

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02817418.6

[51] Int. Cl.

C07C 29/124 (2006.01)

C07C 29/80 (2006.01)

C07C 31/38 (2006.01)

C07C 51/09 (2006.01)

C07C 59/01 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年11月29日

[11] 授权公告号 CN 1286788C

[22] 申请日 2002.9.13 [21] 申请号 02817418.6

[30] 优先权

[32] 2001.9.14 [33] JP [31] 279653/2001

[32] 2002.8.22 [33] JP [31] 241464/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/009402 2002.9.13

[87] 国际公布 WO2003/024906 日 2003.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.5

[71] 专利权人 东曹氟技术株式会社

地址 日本山口县周南市

[72] 发明人 长崎顺隆 河村毅 温井和则

荒井昭治

审查员 朱宝华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 郭广迅

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

2,2,2-三氟乙醇的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种通过使  $\gamma$ -羟基丁酸盐与 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷反应来制备 2, 2, 2-三氟乙醇的工艺, 该工艺带来了 2, 2, 2-三氟乙醇产率的提高, 并使得能容易地分离副产物和回收与再循环非质子极性溶剂。本发明涉及一种通过使  $\gamma$ -羟基丁酸盐与 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷在一种非质子极性溶剂中反应来制备 2, 2, 2-三氟乙醇的工艺, 其特征在于使用一种其 4, 4'-氧二丁酸含量为 6wt% 或以下的  $\gamma$ -羟基丁酸盐。

1. 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法, 是通过使含有非质子性极性溶剂和 $\gamma$ -羟基丁酸盐的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系与 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷反应来制造 2, 2, 2-三氟乙醇的方法, 其特征在于使用 4, 4'-氧二丁酸的含有率在 6wt% 以下的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系。

2. 权利要求 1 记载的 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法, 其特征在于所述非质子性极性溶剂是从 $\gamma$ -羟基丁酸盐与 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷在非质子性极性溶剂中反应的反应液中蒸馏分离出 2, 2, 2-三氟乙醇的蒸馏残液作为非质子性极性溶剂回收的溶剂。

3. 权利要求 1 或 2 记载的 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法, 其特征在于所述 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系是通过使从碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐类、碱土金属氢氧化物和碱土金属碳酸盐类中选择的 1 种或 2 种以上与 $\gamma$ -丁内酯在非质子性极性溶剂中反应制造的 $\gamma$ -羟基丁酸盐, 而且是在反应中或反应后使反应液在 170°C 以下的温度脱水至水浓度为 0.2-8wt% 而得到的 $\gamma$ -羟基丁酸盐。

4. 权利要求 1~3 中任何一项记载的 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法, 其特征在于所述非质子性极性溶剂是 $\gamma$ -丁内酯。

5. 权利要求 3 记载的 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法, 其特征在于所述碱金属是钾。

6. 权利要求 3~5 中任何一项记载的 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法, 其特征在于脱水方法是在 150°C 以下用减压蒸馏进行的。

7. 权利要求 3~6 中任何一项记载的 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法, 其特征在于脱水是在 15 小时以内进行的。

8. 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法, 其特征在于是通过使含有 $\gamma$ -丁内酯和 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系与 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷反应来制造 2, 2, 2-三氟乙醇的方法, 该方法包含使 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系与 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷反应, 蒸馏分离反应液中的 2, 2, 2-三氟乙醇, 除去其蒸馏残液中所含的副产物氯化钾, 将所得到的溶剂静置并进行 2 层分离以除去所含有的 4, 4'-氧二丁酸, 回收液作为 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的原料和/或 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系的 $\gamma$ -丁内酯再循环使用, 其特征还在于所述回收液中 4, 4'-氧二丁酸的含有率在 6wt% 以下。

9. 权利要求 8 记载的 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法, 其特征在于静置并进行 2 层分离以除去 4, 4'-氧二丁酸的操作温度是在 0℃以上~50℃以下。

10. 权利要求 8 或 9 记载的 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法, 其特征在于静置时间是至少 1 小时以上。

11. 权利要求 8~10 中任何一项记载的 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法, 其特征在于所述 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系是回收精制的 $\gamma$ -丁内酯与氢氧化钾水溶液混合后脱水得到的反应混合物。

## 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法

### 技术领域

本发明涉及通过使 $\gamma$ -羟基丁酸盐与1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷反应来制造2, 2, 2-三氟乙醇的改进方法及其原料 $\gamma$ -羟基丁酸盐的制造方法, 还涉及再循环使用反应后回收的 $\gamma$ -丁内酯的2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法。

