物および缶出物の組成に応じて決まる。塔頂部や塔底部に設けられる凝縮器および再加熱器の温度を考慮して、経済的に蒸留操作を行うためには、塔頂部の温度は $-60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、塔底部の温度は $-30 \sim 250^{\circ}\text{C}$ とするのが好ましい。抽出蒸留は、バッチ式でも連続式でも、場合により留出物および缶出物を間欠的に抜き出したり、間欠的に仕込みを行う半連続式でも実施できる。第1の抽出溶剤については、蒸留装置に連続的に供給する必要がある。

[0083] 抽出蒸留により、抽出蒸留塔の塔頂側から、1224 y dを主成分とする留出物が得られ、塔底側から化合物(X1)と第1の抽出溶剤を含む缶出物が得られる。こうして、留出物として、化合物(X1)を実質的に含まない精製1224 y dを得ることができる。

[0084] 抽出蒸留塔の塔底側から得られる缶出物は、さらに蒸留することが好ましい。缶出物に含まれる第1の抽出溶剤と化合物(X1)とは、沸点差が大きいため、通常の蒸留操作で容易に分離することができる。該蒸留工程で得られた第1の抽出溶剤は、抽出蒸留工程で再使用することもできる。

実施例

[0085] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0086] (比揮発度の測定方法)

以下に、1224 y d(Z)と化合物(X2)を含む1224 y d(Z)組成物に含まれる各成分の比揮発度(比揮発度 r_2)を測定した例について記載する。1224 y d(Z)組成物として、表1に示す組成の組成物(以下、「組成物A」という。)を用いた。前記組成物Aは、1224 y d(Z)製造時に得られた1224 y d(Z)と、副生成物としての化合物(X2)を含む。組成物Aにおいて、1224 y d(Z)と化合物(X2)との比揮発度 r_2 を、以下の方法により測定した。

[0087] すなわち、内部を真空処理した100mLのシリンダ内に、組成物Aの30gを仕込み、外部ヒータで加熱することにより40℃に昇温した。そして、圧力が0.14MPaG（以下、Gはゲージ圧であることを示す。）となってから1時間保持してシリンダ内の組成を安定化させた後、気相および液相からサンプルを採取した。気相および液相の各サンプル中の1224yd（Z）と、化合物（X2）である1224yd（E）、226ca、226cb、1224zb、1224xeをそれぞれガスクロマトグラフィー（以下、「GC」と示す。）で分析し、各成分の組成を得た。GCはAgilent社製、Agilent7890を用いた。以下の実施例および比較例においても同様である。得られた組成を上記式（2）に挿入して比揮発度 r_2 を求めた。測定結果を表2に示す。

[0088] また、100mLのシリンダ内に組成物Aの30gとともに、溶剤としてメタノール、アセトン、ヘキサン、エタノール、1214ya、クロロホルムまたは225cbの30gを仕込み、前記と同様にして、組成物Aに各溶剤を加えた場合において、前記比揮発度 r_2 を測定した。なお、各溶剤を加えた場合の前記比揮発度 r_2 の測定は、シリンダ内の温度および圧力の条件を表2に示す通りに変えて行った。得られた比揮発度 r_2 の値を表2に示す。

[0089] [表1]

化合物	mol%
226ca	2.978
226cb	2.623
1224yd(Z)	65.895
1224zb	1.024
1224xe	4.611
1224yd(E)	21.917
その他	0.952
合計	100.000

[0090]

[表2]

