

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5823611号  
(P5823611)

(45) 発行日 平成27年11月25日(2015.11.25)

(24) 登録日 平成27年10月16日(2015.10.16)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 7 C 51/44 (2006.01)** C O 7 C 51/44  
**C O 7 C 53/16 (2006.01)** C O 7 C 53/16

請求項の数 14 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-516231 (P2014-516231)	(73) 特許権者	509131443
(86) (22) 出願日	平成24年3月13日 (2012. 3. 13)		アクゾ ノーベル ケミカルズ インター ナショナル ベスローテン フェンノート シャップ
(65) 公表番号	特表2014-523424 (P2014-523424A)		Akzo Nobel Chemical s International B. V
(43) 公表日	平成26年9月11日 (2014. 9. 11)		.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/054310		オランダ国 アメルスフォールト スタシ オンストラート 77
(87) 国際公開番号	W02012/175229		Stationsstraat 77, 3811 MH Amersfoort, Netherlands
(87) 国際公開日	平成24年12月27日 (2012.12.27)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成26年1月24日 (2014. 1. 24)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	11170773.3		
(32) 優先日	平成23年6月21日 (2011. 6. 21)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	61/504,422		
(32) 優先日	平成23年7月5日 (2011. 7. 5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抽出蒸留によるモノクロロ酢酸とジクロロ酢酸の分離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

抽出蒸留によってモノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を互いに分離する方法であって、  
 ( i ) モノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を含む混合物を、化学的に安定であり、かつ 65 kJ/モル ~ 110 kJ/モルの間の BF<sub>3</sub> 親和性を有する抽出剤と接触させる工程、ここで、用語「化学的に安定な」は、抽出剤の 45% 未満 (モル基準で) が、1:1 のモル比でのジクロロ酢酸の存在下で、160 で 24 時間保持した場合に変性することを意味する

( i i ) 前記混合物を蒸留してモノクロロ酢酸流と、ジクロロ酢酸と前記抽出剤を含む流れとを得る工程、および

( i i i ) 前記抽出剤を再生する工程を含む方法。

【請求項 2】

前記抽出剤が、ホスフィンオキシド、アルデヒド、ケトン、エーテルおよびアミドからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記抽出剤が、70 kJ/モル ~ 100 kJ/モルの間の BF<sub>3</sub> 親和性を有する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ジクロロ酢酸が、モノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を含む混合物中に少なくとも 50 pp

mの量で存在する、および前記混合物が、場合により酢酸を含んでいてもよい、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記モノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を含む混合物を、工程(i i)の前におよび/または工程(i i)の間に前記抽出剤と接触させる、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記抽出剤が、テトラグライム、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジペンチルエーテル、およびジヘキシルケトンからなる群から選択される、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項7】

再生された抽出剤を工程(i)に再循環させる、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

工程(i i)が、リボイラーとコンデンサーを含んでいる蒸留カラムで実施される、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

工程(i i)が、500ミリバールよりも低い圧力および453Kよりも低い前記蒸留カラムの底部の温度で実施される、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

20

工程(i i i)において、前記抽出剤を、ジクロロ酢酸と抽出剤を含む前記流れのストリップングまたは蒸留によって再生させる、請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

回収されたジクロロ酢酸を、その後に水素添加工程に供してモノクロロ酢酸(MCA)を生成させる、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

工程(i i i)が、250ミリバールよりも低い圧力および493Kよりも低い前記蒸留カラムの底部の温度で実施される、請求項8から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

30

工程(i)における抽出剤とジクロロ酢酸(DCA)の比が、モル基準で0.5~50の間にある、請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

少なくとも工程(i i)および(i i i)が、Petlyukカラムまたは垂直分割型カラムで実施される、請求項1から13のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、抽出蒸留によってモノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を互いに分離する方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

モノクロロ酢酸を製造するための主な工業的経路は、酢酸を塩素と反応させることにある。このような方法は、一般的に公知であり、一般的に反応器を使用し、反応器で液状酢酸(HAc)の混合物を、触媒の存在下で、無水条件下で塩素と反応させる。反応器において、モノクロロ酢酸(MCA)とガス状HClが、副生物と一緒に形成され、副生物の例は、ジクロロ酢酸(DCA)とトリクロロ酢酸(TCA)である。

【0003】

塩素化後に、DCAは、MCA含有反応生成物混合物に相当な量で存在し、典型的には約3~10重量%の量で存在する。MCA中のDCAの量を減少させるために、MCA /

50

D C Aを含有する生成物混合物は、精製方法に供すべきである。公知の精製法として、(溶解)結晶化、および水素添加触媒の存在下で水素によるD C Aの還元が挙げられる。これらの方法は、既に精製されているが未だ少量のD C Aを含んでいるM C A / D C A流に適用することができるが、かなり多量のD C A(典型的には50ppm~70重量%の範囲内のD C A濃度)を含む流れにも適用することができる。

【0004】

溶解結晶化を用いて、粗製モノクロ酢酸供給材料中のジクロ酢酸の濃度は、1段階再結晶化によって約4の係数(factor)、すなわち、例えば3から0.7-0.8重量%までの係数に低下させることができるだけである。従って、純粋なモノクロ酢酸を製造するためには、溶解結晶化が数回繰り返される。数回の結晶化の後に、母液は、相変わらずモノクロ酢酸とジクロ酢酸の混合物を含んでいる。この母液は、冷却条件に応じて未だ少なくとも30重量%のモノクロ酢酸を含んでいるが、さらなる結晶化によって販売可能な製品に変えることはできない。従って、前記母液を廃棄する必要がないようにモノクロ酢酸とジクロ酢酸を互いに分離する経済的に可能な方法であって、溶解結晶化方法を不必要にさえし得る方法に対する要求がある。

