

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4610065号  
(P4610065)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int. Cl.		F I
<b>C07C 27/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 27/00
<b>C07C 29/124</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 29/124
<b>C07C 31/38</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 31/38
<b>C07C 67/11</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 67/11
<b>C07C 69/675</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 69/675

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-289989 (P2000-289989)	(73) 特許権者	591180358
(22) 出願日	平成12年9月25日(2000.9.25)		東ソー・エフテック株式会社
(65) 公開番号	特開2002-105009 (P2002-105009A)		山口県周南市開成町4988番地
(43) 公開日	平成14年4月10日(2002.4.10)	(74) 代理人	100087398
審査請求日	平成19年9月12日(2007.9.12)		弁理士 水野 勝文
		(74) 代理人	100067541
			弁理士 岸田 正行
		(74) 代理人	100103506
			弁理士 高野 弘晋
		(72) 発明者	温井和則
			山口県徳山市児玉町2丁目12番
		(72) 発明者	阿部裕之
			山口県防府市多々良1丁目4-30-5
		(72) 発明者	荒井昭治
			山口県徳山市遠石3丁目8-52
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機溶媒洗浄液の回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非プロトン性極性溶媒の存在下に、1, 1, 1-トリフルオロ-2-クロロエタンと有機カルボン酸カリウム塩を反応させて、2, 2, 2-トリフルオロエタノールおよび/または有機カルボン酸2, 2, 2-トリフルオロエチルエステルを製造する工程で、副生する塩化カリウムを有機溶媒で洗浄した後、洗浄液から有機溶媒を蒸留回収する方法において、蒸留釜液中に界面活性剤を存在させることを特徴とする有機溶媒の蒸留回収方法。

【請求項2】

前記界面活性剤が陰イオン界面活性剤であることを特徴とする請求項1に記載の有機溶媒の蒸留回収方法。

【請求項3】

前記有機溶媒が、含水有機溶媒であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の有機溶媒の蒸留回収方法。

【請求項4】

前記有機溶媒が、メタノール、エタノールおよびアセトンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の有機溶媒の蒸留回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の反応系において、副生する塩化カリウムを有機溶媒で洗浄した後、洗浄液から有機溶媒を効率的に蒸留回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

2, 2, 2 - トリフルオロエタノールは、医薬中間体、特に、麻酔剤の原料として、一方、有機カルボン酸 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエステル、特に、ビニルエステルは、塗料分野および光学材料などに、極めて重要な化合物である。これらの重要な含フッ素化合物を製造する方法は、例えば、特公昭64 - 9299号公報、特公昭64 - 9300号公報に開示されている。このプロセスでは、所望の生成物に加えて、等モル量の塩化カリウムが副生する。この塩化カリウムは、フッ素を含む有機物および/または有機物のカリウム塩などを

10

【0003】

本発明者らは、この塩化カリウムを特定の有機溶媒で洗浄すると、フッ素を含む有機物および/または有機物のカリウム塩などを効率的に取り除くことができること、および洗浄された塩化カリウムは、カリウム肥料として利用できることを見出し、特許出願した(特願平11 - 308905号)。しかしながら、特願平11 - 308905号によれば、洗浄に用いる特定の有機溶媒は、多量に必要であり、工業的プロセスを想定すると、当然ながら回収し再使用することが必要である。

【0004】

本発明者らは、特願平11 - 308905号明細書の技術を注意深くトレースし、副生した塩化カリウムの洗浄に使用した特定の有機溶媒を蒸留回収した。その結果、蒸留回収を行う際、缶液に不溶で粘ちょうな固形物が多量に析出した。この固形物は、排出時に底部液の抜き出し配管に詰るとか、蒸留釜の壁面に付着し、熱伝達を阻害して蒸留不能の原因となった。このため、蒸留回収設備の運転を中断し、この固形物を溶解することのできる有機溶媒で洗浄等を行うとか、蒸留塔、配管の溶媒洗浄、分解清掃等を行う必要があり、生産性の著しい低下、不定期な作業量の増加等、工業的な回収プロセスとしては、費用面、運転面で大きな問題となっていた。

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明が解決しようとする課題は、副生した塩化カリウムの洗浄に使用した特定の有機溶媒を蒸留回収する方法において、缶液に不溶で粘ちょうな固形物が多量に析出し、蒸留回収操作が不可能となることを防止することである。この課題を解決することにより、前記公知文献に記載された2, 2, 2 - トリフルオロエタノールおよび/または有機カルボン酸 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエステルを製造するプロセスが始めて工業的なプロセスとなる。