### 背景技术

$\gamma$ -羟基丁酸盐是分子内有羟基的有机酸盐, 因而有部分溶解于有机溶剂中的性质。因此, 可应用于诸如烷基、链烯基和烯丙基等有机卤化物的水解反应, 可用来作为衍生成对应酯或醇衍生物的反应试剂。

这种 $\gamma$ -羟基丁酸盐通过使 $\gamma$ -丁内酯与碱金属、碱土金属的氢氧化物、碳酸盐类反应就可以容易地得到。这个反应通常在水的存在下进行,  $\gamma$ -羟基丁酸盐可以作为水溶液得到。为了将其用于水解或酯化反应, 有必要通过脱水来调节水分浓度, 在这种情况下,  $\gamma$ -羟基丁酸盐会成为固体析出。为此, 通常选择、使用适合于反应的非质子性溶剂。

然而, 当 $\gamma$ -羟基丁酸盐脱水时, 会副产其脱水二聚的醚二羧酸即4, 4'-氧二丁酸盐类(以下, 4, 4'-氧二丁酸简称为EDCA, 其金属盐类简称为EDCAM)。例如, 德国专利919167号记载, 使 $\gamma$ -丁内酯与碱金属或碱土金属的氢氧化物在120~130℃混合、然后在氧化铝的存在下于180~230℃加热、脱水8~10小时, 可以50~55%的收率生成EDCA, 进而, 当以不使用氧化铝的方法进行时, 脱水时间达到2倍才能以同样收率生成EDCA。这样, 虽然迄今为止 $\gamma$ -羟基丁酸盐一直用来作为水解反应等的试剂, 但当制造将水分浓度调整到低水平的 $\gamma$ -羟基丁酸盐时, 副产物EDCAM的产生是不可避免的。

另一方面, 特公昭64-9299号公报、特公昭64-9300号公报中公开了在作为非质子性极性溶剂的 $\gamma$ -丁内酯的存在下用 $\gamma$ -羟基丁酸盐和1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷制造2, 2, 2-三氟乙醇的方法。在这种方法中,  $\gamma$ -丁内酯除与碱金属氢氧化物或碳酸盐类反应而成为原料 $\gamma$

-羟基丁酸盐外，也成为溶剂。这种 $\gamma$ -羟基丁酸盐不仅能直接生成所希望的2,2,2-三氟乙醇，而且反应后能转化成 $\gamma$ -丁内酯，因而成为可再次循环使用的这样极其有利的工艺。

迄今为止，用上述方法制造的 $\gamma$ -羟基丁酸盐一直用于2,2,2-三氟乙醇的制造方法。其结果，在从反应液中蒸馏分离出2,2,2-三氟乙醇之后，在其蒸馏残液作为含有原料 $\gamma$ -丁内酯的非极性溶剂再循环使用的工艺中，在从其蒸馏残液中分离副产物盐的步骤会产生各种各样的问题。即，会发生要么其蒸馏残液的粘度上升、要么副产盐上附着有机物或溶剂而使过滤操作变得困难、要么溶剂损失增大、要么副产盐的结晶与有机物一起形成的块状物、要么副产盐不适合于用来作为肥料、要么使废弃物数量增多等问题，作为工业用工艺有很大的缺陷。

### 发明内容

本发明者等为了改善上述2,2,2-三氟乙醇制造工艺的重大缺陷，首先致力于其原因的探究。结果发现在2,2,2-三氟乙醇的制造工艺中EDCA和EDCAM的存在成为引起重大缺陷的主要原因。即，发现这些副产物主要是在 $\gamma$ -羟基丁酸盐的制造步骤生成的，而且当再循环使用作为非质子性极性溶剂回收的 $\gamma$ -丁内酯溶剂时这些副产物的含有量会慢慢增加，从而引起上述问题。

因此，反复锐意研究了抑制这些EDCA和EDCAM的生成的方法，发现若在特定的条件下制造 $\gamma$ -羟基丁酸盐就可以抑制问题EDCA和EDCAM的生成。进而，也反复锐意研究了副产物EDCA和EDCAM的高效率去除、分离方法，发现反应后回收的 $\gamma$ -丁内酯通过在特定条件下进行2层分离而除去含有的EDCA和EDCAM就可以再循环使用。

即，本发明要解决的第1课题涉及使 $\gamma$ -羟基丁酸盐与1,1,1-三氟-2-氯乙烷反应来制造2,2,2-三氟乙醇的方法，并提供一种可以提高2,2,2-三氟乙醇的收率、且容易地分离副产盐、可以回收再循环非质子性极性溶剂的2,2,2-三氟乙醇的制造方法。