10

【0005】

モノクロ酢酸とジクロ酢酸の沸点は、非常に近い(それぞれ189と194)ので、モノクロ酢酸とジクロ酢酸は、蒸留のみでは互いから容易に分離することができない。なぜならば、これら2つの成分の揮発度はほぼ同じであり、これらの成分はほぼ同じ温度で同様の速度で蒸発し、通常の蒸留を非実用的にするからである。しかし、1に近い相対揮発度値を有する混合物中の複数の成分は、抽出蒸留によって分離し得ることは公知である。抽出蒸留は、混合物の複数の成分に個別に相互作用し、それによってこれらの成分の相対揮発度を変化させる第三成分(以下、抽出剤またはE Aという)の存在下での蒸留である。これは、新たな三成分構成混合物を通常の蒸留で分離することを可能にする。抽出蒸留の本質は、例えばJ.F. Richardson, J.H. Harker, and J.R. Backhurst, in Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Vol.2, 5th edition (2002), Butterworth-Heinemann, pages 617-619およびHannsjoerg Freund and Kai Sundmacher, 「Process Intensification, 4. Plant Level」(published Online: 15 JUL 2011), page 22, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Extractive Distillation [187-190]に説明されている。

20

30

【0006】

抽出蒸留によってモノクロ酢酸とジクロ酢酸を互いに分離する方法は、特公昭47-30165号公報により公知である。それには、抽出剤として硫酸の使用が記載されている。モノクロ酢酸とジクロ酢酸を含む混合物への硫酸の添加は、結果として揮発度の相違の増大をもたらす。蒸留の際に、少量のモノクロ酢酸を含有するジクロ酢酸が、頂部で蒸留され、一方、底部生成物は、モノクロ酢酸と硫酸の混合物であって極めて少量のジクロ酢酸を含有する混合物である。底部生成物は、その後に蒸留されてモノクロ酢酸と硫酸を生成する。しかし、この方法の欠点は、このようにして得られたモノクロ酢酸を、精製のために結晶化工程に供しなければならないことである。また、最後にD C A頂部生成物になり得る微量の硫酸は、D C AをM C Aに転化させるための後続の水素添加工程で使用する触媒の失活増強を招くであろう。

40

【0007】

特公昭47-29886号公報には、スルホランを抽出剤として使用する同様の方法が開示されている。スルホランの抽出剤としての使用が、抽出剤を比較的容易に回収し、再使用できるという利点を有することは確かである。しかし、この場合もまた、ジクロ酢酸からモノクロ酢酸の分離の程度は、M C A / D C Aの系の相対揮発度の達成される改善がわずかであることから、改良の余地を残す。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

50

【特許文献1】特公昭47-30165号公報

【特許文献2】特公昭47-29886号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】J.F. Richardson, J.H. Harker, and J.R. Backhurst, in Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Vol.2, 5th edition (2002), Butterworth-Heinemann, pages 617-619

【非特許文献2】Hannsjorg Freund and Kai Sundmacher, 「Process Intensification, 4. Plant Level」 (published Online: 15 JUL 2011), page 22, in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Extractive Distillation [187-190]

10

【発明の概要】

【0010】

従って、本発明の目的は、抽出蒸留によってモノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を互いに分離する方法であって、良好な分離が達成されるので経済的に実行可能であり、同時に使用する抽出剤を比較的容易に再生できる方法を提供することにある。

【0011】

この目的は、特定の抽出剤を使用すると果たされることが意外にも見出された。

【0012】

さらに具体的には、本発明は、抽出蒸留によってモノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を互いに分離する方法であって、(i)モノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を含む混合物を、化学的に安定であるおよび65kJ/モル~110kJ/モルの間のBF<sub>3</sub>親和性を有する抽出剤と接触させる工程、(ii)前記混合物を蒸留してモノクロロ酢酸流と、ジクロロ酢酸と前記抽出剤を含む流れとを得る工程、および(iii)前記抽出剤を再生する工程を含む方法に関する。前記モノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を含む混合物は、蒸留工程(ii)の前および/または蒸留工程(ii)の間に前記抽出剤と接触させることが注目される。さらに具体的には、工程(i)において、MCAとDCAを含む混合物と、抽出剤との接触は、抽出蒸留を実施するために使用するカラムの内部で実施することができる。しかし、MCAとDCAを含む混合物は、抽出蒸留に使用するカラムに入れる前に抽出剤と接触させる(すなわち、MCAとDCAを含む混合物を、抽出剤と予備混合し、得られる混合物を、抽出蒸留を実施するためにカラムに供給する)ことも可能である。上記2つの技法の組み合わせも可能である。MCAとDCAを含む混合物を、抽出蒸留カラム内部で抽出剤と接触させることが好ましいことが注目される。この場合には、好ましくは、抽出剤は、この場合に微量のDCAを捕捉するためにカラム内のより高い位置に過剰の抽出剤が存在するように、MCAとDCAを含む混合物を前記カラムに供給する段階よりも上流の段階で前記カラムに供給される。

20

30

【発明を実施するための形態】

【0013】

本明細書全体を通じて使用する用語「抽出剤」は、モノクロロ酢酸(MCA)よりもジクロロ酢酸(DCA)と強い錯体(complex)を形成する任意の添加剤を表すことを意味する。定義によれば、抽出剤は、分離すべき成分よりも揮発度が小さい。

40

【0014】

抽出剤のBF<sub>3</sub>親和性は、Christian Laurence and Jean-Francois Gal, Lewis Basicity and Affinity Scales, Data and Measurement, 2010, John Wiley & Sons Ltd, ISBN 978-0-470-74957-9, Chapters 3 and 7に記載されている試験法に従って測定することができる。前記試験法の簡単な記載を、以下に提供する。

【化1】



50

(LBは、ルイス塩基、すなわち抽出剤である)