30

【0006】

【発明が解決するための手段】

このような状況に鑑み、本発明者らは、この有機溶媒の蒸留回収について鋭意研究を重ねた。その結果、驚くべきことに、蒸留釜液中に界面活性剤を存在させるだけで、缶液に不溶で粘ちょうな固形物が多量に析出する問題点を防止することができることを見出し本発明を完成するに至ったものである。

40

【0007】

即ち、本発明は、非プロトン性極性溶媒の存在下に、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - クロロエタンと有機カルボン酸カリウム塩を反応させて、2, 2, 2 - トリフルオロエタノールおよび/または有機カルボン酸 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエステルを製造する工程で、副生する塩化カリウムを有機溶媒で洗浄した後、洗浄液から有機溶媒を蒸留回収する方法において、蒸留釜液中に界面活性剤を存在させることを特徴とする有機溶媒の蒸留回収方法に関するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

50

本発明において、特定の有機溶媒で洗浄される塩化カリウムは、非プロトン性極性溶媒存在下に、1, 1, 1-トリフルオロ-2-クロロエタンと有機カルボン酸カリウム塩を反応させ、2, 2, 2-トリフルオロエタノールおよび/または有機カルボン酸の2, 2, 2-トリフルオロエチルエステルを製造法において副生される塩化カリウムである。

【0009】

ここで、非プロトン性極性溶媒とは、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらのうち、より好ましくは、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチル-2-ピロリドン、スルホランである。

10

【0010】

また、有機カルボン酸カリウム塩とは、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、蔞酸、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、 $\alpha$ -ヒドロキシ酪酸、6-ヒドロキシヘキサン酸などの飽和、不飽和の脂肪族モノカルボン酸類、脂肪族ジカルボン酸類および水酸基を有する脂肪族カルボン酸、さらに安息香酸、フェニル酢酸、サリチル酸、フタル酸類などの芳香族カルボン酸類などのカリウム塩である。これらの有機カルボン酸のカリウム塩は、市販の有機カルボン酸と苛性カリより容易に合成できるし、また、入手可能ならば、市販品を利用できる。

【0011】

本発明によれば、前記の原料を用いて、塩化カリウムを副生する2, 2, 2-トリフルオロエタノールおよび/または有機カルボン酸の2, 2, 2-トリフルオロエチルエステルを製造する反応に実施することができる。反応の方法や諸条件は、前記の公知文献により適宜選択してよい。以下にその代表例として、 $\gamma$ -ブチロラクトンを溶媒とし、1, 1, 1-トリフルオロ-2-クロロエタンと $\alpha$ -ヒドロキシ酪酸カリウムを反応させて、2, 2, 2-トリフルオロエタノールを合成する方法について説明する。

20

【0012】

加圧反応器に、溶媒の $\gamma$ -ブチロラクトンを仕込み、原料の1, 1, 1-トリフルオロ-2-クロロエタンと $\alpha$ -ヒドロキシ酪酸カリウムを加える。次に、反応温度を180~220℃とし、4~8時間攪拌下に反応を完結させる。このあと、未反応の1, 1, 1-トリフルオロ-2-クロロエタンをパージした後、加圧容器中の反応溶液を蒸留塔釜に移液する。これを粗蒸留して、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、水を抜き出すと、残りの釜液中に $\gamma$ -ブチロラクトン、ヘビー留分と共に、副生した塩化カリウムがスラリーの形で含まれている。

30

【0013】

副生塩化カリウムは、このスラリー液より、例えば、濾過、遠心沈降等の操作により、 $\gamma$ -ブチロラクトンとヘビー留分から固液分離して回収される。分離された溶液は再び反応に利用される。一方、分離された副生塩化カリウムは、まだ溶媒を含み、さらに減圧下に加温し、この溶媒は回収される。

【0014】

このようにして得られた副生塩化カリウムは、白色またはうすい褐色の固体であり、数ミクロン~数百ミクロンの粒子である。この副生塩化カリウムは、溶媒の種類、反応条件などにも左右されるが、通常、水分を殆ど含まない。

40

【0015】

この副生塩化カリウムを洗浄する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトン等を用いることができる。これらの有機溶媒は、含水有機溶媒として用いることが、水を含むことにより、付着している有機物の洗浄効果が高くなる点で好ましい。