此外，本发明要解决的第2课题是提供一种适合用来作为2,2,2-三氟乙醇的制造原料的、EDCA的含有率低的 $\gamma$ -羟基丁酸盐的制造方法。

进而，本发明要解决的第3课题是提供一种通过反应后回收成为

2, 2, 2-三氟乙醇的制造中使用的溶剂和原料的 $\gamma$ -丁内酯并进行2层分离来降低回收液中的EDCA含有率的、工业上再循环使用的2, 2, 2-三氟乙醇的制法。

本发明者等发现, 2, 2, 2-三氟乙醇的制造工艺的缺陷是EDCA和EDCAM的存在, 这种EDCA和EDCAM的生成主要是在 $\gamma$ -羟基丁酸盐的制造步骤生成的, 而且当再循环使用 $\gamma$ -丁内酯溶剂时这些副产物的含有量会慢慢增加, 从而引起上述问题。进而, 还发现, 当在特定条件下制造 $\gamma$ -羟基丁酸盐时可以抑制问题EDCA和EDCAM的生成。此外, 反应后回收的 $\gamma$ -丁内酯通过在特定条件下的2层分离除去所含有的EDCA和EDCAM就可以再循环使用, 终于完成本发明。

即, 本发明的第1方面涉及通过使含有非质子性极性溶剂和 $\gamma$ -羟基丁酸盐的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系与1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷反应来制造2, 2, 2-三氟乙醇的方法, 其特征在于使用4, 4'-氧二丁酸的含有率在6wt%以下的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系。

本发明的第2方面是所述本发明第1方面, 其特征在于所述非质子性极性溶剂是从 $\gamma$ -羟基丁酸盐与1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷在非质子性极性溶剂中反应的反应液中蒸馏分离出2, 2, 2-三氟乙醇的蒸馏残液作为非质子性极性溶剂回收的溶剂。

本发明的第3方面是所述本发明第1或第2方面, 其特征在于所述 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系是通过使从碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐类、碱土金属氢氧化物和碱土金属碳酸盐类中选择的1种或2种以上与 $\gamma$ -丁内酯在非质子性极性溶剂中反应制造的 $\gamma$ -羟基丁酸盐, 而且是在反应中或反应后使反应液在170℃以下的温度脱水至水浓度为0.2~8wt%而得到的 $\gamma$ -羟基丁酸盐。

本发明的第4方面是所述本发明第1~第3方面, 其特征在于所述非质子性极性溶剂是 $\gamma$ -丁内酯。

本发明的第5方面是所述本发明第3方面, 其特征在于所述碱金属是钾。

本发明的第6方面是所述本发明第3~第5方面, 其特征在于脱水方法是在150℃以下用减压蒸馏进行的。

本发明的第7方面是所述本发明第3~第6方面, 其特征在于脱水是在15小时以内进行的。

本发明的第 8 方面涉及 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系的制造方法，是通过使从碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐类、碱土金属氢氧化物和碱土金属碳酸盐类中选择的 1 种或 2 种以上与 $\gamma$ -丁内酯在非质子性极性溶剂中反应来制造 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系的方法，其特征在于在反应中或反应后使反应液在 170℃ 以下的温度脱水至水浓度为 0.2~8wt%。

本发明的第 9 方面是所述本发明第 8 方面，其特征在于所述非质子性极性溶剂是 $\gamma$ -丁内酯。

本发明的第 10 方面是所述本发明第 8 方面，其特征在于所述碱金属是钾。

本发明的第 11 方面是所述本发明第 8~第 10 方面，其特征在于脱水方法是在 150℃ 以下用减压蒸馏进行的。

本发明的第 12 方面是所述本发明第 8~第 11 方面，其特征在于脱水是在 15 小时以内进行的。

本发明的第 13 方面涉及 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法，其特征在于使所述本发明第 8~第 12 方面制造的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系与 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷反应。

本发明的第 14 方面涉及 2, 2, 2-三氟乙醇的制造方法，其特征在于是通过使含有 $\gamma$ -丁内酯和 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系与 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷反应来制造 2, 2, 2-三氟乙醇的方法，其中包含使 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系与 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷反应，蒸馏分离反应液中的 2, 2, 2-三氟乙醇，除去其蒸馏残液中所含的副产物氯化钾，将所得到的溶剂静置并进行 2 层分离以除去所含有的 4, 4'-氧二丁酸，回收液作为 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的原料和/或 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系的 $\gamma$ -丁内酯再循环使用。