【0015】

錯体形成反応(1)で放出される熱は、298Kで温度調節された熱流束微量熱量計で測定される。測定セルには、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中のルイス塩基(すなわち、抽出剤)の希薄溶液約 $3\text{cm}^3$ が入れられる。塩基濃度は、その強さに依存する：塩基濃度は、通常は、強塩基についての0.2モル/Lから弱塩基についての1モル/Lまでの範囲に及ぶ。ガス状 $\text{BF}_3$ の範囲(1~3)内のアリコート $10^{-4}$ モルが、真空ラインによって前記塩基の溶液に加えられる。ある特定量の $\text{BF}_3$ (nモル)のそれぞれの添加は、ある量の熱、Qを発生する。反応が完結すると、それぞれの添加の錯体形成のエンタルピー、 $H^0$ が、 $Q/n$ 比として定義される、前記方法は、酸 $\text{BF}_3$ による塩基の不連続滴定に相当する。1つの滴定は、6~8の $H^0$ 値を提供する。これらの平均および対応信頼限界(通常は95%水準で)が算出される。精度は、かなり良く(セット内の0.2~0.5%、セット間の0.5~1%)、正確度は、1~2%と評価される。

10

【0016】

微量の湿気(およびその他の不純物)が反応のさらなる熱を誘導する傾向があるので、乾燥溶媒および反応剤を使用することが必須であることが注目される。また、三弗化ホウ素は、徐々に加水分解によって弗化水素を放出して、装置のガラス部分のエッチングを生じる(LaurenceとGalの前述の著書のChapter 7.1.2も参照)。さらにまた、熱量計は、ジュール効果によって較正できることが注目される(LaurenceとGalの前述の著書のChapter 7.1.3参照)。

20

【0017】

本発明の抽出剤は、化学的に安定である。抽出剤の安定性を評価するために、以下の試験を行うことができる。ジクロロ酢酸と抽出剤を、1:1のモル基準比で10mLバイアルに加える。バイアルに供給したジクロロ酢酸と抽出剤の合計量は、2mLである。前記混合物を入れたバイアルを、160の温度で24時間保存する。その後、試料1滴を1.5mLアセトンに加える。試料とアセトンの混合物を、以下のプロトコールに従ってGC-MS(ガスクロマトグラフィー-質量分析法)を使用して分析する：

装置：島津GC-17Aガスクロマトグラフ+島津GC-MS-QP5000検出器MS  
カラム：Chrompack VF-1ms 25m x 0.25mm ID DF=0.40  $\mu\text{m}$  100%ジメチルポリシロキサン

30

GC方法： 注入温度： 300  
界面温度： 250  
カラム入口圧力： 24.5 kPa  
カラム流量： 0.8 mL/分  
線速度： 35.5 cm/秒  
分割比： 10  
キャリア： ヘリウム  
総流量： 9.4 mL/分  
キャリア流量： 9.4 mL/分  
注入容量： 1  $\mu\text{L}$   
開始温度： 50  
加熱速度： 10 /分  
最終温度： 290 (9分間の保持時間)

40

MS設定： 開始時間： 1.4分  
停止時間： 33分  
開始m/z： 35 g/モル  
停止m/z： 400 g/モル  
スキャン速度： 2,000  
界面温度： 250  
アセトンカット時間： 1.4分

50

検出器電圧： 1.3 kV  
閾値： 1,000  
間隔： 0.2 秒

**【0018】**

抽出剤に対する不純物のピーク面積の比は、化学的に安定な抽出剤とみなすためには0.3未満、好ましくは0.1未満、さらに好ましくは0.05未満であるべきである。

**【0019】**

これらのピーク面積は、当業者が熟知している慣用の較正法を使用して、使用した抽出剤の最初の全体量に基づいて、変性した抽出剤の百分率に変換することができる。従って、抽出剤について本明細書全体を通じて使用する用語「化学的に安定な」は、抽出剤の45%未満（モル基準で）が、1：1のモル比でのジクロロ酢酸の存在下で、160で24時間保持した場合に変性するであろうということを表す。好ましくは、用語「化学的に安定な」は、抽出剤の15%未満（モル基準で）が、1：1のモル比でのジクロロ酢酸の存在下で、160で24時間保持した場合に変性するであろうということを表す。最も好ましくは、用語「化学的に安定な」は、抽出剤の7.5%未満（モル基準で）が、1：1のモル比でのジクロロ酢酸の存在下で、160で24時間保持した場合に変性するであろうということを表す。

10

**【0020】**

抽出剤は、好ましくは、化学的に安定であり、65 kJ/モル～110 kJ/モルの間のBF<sub>3</sub>親和性を有するホスフィンオキシド、アルデヒド、ケトン、エーテル、およびアミドからなる群から選択される。さらに好ましくは、抽出剤は、化学的に安定であり、65 kJ/モル～110 kJ/モルの間のBF<sub>3</sub>親和性を有するアルデヒド、ケトン、エーテル、およびアミドからなる群から選択される。最も好ましくは、抽出剤は、化学的に安定であり、65 kJ/モル～110 kJ/モルの間のBF<sub>3</sub>親和性を有するケトンおよびエーテルからなる群から選択される。

20

**【0021】**

述べたように、本発明の抽出剤は、少なくとも65 kJ/モルのBF<sub>3</sub>親和性を有する。しかし、好ましくは、本発明の抽出剤は、少なくとも70 kJ/モルのBF<sub>3</sub>親和性を有し、最も好ましくは少なくとも75 kJ/モルのBF<sub>3</sub>親和性を有する。

**【0022】**

本発明の抽出剤は、高くして110 kJ/モルのBF<sub>3</sub>親和性を有する。しかし、好ましくは、本発明の抽出剤は、高くして100 kJ/モルのBF<sub>3</sub>親和性を有し、最も好ましくは、本発明の抽出剤は、高くして90 kJ/モルのBF<sub>3</sub>親和性を有する。

30

**【0023】**

特に好ましい実施形態において、抽出剤は、テトラグライム、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジペンチルエーテル、およびジヘキシルケトンからなる群から選択される。