【0016】

副生塩化カリウムの含水有機溶媒による洗浄法としては、例えば、容器に副生塩化カリウムと溶媒を仕込み、攪拌しながらスラリー液として洗浄する回分法や連続法、副生塩化カリウムに直接洗浄液を散布しながら洗浄するリンス法などが採用できる。

50

## 【0017】

これらの方法において、含水有機溶媒で洗浄するが、含まれる水の量は、有機溶媒に対して1～50重量%であるが、好ましくは、5～20重量%がよい。水含有量が1重量%未満では、洗浄効果が小さくなり、一方、50重量%を超えると、副生塩化カリウムが溶解し、洗浄用有機溶媒の中に塩化カリウム量が増え、循環することになるので、経済的に不利となる。

## 【0018】

洗浄に用いられる含水有機溶媒は、蒸留で回収することより、水の沸点より低い必要ことが望ましく、メタノール、エタノール、アセトン等を用いることができる。これらの溶媒は、単一溶媒または混合溶媒として用いることができる。

10

## 【0019】

蒸留回収の方法は、特に限定されるものではないが、バッチまたは連続のいずれでも構わない。また、蒸留塔の段数、還流比等は回収する溶媒の純度等により任意に選択できる。蒸留缶の型式は、自然循環式、強制循環式いずれの型式でも構わない。釜液の抜き出しは、Uシールによる抜き出し、液面計により制御する方法等の方法でも構わない。

## 【0020】

界面活性剤の添加方法は、バッチの場合は、洗浄液とともに適当量の水、界面活性剤を添加しておき、蒸留を行う方法がある。連続の場合は、釜液は連続的に抜き出すことになるが、界面活性剤の添加は、釜内の濃度が一定になるように、添加する。この界面活性剤の投入は、釜または蒸留塔供給液に添加するいずれの方法でも構わない。

20

## 【0021】

本発明において蒸留釜に存在させる界面活性剤は、陰イオン系、陽イオン系、両性系、非イオン系いずれを用いることも可能である。例えば、陰イオン系界面活性剤としては、脂肪酸石けん、N-アシルアミノ酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシルペプチド、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルアリルエーテル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩、アルキル燐酸塩、アルキルエーテル燐酸塩、アルキルアリルエーテル燐酸塩、フルオロアルキルカルボン酸塩、フルオロアルキルスルホン酸塩などが使用できる。陽イオン系としては、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ベンザルコニウム塩、ピリジニウム塩等が使用できる。両性系としては、カルボキシベタイン系、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタインなどが使用できる。非イオン系としては、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、グリセリン酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミドなどが使用できる。これらのうち好ましい界面活性剤として、陰イオン界面活性剤の脂肪酸石けん、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩等を挙げることができる。

30

## 【0022】

また、これらの、界面活性剤を混合して製品化している石けん、洗剤等も使用できる。

40

## 【0023】

添加する界面活性剤の濃度は、特に規定されるものではないが、水の量に対して望ましくは、0.01重量%から10重量%、さらに望ましくは0.1重量%から1重量%である。界面活性剤の添加量が0.01重量%未満では、缶液で不溶な粘ちような固形物が析出することを防止できず、また10重量%を超えると、添加量が大きくなり工業的なプロセスとして経済的ではなく好ましくない。

## 【0024】

界面活性剤の効果は、明確では無いが、洗浄液に溶け込んだ副生塩化カリウム中に含まれる高沸点有機化合物を蒸留釜内で凝固や固着させることなく、流動性を与えることができる。少量の界面活性剤で、粘ちようで付着性の強い高沸点有機物を流動化させ、その状態

50

に維持することができるため、蒸留釜内での付着、固体同士の再凝集がないためと考えられる。この高沸点有機物は、反応中に有機カルボン酸類の分解、重合等で生成したものと考えられる。これらの高沸点有機物は、有機溶媒には溶け易いが、水には解けずらいため、釜の水の濃度が高くなると、高濃度な粘ちょうな固形物として析出する。また、温度が低くなると粘度はさらに高くなり、固化し易くなる。また、水より比重が大きいため、釜の底部又は釜液の排出ラインに堆積し易い性質のものである。そのため、界面活性剤の存在なしに、蒸留釜にあると、液体のみ排出され、固形物は排出されず釜内に滞留し、つまりの原因になったり、釜内に付着し、ジャケット、コイル等からの伝熱を阻害して、蒸留釜の炊き上げることができなくなるものと考えられる。