抽出溶剤	なし	メタノール		アセトン		ヘキサン		エタノール		1214ya		クロロホルム		225cb	
温度	40°C	30°C	60°C	40°C	50°C	40°C	60°C	40°C	60°C	40°C	60°C	40°C	60°C	40°C	60°C
圧力[MPaG]	0.14	0.02	0.16	0.025	0.06	0.064	0.168	0.07	0.194	0.084	0.222	0.078	0.22	0.098	0.228
比揮発度 r ₂	226ca	1.282	1.274	1.282	1.289	0.961	0.953	1.137	1.170	1.034	1.060	0.900	1.001	1.020	1.144
	226cb	1.058	1.297	1.294	1.374	0.758	0.734	1.028	1.072	0.864	0.809	1.075	1.117	1.051	1.140
	1224yd(Z)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	1224zb	0.976	1.720	1.919	1.662	0.929	0.873	1.393	1.437	0.892	0.891	0.856	0.922	1.039	1.041
	1224xe	1.054	1.183	1.207	1.151	1.000	1.011	1.126	1.186	1.033	1.101	1.063	1.129	1.080	1.196
1224yd(E)	1.070	1.197	1.216	1.083	1.087	1.029	1.054	1.189	1.248	1.064	1.147	1.110	1.188	1.083	1.230

- [0091] 表2から、以下のことがわかる。組成物Aにおいて、抽出溶剤を加えていない状態での、1224 y d (Z) と、1224 y d (E)、226 c a、226 c b、1224 z b、または1224 x eとの比揮発度 r_2 は、いずれも、温度や圧力を調整することにより、0.9～1.1になりうる。よって、1224 y d (E)、226 c a、226 c b、1224 z b、1224 x eは化合物(X2)に相当する。
- [0092] メタノール、アセトン、ヘキサン、エタノール、1214 y a、クロロホルム、225 c bの各溶剤はいずれも、1224 y d (E)、226 c a、226 c b、1224 z bおよび1224 x eのうちの少なくとも1種について、1224 y d (Z) と、1224 y d (E)、226 c a、226 c b、1224 z bまたは1224 x eとの比揮発度 r_2 を1.15以上または0.85以下に示う溶剤である。
- [0093] したがって、これらの溶剤のうちで、比揮発度 r_2 を1.15以上に示う溶剤を第2の抽出溶剤として、1224 y d (Z) と化合物(X2)との第2の混合物と混合して、第4の混合物とし、該第4の混合物に対して抽出蒸留を行うことで、気相部に精製1224 y d (Z) を得ることができると考えられる。また、比揮発度 r_2 を0.85以下に示う溶剤を第2の抽出溶剤として、1224 y d (Z) と化合物(X2)との第2の混合物に混合して、第4の混合物とし、該第4の混合物に対して抽出蒸留を行うことで、液相部に精製1224 y d (Z) を得ることができると考えられる。
- [0094] 前記溶剤の中で、メタノールを用いた場合に、より多くの化合物(X2)の比揮発度 r_2 が、1.2超となることから、抽出蒸留により気相部に精製1224 y d (Z) を得るには、メタノールを第2の抽出溶剤として使用することが好ましい。
- [0095] 比揮発度 r_2 の値は、同じ溶剤を使用した場合でも温度が高い方が1から離れていく傾向があり、所定の温度範囲では高温で抽出蒸留を行うことで、1224 y d (Z) の分離を容易に行うことができると考えられる。
- [0096] 組成物Aを用いて、メタノールを第2の抽出溶剤とし、溶剤比を変えて比

揮発度 r_2 を測定したところ、表 3 に示す結果が得られた。なお、溶剤比は、メタノールの組成物 A 中の 1224yd(Z) に対するモル比である。組成物 A は、1224yd(Z) と化合物 (X2) のみからなり第 2 の混合物に相当する。表 3 から、化合物 (X2) についての比揮発度 r_2 は、ほぼ 1.2 以上となっており、溶剤比を大きくするほど、1224yd(Z) と化合物 (X2) との比揮発度 r_2 が大きくなることがわかる。

[0097] [表3]

抽出溶剤		メタノール				
圧力[MPaG]		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤比2[mol/mol] (溶剤/第2の混合物中の1224yd(Z))		15 (1/0.07)	30 (1/0.03)	60 (1/0.017)	76 (1/0.013)	3 (1/0.33)
比 揮 発 度 r_2	226ca	1.256	1.242	1.226	1.355	1.226
	226cb	1.537	1.667	2.031	1.827	1.405
	1224yd(Z)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	1224zb	1.941	2.016	2.121	2.285	1.216
	1224xe	1.223	1.263	1.290	1.312	1.197
	1224yd(E)	1.204	1.226	1.250	1.269	1.216