**【0024】**

前記のように、本発明の方法において、モノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を含む混合物は、本発明の抽出剤と接触させる。MCAとDCAの他に、前記混合物は、さらに酢酸を含んでいてもよい。前記混合物は、好ましくは少なくとも50 ppmのDCAを含み、さらに好ましくは少なくとも500 ppmのDCAを含み、最も好ましくは少なくとも5,000 ppmのDCAを含む。好ましくは、前記混合物は、70重量%以下のDCAを含み、さらに好ましくは60重量%以下のDCAを含み、最も好ましくは50重量%以下のDCAを含む。

40

**【0025】**

抽出剤は、好ましくは、工程(i)において、抽出剤とDCAの比がモル基準で少なくとも0.5、さらに好ましくはモル基準で少なくとも1.0、最も好ましくはモル基準で少なくとも2.5であるような量で使用する。明確化のために、抽出剤とDCAの比は、蒸留カラムに供給されるDCAの全体量に対する蒸留カラムに供給される抽出剤の全体量を

50

意味する（両方共にモル基準である）。抽出剤は、抽出剤とDCAの比がモル基準で多くて50、さらに好ましくはモル基準で多くて30、よりさらに好ましくはモル基準で多くて20、最も好ましくはモル基準で多くて10であるような量で使用する。

【0026】

MCAと、DCAと、抽出剤を含む混合物は、一方ではモノクロロ酢酸流を得るために、他方ではジクロロ酢酸と抽出剤とを含む流れを得るために蒸留される。この抽出蒸留工程（工程ii）は、好ましくは500ミリバール（mbar）よりも低い圧力、さらに好ましくは250ミリバールよりも低い圧力、最も好ましくは100ミリバールよりも低い圧力で実施される。

【0027】

抽出蒸留工程は、好ましくは453Kよりも低い蒸留カラムの底部の温度、さらに好ましくは433Kよりも低い蒸留カラムの底部の温度、よりさらに好ましくは413Kよりも低い蒸留カラムの底部の温度、最も好ましくは393Kよりも低い蒸留カラムの底部の温度で実施される。

【0028】

次の工程において、抽出剤は、ジクロロ酢酸と抽出剤を含む流れのストリッピングによって、または好ましくは蒸留によって再生される。この工程は、さらに、ジクロロ酢酸を生成する。好ましくは、再生された抽出剤は、本発明の方法の工程（i）に再循環させる。

【0029】

工程（iii）は、好ましくは250ミリバールよりも低い圧力、さらに好ましくは100ミリバールよりも低い圧力、最も好ましくは75ミリバールよりも低い圧力で実施される。

【0030】

蒸留工程の場合には、蒸留カラムの底部の温度は、好ましくは493Kよりも低い、さらに好ましくは473Kよりも低い、よりさらに好ましくは453Kよりも低い、最も好ましくは433Kよりも低い。

【0031】

当業者には、同じ圧力では、本方法の工程（iii）の分離が実施される温度は、工程（ii）の抽出蒸留が実施される温度よりも高いことが理解されるであろう。

【0032】

本発明の抽出蒸留工程〔工程（ii）〕を実施するのに使用できる適当な装置として、リボイラーとコンデンサーを含む慣用の蒸留カラムが挙げられる。再生工程〔工程（iii）〕は、慣用のストリッピングカラムまたは慣用の蒸留カラムで実施することができ、これらの後者が好ましい。

【0033】

好ましい実施形態において、本発明の工程の少なくとも一部分は、Petlyukカラムまたは垂直分割型カラムで実施される。Petlyukカラムと垂直分割型カラムは、従来公知であり、例えばI. Dejanovic, Lj. Matijasevic, and Z. Olujic, Chemical Engineering and Processing 49, 2010, pp.559-580に記載されている。本発明の方法を実施するためのPetlyukカラムまたは垂直分割型カラムの使用は、本方法の少なくとも工程（ii）と（iii）が、1つの工程に組み合わせられるという利点を有する。しかし、最も好ましくは、工程（i）、（ii）、および（iii）が、Petlyukカラムまたは垂直分割型カラムを使用することによって1つの単一工程に組み合わせられる。

【0034】

本発明の方法は、MCAとDCAを含む流れであって、例えば結晶化法によって既に精製されているが未だ少量のDCAを含んでいる流れのさらなる精製に使用できる。本発明の方法は、かなり多量のDCAを含んでいる粗製流の精製にも適している。

【0035】

本発明の方法によって得られるDCAは、その後、それを水素添加触媒の存在下で水素

10

20

30

40

50

と（例えば、欧州特許出願公開第557169号明細書に開示されているように）接触させることによって水素添加工程に供してMCAを製造することができる。なお、本発明は、以下に示す実施形態を含むものである。

[1] 抽出蒸留によってモノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を互いに分離する方法であって、  
 (i) モノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を含む混合物を、化学的に安定であるおよび65 kJ/モル～110 kJ/モルの間のBF<sub>3</sub>親和性を有する抽出剤と接触させる工程、  
 (ii) 前記混合物を蒸留してモノクロロ酢酸流と、ジクロロ酢酸と前記抽出剤を含む流れとを得る工程、および  
 (iii) 前記抽出剤を再生する工程を含む方法。

10

[2] 前記抽出剤が、ホスフィンオキシド、アルデヒド、ケトン、エーテルおよびアミドからなる群から選択される、[1]に記載の方法。

[3] 前記抽出剤が、70 kJ/モル～100 kJ/モル、好ましくは75 kJ/モル～90 kJ/モルの間のBF<sub>3</sub>親和性を有する、[1]または[2]に記載の方法。

[4] ジクロロ酢酸が、モノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を含む混合物中に少なくとも50 ppm、さらに好ましくは少なくとも500 ppmの量で存在する、および前記混合物が、場合により酢酸を含んでいてもよい、[1]から[3]のいずれか一項に記載の方法。

[5] 前記モノクロロ酢酸とジクロロ酢酸を含む混合物を、工程(ii)の前におよび/または工程(ii)の間に前記抽出剤と接触させる、[1]から[4]のいずれか一項に記載の方法。