【0025】

10

図1により、本発明の有機溶媒の蒸留回収方法の一実施形態を説明する。

【0026】

蒸留釜1に水または蒸留供給液を満たしておく。蒸留釜1のジャケットにスチーム9を供給し、蒸留操作を開始する。凝縮器3で凝縮された液はすべて還流ライン7より、蒸留塔2に還流させ平衡蒸留の状態を待機しておく。次に、蒸留塔2に蒸留供給液を5を供給開始する。回収される液は、留出ライン6を通じて、留出液受器4に回収される。回収液の含水率は、還流ライン7の流量と留出ライン6の液量の比(還流比)を変化させることにより調節できる。蒸留釜1には、水と高沸点の有機物が濃縮されるが、釜液排出ライン8より排出される。排出方法は、蒸留釜の液面変動を少なくするため、Uシールラインにより抜き出さず方法、液面計により液面を監視しながら抜き出す方法で行う。界面活性剤の投入は、蒸留釜中の濃度を考慮し、蒸留釜1に直接、連続または間欠で投入する。

20

【0027】

本発明によれば、かくして、洗浄に用いた有機溶媒を、釜液抜き出し時につまりを生じさせることなく、また蒸留釜の炊き上げ不能を起こすことなく、使用した有機溶媒を蒸留回収することが可能となった。

【0028】

【発明の効果】

非プロトン性極性溶媒の存在下に、1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタンと有機カルボン酸カリウム塩を反応させて、2,2,2-トリフルオロエタノールおよび/または有機カルボン酸の2,2,2-トリフルオロエチルエステルを製造する方法において、副生する塩化カリウムを有機溶媒類で洗浄後、洗浄液を回収する方法において、釜液の抜き出し時のつまり、蒸留釜の炊き上げ不能等の工業プロセスとしては大きな問題点があった。

30

【0029】

本発明により、これらの操作上の問題点を解消でき、この結果、操作性の大幅な向上、問題点を解消するための定期、不定期の分解清掃等の作業を行わなう頻度が著しく少なくなることが可能となり、溶媒回収にかかる費用、作業量の大幅な削減となった。

【0030】

【実施例】

つぎに実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

40

【0031】

参考例1

電磁攪拌機を備えた2000Lオートクレーブに - ブチロラクトン1100kg、水35kg、 - ヒドロキシ酪酸カリウム220kg、1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタン240kgを加え、密閉後200 に加温し、6時間反応を行った。反応後、1,1,1-トリフルオロ-2-クロロエタン、2,2,2-トリフルオロエタノール、水と同伴する - ブチロラクトンを単蒸留により抜き出した。残渣を室温まで冷却後、副生した塩化カリウムを濾別した。この固形物を2kPa下、110 で4時間乾燥し、生塩155kgを得た。

50

## 【0032】

この生塩には水分は含まれず、有機物が7.9%残っており、これを生塩とした。有機物の測定は、生塩を空气中600で1時間強熱し、減量分を有機成分とした。

## 【0033】

## 実施例1

参考例1で得た生塩1000kgを10%含水メタノール1000kgと攪拌、静置して、その上澄み液を約700kg取得した。蒸留釜に水を満たして、この液を図1に示す常圧連続蒸留装置(塔径60mm、塔長(充填層)1000mm、充填物:ポールリング、リボイラ:20L容器)で、フィード速度2L/min、還流比2で回収蒸留を行った。蒸留の際、蒸留釜に2g/minで花王株式会社製「チェリーナ」(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸等含有、濃度23%)を添加した。5時間の蒸留中、配管の詰まり、操作上の変化等は無かった。

10

## 【0034】

## 比較例1

実施例1において、花王株式会社製チェリーナを添加せずに回収蒸留を行った。約1時間後、蒸留釜の液面の上昇があり、釜液の排出が無くなった。蒸留を停止して、配管を分解したところ、配管中に褐色の固形物が配管を閉塞していることが確認された。この固形物を除去後、回収蒸留を再開したが、約30分後の同様に蒸留釜の液面の上昇があり、釜液の排出が無くなり、排出ラインのつまりが発生し、蒸留を中断した。

## 【0035】

## 実施例2

実施例1において花王株式会社製チェリーナの添加速度を0.2g/minで行った以外、同様な回収蒸留を行った。5時間の蒸留中、配管のつまり、操作上の変化等は無かった。