[0098] (実施例 1)

段数 65 段の抽出蒸留塔の塔頂部から 40 段目から、表 4 に示す組成の組成物(以下、「組成物 B」という。)を連続的に供給するとともに、上から 10 段目から、抽出溶剤であるメタノールを連続的に供給した。組成物 B は、1224yd(Z) と化合物 (X2) のみからなり第 2 の混合物に相当する。

抽出蒸留塔内の圧力を 0.1 ~ 0.15 MPaG、塔頂温度を 35 ~ 45 °C として、還流比(還流量/留出量) 20 で連続的に抽出蒸留を行った。次いで、抽出蒸留塔の塔頂側から留出物を抜き出し、塔底側から缶出物を抜き出した。

[0099] 抽出溶剤の還流量に対するモル比は 2.87 であった。この蒸留において、還流量は、抽出溶剤よりも沸点の低い第 2 の混合物中の 1224yd(Z) が蒸留塔上部で冷却されて、液化した量と考えてよい。したがって、抽出

溶剤の還流量に対するモル比は、溶剤比 2（抽出溶剤の第 2 の混合物中の 1224yd（Z）に対するモル比）としてよい。連続的に抽出蒸留塔の途中の段から供給された抽出溶剤の供給量と第 2 の混合物の供給量のモル比は 92.8 であった。

[0100] [表4]

化合物	mol%
1224yd(Z)	66.2617
1224yd(E)	22.8129
226ca	2.4763
226cb	2.6988
1224xe	4.7791
1224zb	0.6074
その他	0.3638
合計	100.0000

[0101] 次いで、抽出蒸留塔の塔底側から得られた缶出物を、溶剤回収塔に供給して蒸留し、抽出溶剤を分離して回収した。こうして抽出溶剤が分離された缶出物と、前記抽出蒸留塔の塔頂側から抜き出された留出物の組成を、それぞれ GC を用いて分析した。分析結果を表 5 に示す。

[0102] （実施例 2～6）

組成物 B とメタノールを、段数 65 段の抽出蒸留塔に供給し、塔頂温度 35～45℃、圧力 0.1～0.15 MPa G として、表 5 に示す条件とする。他は、実施例 1 と同様にして連続的に抽出蒸留を行った。そして、塔頂側から抜き出された留出物と、塔底側から抜き出された後、抽出溶剤が分離された缶出物の組成を、実施例 1 と同様に GC を用いて分析した。分析結果を表 5 に示す。

[0103] （比較例）

組成物 B を、段数 100 段の抽出蒸留塔に供給し、塔頂温度 35～45℃、圧力 0.1～0.15 MPa G として、還流比 50 で連続的に蒸留を行った。そして、塔頂側から留出物を抜き出すとともに、塔底側から缶出物を抜き出した。

[0104] 次いで、抽出蒸留塔から抜き出された留出物と缶出物の組成を、実施例 1 と同様に G C を用いて分析した。分析結果を表 5 に示す。

[0105]

[表5]

[illegible]

[0106] 表5から、組成物Bにメタノールを加えて抽出蒸留を行った実施例1～6では、抽出蒸留塔の塔頂側から、1224yd(Z)を極めて高濃度に含み、1224yd(Z)と共沸様組成物を形成する化合物(X2)を実質的に含まない精製1224yd(Z)が得られていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0107] 本発明によれば、1224ydと該1224ydと共沸様組成物を形成する化合物を含む混合物から、実質的に前記化合物を含まない精製1224ydを効率的に得ることができ、産業上の有用性が高い。また、1224yd(Z)と、1224yd(Z)と共沸組成物ないし共沸様組成物を含む混合物から、精製1224yd(Z)を効率的に得ることができ、産業上の有用性が高い。