20

[6] 前記抽出剤が、テトラグライム、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジペンチルエーテル、およびジヘキシルケトンからなる群から選択される、[1]から[5]のいずれか一項に記載の方法。

[7] 再生された抽出剤を工程(i)に再循環させる、[1]から[6]のいずれか一項に記載の方法。

[8] 工程(ii)が、リボイラーとコンデンサーを含んでいる蒸留カラムで実施される、[1]から[7]のいずれか一項に記載の方法。

[9] 工程(ii)が、500ミリバールよりも低い圧力および453 Kよりも低い前記蒸留カラムの底部の温度で実施される、[8]に記載の方法。

[10] 工程(iii)において、前記抽出剤を、ジクロロ酢酸と抽出剤を含む前記流れのストリッピングまたは蒸留によって再生させる、[1]から[9]のいずれか一項に記載の方法。

30

[11] 回収されたジクロロ酢酸を、その後水素添加工程に供してMCAを生成させる、[10]に記載の方法。

[12] 工程(iii)が、250ミリバールよりも低い圧力および493 Kよりも低い前記蒸留カラムの底部の温度で実施される、[8]から[11]のいずれか一項に記載の方法。

[13] 工程(i)における抽出剤とDCAの比が、モル基準で0.5～50の間にある、[1]から[12]のいずれか一項に記載の方法。

[14] 少なくとも工程(ii)および(iii)が、Petlyukカラムまたは垂直分割型カラムで実施される、[1]から[13]のいずれか一項に記載の方法。

40

#### 【実施例】

#### 【0036】

本発明の方法を、以下の非限定的実施例によってさらに例証する。

#### 【実施例1】

#### 【0037】

本実施例は、モノクロロ酢酸(MCA)/ジクロロ酢酸(DCA)含有供給材料の抽出蒸留における分離の選択性に対するスルホランの限定された効果を実証する。

#### 【0038】

MCA/DCAの混合物の気液平衡に対するスルホランの効果を調べるために、沸点測

50

定装置 (Fischer VLE 602D) を使用した。この沸点測定装置において、平衡容器は、コッテレル循環ポンプを備えた動的再循環蒸留釜である。加熱容量および圧力は、制御単位装置 (Fischer system M101) を使用して制御した。蒸気凝縮速度は、秒当たり 1 滴で一定に保った。コンデンサーは、70 で操作した。圧力は、0.02 kPa の偏差 (deviation) 内に一定に保ち、平衡温度は、0.1 の不確かさ (uncertainty) で測定した。平衡は、約 30 ~ 45 分後に達成され、その時に蒸気温度と蒸留速度は両方共に一定であった。気相と液相の両方から 30  $\mu$ L の試料を、500  $\mu$ L の注射器で採取した。これらの試料を、0.75 mL のアセトニトリルと 0.75 mL の水で希釈した。成分の濃度を、高圧液体クロマトグラフィー (HPLC、Varian Prostar) を使用して分析した。5  $\mu$ m の粒径を有するシリカ系 Grace Prevail (商標) Organic Acid カラム (250 mm x 4.6 mm) を使用した。カラムの温度は、全ての測定について 313.2 K でオープン (Varian Prostar Model 510) 内で一定に保った。MCA と DCA の検出は、UV 検出器 (Varian Prostar Model 310) を使用して 210 nm で行った。スルホランの濃度は、試料に関する物質収支によって算出した。溶出液流量は、1 mL / 分であり、アセトニトリル (5 容量%) と、Milli-Q 水中のオルトリン酸溶液 (19 g / L) (95%) とからなっていた。カラムは、それぞれの注入後に純アセトニトリルを用いて再生した。それぞれの試料を、2 回注入した。気相と液相の両方の成分のモル分率が、モル分率で 0.001 の精度内で得られた。

#### 【0039】

この実施例で使用した MCA (99.0%) と DCA (99.0%) は、Sigma-Aldrich から入手した。スルホラン (98%) は、Fluka から入手した。全ての化学薬品は、さらに精製することなく使用した。

#### 【0040】

実験の前に、MCA / DCA 比がモル基準で 4 / 1 である溶液約 100 mL を調製した。2 つのスルホラン / DCA 比：モル基準で 1 / 2 および 1 / 1 を利用した。気液平衡実験に使用した化学薬品の全ての開始重量を、表 1 に示す。気液平衡実験は、5 kPa、7.5 kPa、および 10 kPa の圧力で実施した。1 つの実験は、抽出剤を存在させない DCA と MCA の相対揮発度を測定するために抽出剤なしの基準について実施した。また、1 つの実験は、評価基準抽出剤スルホランについて実施した。この実施例で示した相対揮発度は、次の通りに算出した：

$$= \frac{MCA}{DCA} = \frac{(y_{MCA} / y_{DCA})}{(x_{MCA} / x_{DCA})}$$

(式中、 $y_{MCA}$  および  $y_{DCA}$  は、気相中の MCA および DCA の重量分率であり、ならびに  $x_{MCA}$  および  $x_{DCA}$  は、液相中の MCA および DCA の重量分率である)。気液平衡実験の結果を、表 2 に記載する。表 2 のデータは、スルホランの添加が、MCA / DCA の相対揮発度においてわずかな上昇をもたらすことを明確に示している。従って、スルホランの添加は、蒸留中の MCA と DCA の分離に対してわずかなプラス効果を有する。しかし、実用のためには、この効果は、許容できる分離を得るにはあまりにも小さすぎる。

#### 【表 1】

表 1

EA (=抽出剤)	EA/DCA [モル基準]	MCA の質量 [g]	DCA の質量 [g]	抽出剤の 質量 [g]
スルホラン	1/1	83.5	28.5	26.5
	1/2	93.2	31.8	14.8
EA なし	-	106.8	36.8	-

【表 2】

表 2

EA	BF <sub>3</sub> 親和性 [kJ/モル]	EA/DCA [モル基準]	P=5kPa		P=7.5kPa		P=10kPa	
			α [-]	T[K]	α [-]	T[K]	α [-]	T[K]
スルホラン	51	1/1	1.6	385.8	1.6	395.2	1.6	402.6
		1/2	1.4	381.9	1.4	391.1	1.4	398.1
EAなし		-	1.3	380.9	1.3	389.9	1.3	397.0