20

## 【0036】

## 実施例3

実施例1において添加する界面活性剤を35%ラウリン酸ソーダ水溶液とした以外、同様な回収蒸留を行った。5時間の蒸留中、配管のつまり、操作上の変化等は無かった。

## 【0037】

## 実施例4

参考例1で得た生塩1000gを10%含水メタノール1000gと攪拌し、濾過して濾液を得た。ガラス製1500mlの3口フラスコに、その濾液に水100gと1gの35%ラウリン酸ソーダ水溶液を添加して、内径30mm、高さ200mmの蒸留塔に直系4mm長さ4mmのガラス製ラジヒリングを充填し、還流比1にてメタノールを蒸留した。約90%のメタノールを抜き出したところで、蒸留をやめて、3口フラスコを室温までもどした。この時、釜液は、褐色の固体が分散した状態のスラリーで、3口フラスコの壁に付着していなく、フラスコを傾けることによりスラリー状態で抜き出すことができた。

30

## 【0038】

## 比較例2

実施例4で35%ラウリン酸ソーダ水溶液を添加せずに、同様の蒸留をおこなった。この時、釜の液は、液体と褐色の粘調物に分離しており、フラスコを傾けることにより、釜液を抜き出そうとしたが、固形物はフラスコに付着しており、1/3程度しか抜き出すことができなかった。

40

## 【0039】

## 実施例5

35%ラウリン酸ソーダ水溶液の添加量を1gを0.1gに変えた以外は実施例4の方法と同様の蒸留操作を行った。その結果、この時、釜液は、褐色の固体を分散した状態のスラリーで、壁に付着していなく、フラスコを傾けることにより簡単にスラリー状態で抜き出すことができた。

## 【0040】

## 実施例6

35%ラウリン酸ソーダ水溶液をライオン株式会社製「ママレモン」(直鎖アルキルベン

50

ゼンシルホン酸ナトリウム等含有、濃度27%)に変えた以外実施例4同様な蒸留操作を行った。その結果、この時、釜液は、褐色の固体を分散した状態のスラリーで、壁に付着していません、フラスコを傾けることにより簡単にスラリー状態で抜き出すことができた。

【0041】

実施例7

35%ラウリン酸ソーダ水溶液を粉末洗濯石けんに変えた以外実施例4同様な蒸留操作を行った。その結果、この時、釜液は、褐色の固体を分散した状態のスラリーで、壁に付着していません、フラスコを傾けることにより簡単にスラリー状態で抜き出すことができた。

【0042】

実施例8

10%含水メタノールを10%含水エタノールに変えた以外は、実施例4同様な蒸留操作を行った。その結果、この時、釜液は、褐色の固体を分散した状態のスラリーで、壁に付着していません、フラスコを傾けることにより簡単にスラリー状態で抜き出すことができた。

【0043】

実施例9

10%含水メタノールを10%含水アセトン変えた以外実施例4同様な蒸留操作を行った。その結果、この時、釜液は、褐色の固体を分散した状態のスラリーで、壁に付着していません、フラスコを傾けることにより簡単にスラリー状態で抜き出すことができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するための蒸留装置の一実施形態を示すフロー図。

【符号の簡単な説明】

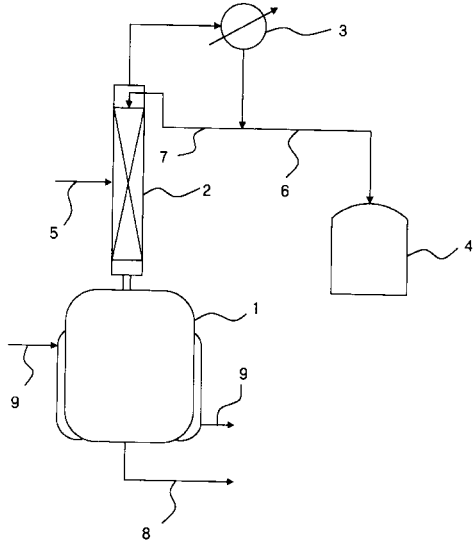
- 1 蒸留釜
- 2 蒸留塔
- 3 凝縮器
- 4 留出液受器
- 5 蒸留供給液
- 6 留出ライン
- 7 還流ライン
- 8 釜液排出ライン
- 9 スチーム

10

20

30

【図1】



---

フロントページの続き

審査官 増永 淳司

- (56)参考文献 特開昭59-13742(JP,A)  
特表2000-506842(JP,A)  
米国特許第4600795(US,A)  
特開2001-130987(JP,A)  
特開2000-210679(JP,A)  
特開平8-208557(JP,A)  
特開平1-113338(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 27/00  
C07C 29/124  
C07C 31/38  
C07C 67/11  
C07C 69/675  
CA/REGISTRY(STN)