請求の範囲

- [請求項1] 1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物(X1)との第1の混合物を、第1の抽出溶剤と接触させ、実質的に前記化合物(X1)を含まない精製1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを得る精製1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法。
- [請求項2] 1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(Z)と、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(Z)と共沸組成物ないし共沸様組成物を形成する化合物(X2)との第2の混合物を、第2の抽出溶剤と接触させ、実質的に前記化合物(X2)を含まない精製1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(Z)を得る精製1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(Z)の製造方法。
- [請求項3] 前記化合物(X1)は、前記第1の混合物において、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと化合物(X1)との比揮発度が0.9～1.1となる化合物である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記化合物(X2)は、前記第2の混合物において、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(Z)と化合物(X2)の比揮発度が0.9～1.1となる化合物である、請求項2に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記第1の抽出溶剤は、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンと化合物(X1)との比揮発度を、0.85より小さくしうるか、または1.15より大きくしうる溶剤である、請求項1または3に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記第2の抽出溶剤は、1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(Z)と化合物(X2)との比揮発度を、0.85より

小さくしうるか、または1.15より大きくしうる溶剤である、請求項2または4に記載の製造方法。

[請求項7] 前記第1の抽出溶剤は、炭素数1～3のアルコールおよびカルボニル基の炭素原子を除いた炭素数の合計が2～4のカルボニル化合物から選ばれる1種である、請求項1、3または5に記載の製造方法。

[請求項8] 前記第2の抽出溶剤は、炭素数1～3のアルコールおよびカルボニル基の炭素原子を除いた炭素数の合計が2～4のカルボニル化合物から選ばれる1種である、請求項2、4または6に記載の製造方法。

[請求項9] 前記第1の混合物と前記第1の抽出溶剤を混合して第3の混合物を得ることにより第1の混合物と第1の抽出溶剤を接触させ、前記第3の混合物を蒸留する、請求項1、3、5または7に記載の製造方法。

[請求項10] 前記第1の抽出溶剤の前記第1の混合物中の1-クロロ-2,3,3-テトラフルオロプロペンに対するモル比が、0.4～200となるように混合する、請求項9に記載の製造方法。

[請求項11] 前記第2の混合物と前記第2の抽出溶剤を混合して第4の混合物を得ることにより、第2の混合物と第2の抽出溶剤を接触させ、前記第4の混合物を蒸留する、請求項2、4、6または8に記載の製造方法。

[請求項12] 前記第2の抽出溶剤の前記第2の混合物中の1-クロロ-2,3,3-テトラフルオロプロペン(Z)に対するモル比が、0.4～200となるように混合する、請求項11に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C17/38(2006.01) i, C07C21/18(2006.01) i

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)

C07C17/38, C07C21/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
Y	JP 8-169850 A (Daikin Industries, Ltd.), 02 July 1996 (02.07.1996), example 4 (Family: none)	1-12
Y	JP 8-193039 A (Daikin Industries, Ltd.), 30 July 1996 (30.07.1996), example 4 (Family: none)	1-12

☒ 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

"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
18 April 2017 (18.04.17)

Date of mailing of the international search report
09 May 2017 (09.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007018

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-513673 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 05 June 2014 (05.06.2014), paragraphs [0005], [0014]; examples & US 2012 /0215037 A1 claims; examples; table 6; paragraphs [0006], [0016] & WO 2012/115930 A1 & EP 2678298 A1	1-12
Y	US 2010/0076231 A1 (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; paragraphs [0001], [0028], [0040], [0053] & WO 2008/054778 A2 & EP 2091899 A2	1-12
Y	US 2015/0259267 A1 (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 17 September 2015 (17.09.2015), claims; paragraphs [0019], [0039] (Family: none)	1-12
Y	WO 91/01287 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 February 1991 (07.02.1991), example 2; page 1, lines 14 to 24 & JP 3-52828 A & EP 436031 A1	1-12
Y	WO 2011/162336 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 December 2011 (29.12.2011), paragraphs [0008] to [0010], [0078]; examples (table 1) & JP 5713016 B1 & US 2011/0319678 A1 paragraphs [0008] to [0010], [0086]; examples & EP 2586762 A1	1-12
Y	JP 2010-531925 A (Arkema Inc.), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; paragraph [0012] & US 2011/0009678 A1 claims; paragraph [0018] & WO 2009/035893 A1	1-12
Y	JP 2010-202640 A (Central Glass Co., Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims; examples & US 2011/0270001 A1 claims; examples & WO 2010/090086 A1	1-12
Y	WO 2015/072460 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 May 2015 (21.05.2015), claims; examples & JP 2017-7946 A	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007018