## 【実施例 2】

10

## 【0041】

本実施例は、モノクロロ酢酸 (MCA) / ジクロロ酢酸 (DCA) 供給材料の抽出蒸留においてスルホランを上回る種々の抽出剤の利点を実証する。以下に実証するように、本実施例の実験は、実施例 1 で使用したのと同じ装置、圧力条件および抽出剤 / DCA モル比を用いて実施した。

## 【0042】

MCA / DCA 混合物の気液平衡に対する幾つかの抽出剤の効果を調べるために、沸点測定装置 (Fischer VLE 602D) を使用した。この沸点測定装置において、平衡容器は、コットレル循環ポンプを備えた動的再循環蒸留釜である。加熱容量および圧力は、制御単位装置 (Fischer system M101) を使用して制御した。蒸気凝縮速度は、秒当たり 1 滴で一定に保った。コンデンサーは、70 で操作した。圧力は、0.02 kPa の偏差内に一定に保ち、平衡温度は、0.1 の不確かさで測定した。平衡は、約 30 ~ 45 分後に達成され、その時に蒸気温度と蒸留速度が両方共に一定であった。気相と液相の両方から 30 μL の試料を、500 μL 注射器で採取した。抽出剤テトラグライム、スクシノニトリル、トリ-n-ブチルホスフェート、トリ-n-ヘキシルアミン、およびジエチレングリコールジブチルエーテルを用いる実験については、これらの試料を、0.75 mL のアセトニトリルと 0.75 mL の水で希釈した。成分の濃度を、高圧液体クロマトグラフィー (HPLC、Varina Prostar) を使用して分析した。5 μm の粒径を有するシリカ系 Grace Prevail (商標) Organic Acid カラム (250 mm x 4.6 mm) を使用した。カラムの温度は、全ての測定について 313.2 K でオープン (Varian Prostar Model 510) 内で一定に保った。MCA と DCA の検出は、UV 検出器 (Varian Prostar Model 310) を使用して 210 nm で行った。抽出剤の濃度を、試料に関する物質収支によって算出した。溶出液流量は、1 mL / 分であり、5 容量% アセトニトリルと Milli-Q 水中 95 容量% オルトリン酸溶液 (19 g / L) とからなっていた。カラムは、それぞれの注入後に純アセトニトリルを用いて再生した。それぞれの試料を、2 回注入した。気相と液相の両方の成分のモル分率が、モル分率で 0.001 の精度内で得られた。

20

30

## 【0043】

抽出剤ジエチレングリコールジペンチルエーテル、ジヘキシルケトン、ジヘキシルエーテルおよびトリ-n-オクチルホスフィンオキシドを用いる実験については、これらの試料を 1.5 mL のアセトニトリルで希釈した。これらの成分の濃度を、高圧液体クロマトグラフィー (HPLC、Varina Prostar) を使用して分析した。5 μm の粒径を有するシリカ系 Grace Prevail (商標) Organic Acid カラム (250 mm x 4.6 mm) を使用した。カラムの温度は、全ての測定について 313.2 K でオープン (Varian Prostar Model 510) 内で一定に保った。MCA と DCA の検出は、UV 検出器 (Varian Prostar Model 310) を使用して 210 nm で行った。抽出剤の濃度は、試料に関する物質収支によって算出した。溶出液流量は、1 mL / 分であり、15 容量% のアセトニトリルと Milli-Q 水中 85 容量% のオルトリン酸溶液 (19 g / L) とからなっていた。カラ

40

50

ムは、それぞれの注入後に純アセトニトリルを用いて再生した。それぞれの試料を、2回注入した。気相と液相の両方の成分のモル分率が、モル分率で0.001の精度内で得られた。

【0044】

この実施例で使用したMCA(99.0%)とDCA(99.0%)は、Sigma-Aldrichから入手した。テトラグライム(98.0%)、スクシノニトリル(97.0%)、トリ-n-ブチルホスフェート(99%)、およびトリ-n-オクチルホスフィンオキサイド(97.0%)は、Flukaから入手し、ならびにトリ-n-ヘキシルアミン(96%)、ジエチレングリコールジブチルエーテル(99.0%)、ジヘキシルエーテル(97.0%)、およびジヘキシルケトン(97.0%)は、Aldrichから入手した。ジエチレングリコールジペンチルエーテル(99.0%)は、Syncromから入手した。全ての化学薬品は、さらに精製することなく使用した。

10

【0045】

実験の前に、MCA/DCAの比がモル基準で4/1である溶液約100mLを調製した。2つのEA/DCAの比：モル基準で1/2および1/1を利用した。気液平衡実験に使用した化学薬品の全ての開始重量を、表3に示す。気液平衡実験を、5kPa、7.5kPa、および10kPaの圧力で実施した。この実施例で示した相対揮発度は、次の通りに算出した：

$$= \frac{MCA}{DCA} = \frac{(y_{MCA} / y_{DCA})}{(x_{MCA} / x_{DCA})}$$

(式中、 $y_{MCA}$  および  $y_{DCA}$  は、気相中のMCAおよびDCAの重量分率であり、ならびに  $x_{MCA}$  および  $x_{DCA}$  は、液相中のMCAおよびDCAの重量分率である)。気液平衡実験の結果を、表4に記載する。表4のデータは、1つを除いて全ての抽出剤が、スルホランと比べて相対揮発度  $\frac{MCA}{DCA}$  のかなりの増大をもたらすことから、スルホランよりも優れていることを明確に示している。特に、スクシノニトリルは、60kJ/molのBF<sub>3</sub>親和性(ルイス塩基度を説明する)を有し、相対揮発度の不十分な増大を示す。従って、抽出蒸留によってMCAとDCAの分離を向上させるのに適した抽出剤は、65kJ/molを超える(好ましくは70kJ/molを超える)BF<sub>3</sub>親和性(ルイス塩基度を説明する)を有する抽出剤である。その理由は、これらの抽出剤は、EA/DCAのモル比が1/1で1.8を超える相対揮発度を示し、幾つかは2.0を超える相対揮発度さえも示すからである。これは、スルホランを用いて得られる相対揮発度よりも高い。従って、それは、モノクロロ酢酸(MCA)/ジクロロ酢酸(DCA)供給材料の抽出蒸留においてスルホランを上回る本発明の抽出剤の利点を実証している。

20

30

【表 3】

表 3

EA	EA/DCA [モル基準]	MCA の質量 [g]	DCA の質量 [g]	EA の質量 [g]
スクシノニトリル	1/1	86.0	29.3	18.2
	1/2	94.8	32.3	10
トリ- <i>n</i> -ブチルホスフェート	1/1	59.8	20.4	42.1
	1/2	76.3	26	26.9
ジエチレングリコールジペンチルエーテル	1/1	59.20	20.2	38.58
	1/2	75.84	25.86	24.72
ジエチレングリコールジブチルエーテル	1/1	62.5	21.3	36.1
	1/2	78.5	26.8	22.7
テトラグライム	1/1	65.4	22.3	38.5
	1/2	80.7	27.5	23.7
ジヘキシルケトン	1/1	63.1	21.5	33.1
	1/2	79.0	26.9	20.7
ジヘキシルエーテル	1/1	63.7	21.7	31.4
	1/2	80.0	27.3	19.6
トリ- <i>n</i> -オクチルホスフィンオキシド	1/1	47.4	16.1	46.1
	1/2	65.4	21.7	30.8
トリ- <i>n</i> -ヘキシルアミン	1/1	54.3	18.5	38.7
	1/2	71.7	24.4	25.6

10

20

【表 4】

表 4

EA	BF <sub>3</sub> 親和性 [kJ/モル]	EA/DCA [モル 基準]	P=5kPa		P=7.5kPa		P=10kPa	
			α [-]	T[K]	α [-]	T[K]	α [-]	T[K]
スクシノニトリル	60	1/1	1.4	385.6	1.4	396.2	1.4	403.8
		1/2	1.3	382.2	1.3	392.2	1.3	400.1
トリ- <i>n</i> -ブチルホスフェート	85	1/1	2.2	386.0	2.2	395.5	2.2	402.9
		1/2	1.8	382.2	1.7	391.5	1.7	398.5
ジエチレングリコールジペンチルエーテル	79	1/1	2.3	388.8	2.2	398.1	2.1	405.0
		1/2	1.8	384.8	1.8	394.0	1.7	400.8
ジエチレングリコールジブチルエーテル	79	1/1	2.3	387.4	2.2	396.6	2.2	403.6
		1/2	1.8	383.6	1.8	392.8	1.7	399.8
テトラグライム	84	1/1	2.4	391.6	2.3	400.9	2.3	408.1
		1/2	1.9	385.3	1.9	394.4	1.8	401.6
ジヘキシルケトン	73	1/1	1.8	391.3	1.8	397.6	1.8	403.2
		1/2	1.6	388.4	1.6	395.4	1.6	401.2
ジヘキシルエーテル	84	1/1	2.0	389.4	2.0	396.0	2.0	400.9
		1/2	1.6	386.9	1.6	393.6	1.6	399.4
トリ- <i>n</i> -オクチルホスフィンオキシド	120	1/1	2.8	385.8	2.7	395.2	2.6	402.6
		1/2	2.0	381.8	1.9	391.1	1.9	398.1
トリ- <i>n</i> -ヘキシルアミン	135	1/1	4.7	391.7	4.5	401.6	4.1	409.6
		1/2	2.6	383.2	2.5	393.1	2.4	400.3

30

40

## 【実施例 3】

## 【0046】

実施例 2 由来の抽出剤が再生できるか否かを評価するために、気液平衡実験を、DCA の存在下で抽出剤について実施した。これらの再生実験は、実施例 2 と同じ装置、圧力条

50

件、分析方法および抽出剤を用いて実施した。

【0047】

実験の前に、EA/DC Aの比がモル基準で1/1である溶液約100 mLを調製した。これは、抽出蒸留カラムから予期される組成である。再生が1/1のEA/DC Aモル比について好結果であった抽出剤の幾つかについて、5/1および9/1のEA/DC Aモル比についての再生実験も、実施した。これらの高いEA/DC A組成は、再生カラムの底部で予測される。再生実験の全ての開始重量を表5に示す。

【0048】

この実施例で示した相対揮発度は、次の通りに算出した：

$$= \frac{DCA}{EA} = \left( \frac{y_{DCA}}{y_{EA}} \right) / \left( \frac{x_{DCA}}{x_{EA}} \right)$$

(式中、本実施例において $y_{DCA}$ および $y_{EA}$ は、気相中のDC AおよびEAの重量分率であり、ならびに $x_{DCA}$ および $x_{EA}$ は、液相中のDC AおよびEAの重量分率である)。

10

【0049】

気液平衡実験の結果を、表6に記載する。表6は、長鎖エーテル類ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジペンチルエーテル、およびテトラグライムは再生させることができることを示す。同じことが、ジヘキシルエーテルおよびジヘキシルケトンに該当する。トリ-n-ヘキシルアミン、スクシノニトリル、トリ-n-オクチルホスフィンオキシド、およびトリ-n-ブチルホスフェートについて、再生実験は、成功しなかった。抽出剤トリ-n-ヘキシルアミンおよびトリ-n-オクチルホスフィンオキシドについて、DC Aを用いて形成された錯体は、あまりにも強すぎ、沸点測定装置では気相が形成されなかった(抽出剤とDC Aとを分離することができないことを意味する)。スクシノニトリルとトリ-n-ブチルホスフェートは、両方共に強酸環境(本明細書で述べた安定性試験に従って測定される)では安定しておらず、従って適当な抽出剤の化学的安定性の基準を満たしていなかった。この実施例は、強酸環境での抽出剤の安定性は、この方法のための抽出剤の適性の必須条件であることを示している。また、この実施例は、抽出剤の適切な再生について、110 kJ/モル未満のBF<sub>3</sub>親和性(ルイス塩基度を説明する)を有する抽出剤が、必要であることを示している。その理由は、これらの抽出剤が、抽出剤/DC Aモル比1/1で再生中に2.0を超える相対揮発度を示すからである。65 kJ/モル~110 kJ/モル、好ましくは70 kJ/モル~100 kJ/モルの間のBF<sub>3</sub>親和性を有する抽出剤について、抽出蒸留(実施例2の表4参照)と再生(この実施例の表6参照)の両方において良好な分離が得られる。