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/105700 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 August 2012 (09.08.2012), claims; examples & JP 5971123 B1 & US 2013/0317262 A1 claims; examples & EP 2671860 A1	1-12
Y	JP 46-14725 B1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 April 1971 (20.04.1971), claims; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2013-521275 A (Daikin Industries, Ltd.), 10 June 2013 (10.06.2013), claims; examples & US 2013/0105296 A1 claims; examples & WO 2012/011609 A1 & EP 2550247 A1	1-12
Y	JP 11-043451 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 16 February 1999 (16.02.1999), claims; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 7-133240 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 23 May 1995 (23.05.1995), claims; examples & US 6179967 B1 claims; examples & EP 626362 A1	1-12
P,A	JP 2016-130236 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 July 2016 (21.07.2016), claims; examples & CN 105753634 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07C17/38(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i

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））

Int.Cl. C07C17/38, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
Y	JP 8-169850 A（ダイキン工業株式会社）1996.07.02, 例4（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 8-193039 A（ダイキン工業株式会社）1996.07.30, 例4（ファミリーなし）	1-12

☒ 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、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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

18.04.2017

国際調査報告の発送日

09.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

緒形 友美

4H

5280

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 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
Y	JP 2014-513673 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2014.06.05, [0005], [0014], 実施例 & US 2012/0215037 A1 (Claims, examples, table 6, [0006], [0016]), & WO 2012/115930 A1 & EP 2678298 A1	1-12
Y	US 2010/0076231 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2010.03.25, Claims, [0001], [0028], [0040], [0053] & WO 2008/054778 A2 & EP 2091899 A2	1-12
Y	US 2015/0259267 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2015.09.17, Claims, [0019], [0039] (ファミリーなし)	1-12
Y	WO 91/01287 A1 (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 1991.02.07, example2、第1頁14-24行目 & JP 3-52828 A & EP 436031 A1	1-12
Y	WO 2011/162336 A1 (旭硝子株式会社) 2011.12.29, [0008]-[0010], [0078], 実施例 (表1) & JP 5713016 B1 & US 2011/0319678 A1 ([0008]-[0010], [0086], examples) & EP 2586762 A1	1-12
Y	JP 2010-531925 A (アーケマ・インコーポレイテッド) 2010.09.30, 特許請求の範囲、[0012] & US 2011/0009678 A1 (Claims, [0018]) & WO 2009/035893 A1	1-12
Y	JP 2010-202640 A (セントラル硝子株式会社) 2010.09.16, 特許請求の範囲、実施例 & US 2011/0270001 A1 (Claims, examples) & WO 2010/090086 A1	1-12
Y	WO 2015/072460 A1 (旭硝子株式会社) 2015.05.21, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2017-7946 A	1-12
Y	WO 2012/105700 A1 (旭硝子株式会社) 2012.08.09, 特許請求の範囲、実施例 & JP 5971123 B1 & US 2013/0317262 A1 (Claims, examples) & EP 2671860 A1	1-12
Y	JP 46-14725 B1 (旭硝子株式会社) 1971.04.20, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2013-521275 A (ダイキン工業株式会社) 2013.06.10, 特許請求の範囲、実施例 & US 2013/0105296 A1 (Claims, examples) & WO 2012/011609 A1 & EP 2550247 A1	1-12

C (続き) . 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
Y	JP 11-043451 A (昭和電工株式会社) 1999. 02. 16, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 7-133240 A (昭和電工株式会社) 1995. 05. 23, 特許請求の範囲、 実施例 & US 6179967 B1(Claims, examples) & EP 626362 A1	1-12
P, A	JP 2016-130236 A (旭硝子株式会社) 2016. 07. 21, 特許請求の範囲、 実施例 & CN 105753634 A	1-12