20

30

【表 5】

表 5

EA	EA/DCA [モル比]	DCA の質量 [g]	EA の質量 [g]
ジエチレングリコールジペンチルエーテル	1/1	35.6	67.9
	9/1	5.0	85.1
ジエチレングリコールジブチルエーテル	1/1	65.3	38.2
	5/1	9.2	91.3
	9/1	5.8	83.7
テトラグライム	1/1	40.9	72.3
	5/1	35.0	102
	9/1	6.1	95.9
ジヘキシルケトン	1/1	50.1	77.1
	9/1	5.75	79.5
ジヘキシルエーテル	1/1	40.6	58.7
	9/1	5.87	76.3
スクシノニトリル	1/1	76.8	48.7
トリ-n-ブチルホスフェート	1/1	74.3	35.4
トリ-n-オクチルホスフィンオキシド	1/1	70.3	23.8
トリ-n-ヘキシルアミン	1/1	64.5	30.3

10

20

【表 6】

表 6

EA	BF <sub>3</sub> 親和性 [kJ/モル]	EA/DCA [モル比]	P=5kPa		P=7.5kPa		P=10kPa	
			$\alpha$ [-]	T[K]	$\alpha$ [-]	T[K]	$\alpha$ [-]	T[K]
トリ-n-ヘキシルアミン	135	1/1	気相は得られなかった、EA の回収は不可能					
トリ-n-オクチルホスフィンオキシド	120	1/1	気相は得られなかった、EA の回収は不可能					
ジエチレングリコールジペンチルエーテル	79	1/1	10.9	428.2	10.3	438.4	11.5	445.8
		9/1	2.4	448.3	2.6	459.1	2.7	467.2
ジエチレングリコールジブチルエーテル	79	1/1	2.4	422.5	2.4	432.3	2.0	439.5
		5/1	0.80	427.9	0.84	438.1	0.90	445.7
		9/1	0.71	429.2	0.76	439.5	0.81	447.0
テトラグライム	84	1/1	2.3	443.4	2.2	452	2.0	458.3
		5/1	0.76	446.7	0.80	457.2	0.84	464.7
		9/1	0.68	448.6	0.70	458.7	0.73	466.1
ジヘキシルケトン	73	1/1	14.8	411.1	12.4	420.2	11.1	427.0
		9/1	2.6	431.0	2.7	441.4	2.6	448.8
ジヘキシルエーテル	84	1/1	2.1	401.0	2.3	409.8	2.3	416.4
		9/1	0.85	403.3	0.94	413.1	1.0	420.3

30

40

## フロントページの続き

- (74)代理人 100120134  
弁理士 大森 規雄
- (74)代理人 100104282  
弁理士 鈴木 康仁
- (72)発明者 ヨングマンズ, マーク テオドルス ゲラルドゥス  
オランダ国 エヌエル - 5 6 1 2 エーゼット エイントホーフエン, デン ドレチ 2, エイントホーフエン工科大学内
- (72)発明者 プラクト, ヨハネス ヨーゼフ  
オランダ国 エヌエル - 6 9 5 1 エムジー ディーレン, アイエペンホフ 1 4
- (72)発明者 バージマン, ジェラルド  
オランダ国 エヌエル - 6 7 0 8 エヌダブリュ ヴァーヘニンゲン, サイモン ヴェストダイク  
ストラート 3 6
- (72)発明者 シューア, ボエロ  
オランダ国 エヌエル - 5 6 1 2 エーゼット エイントホーフエン, デン ドレチ 2, エイントホーフエン工科大学内
- (72)発明者 アールデリング, ヤコブス テオドルス ヨーゼフ  
オランダ国 エヌエル - 6 9 8 3 エイチディー ドゥースブルグ, ゲールハイゼン 2 7
- (72)発明者 デ ハーン, アンドレ バニエル  
オランダ国 エヌエル - 5 6 1 2 エーゼット エイントホーフエン, デン ドレチ 2, エイントホーフエン工科大学内
- (72)発明者 ニーウホフ, メレ リンゼ  
オランダ国 エヌエル - 6 9 5 3 ビージー ディーレン, ヘット バスティオン 1
- (72)発明者 ヴァーワー, ポール  
オランダ国 エヌエル - 6 5 1 5 ジェイピー ネイメーヘン, グラディウスストラート 1
- (72)発明者 キス, アントン アレクサンドル  
オランダ国 エヌエル - 6 8 3 5 シーエム アルンヘム, セルフセイルストラート 8 3
- (72)発明者 テン ケイト, アントーン ヤコブ ヴェレンド  
オランダ国 エヌエル - 6 8 1 4 エムティー アルンヘム, パーゲンベルグセウエグ 2 2 0
- (72)発明者 ヴァン シュトリーン コーネリス ヨハネス ゴバルドゥス  
オランダ国 エヌエル - 6 6 6 2 エイチエイチ エルスト, コンフェーレンス 3

審査官 中島 芳人

- (56)参考文献 特公昭47 - 029886 (JP, B1)  
特公昭47 - 030165 (JP, B1)  
米国特許第01921717 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07C 51/44  
C07C 53/16  
CAplus/REGISTRY (STN)