本发明的第 15 方面是所述本发明第 14 方面，其特征在于所述回收液中 4, 4'-氧二丁酸的含有率在 6wt% 以下。

本发明的第 16 方面是所述本发明第 14~第 15 方面，其特征在于静置并进行 2 层分离以除去 4, 4'-氧二丁酸的操作温度是在 0℃ 以上~50℃ 以下。

本发明的第 17 方面是所述本发明第 14~第 16 方面，其特征在于静置时间是至少 1 小时以上。

本发明的第 18 方面是所述本发明第 14~第 17 方面，其特征在于

所述 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系是回收精制的 $\gamma$ -丁内酯与氢氧化钾水溶液混合后脱水得到的反应混合物。

### 具体实施方式

本发明是通过使含有非质子性极性溶剂和 $\gamma$ -羟基丁酸盐的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系与1,1,1-三氟-2-氯乙烷反应来制造2,2,2-三氟乙醇的方法，其特征在于使用EDCA的含有率在6wt%以下的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系。通过使用EDCA的含有率在6wt%以下的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系，可以消除副产物盐上附着有机物而使过滤操作变得困难、溶剂损失增大、副产物盐的结晶与有机物一起形成大的块状物、副产物盐不适用于肥料、废弃物增多等问题。

本发明中，为了制造EDCA的含有率在6wt%以下的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系，只要使从碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐类、碱土金属氢氧化物和碱土金属碳酸盐类中选择的1种或2种以上与 $\gamma$ -丁内酯在非质子性极性溶剂中反应即可，而且可以在反应中或反应后使反应液在170℃以下的温度脱水至水浓度为0.2~8wt%来制造EDCA含有率在6wt%以下的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系。

本发明中EDCA含有率是用以下公式表示的。要说明的是，在EDCA含有率计算中， $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系中所含的EDCA为EDCAM时，换算成EDCA的值。

$$\text{EDCA 含有率 (\%)} = \frac{\text{EDCA (g)} \times 100}{(\text{非质子性极性溶剂 (g)} + \text{\gamma-羟基丁酸盐 (g)} + \text{EDCA (g)} + \text{水 (g)})} \dots\dots\dots (1)$$

本发明中的 $\gamma$ -羟基丁酸盐是 $\gamma$ -羟基丁酸的碱金属盐或碱土金属盐。

这样制造的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系在非质子性极性溶剂的存在下与1,1,1-三氟-2-氯乙烷反应时，可以容易地以高收率制造2,2,2-三氟乙醇。然后，用蒸馏等从这种反应液中分离所希望的2,2,2-三氟乙醇，成为蒸馏残液的非质子性极性溶剂只需除去副产物盐而无需精制，就可以再次作为所述非质子性极性溶剂再循环使用。其结果，不仅能以高收率取得2,2,2-三氟乙醇，而且即使在前述条件下再循环使



用该非质子性极性溶剂，也能使EDCA浓度长期保持在6wt%以下。

本发明中，在用 $\gamma$ -丁内酯作为非质子性极性溶剂的情况下，为了使EDCA浓度进一步保持在6wt%以下以再循环使用，先从含有 $\gamma$ -丁内酯和 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系与1,1,1-三氟-2-氯乙烷反应的反应液中蒸馏分离出2,2,2-三氟乙醇，使除去了其蒸馏残液中所含的副产物氯化钾的溶剂静置，进行2层分离以除去所含的EDCA和/或EDCAM，回收液就可以作为 $\gamma$ -丁内酯而再循环使用来作为 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的原料和/或 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系的 $\gamma$ -丁内酯。

通过这样进行，该溶剂的粘度上升、副产物盐上附着大量有机物、溶剂损失增大、废弃物增多、副产物盐的结晶结块等而使过滤操作变得显著困难等的问题不会发生。进而，副产物盐变得不适合于肥料的问题也不会发生。

以下更详细地说明本发明。

本发明中的非质子性极性溶剂可以列举 $\gamma$ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、环丁砜、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等，但更好的是 $\gamma$ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、环丁砜。这些当中，最好的是 $\gamma$ -丁内酯。此时， $\gamma$ -丁内酯成为非质子性极性溶剂和反应试剂，即成为所谓反应溶剂。这些必要时可以各自单独使用，也可以作为1种以上的混合溶剂使用。这些非质子性极性溶剂可以使用一般市售品。此外，这种非质子性极性溶剂也可以是用于2,2,2-三氟乙醇的制造、分离了副产物盐之后而再循环的。这种再循环溶剂也可以使用未精制品。

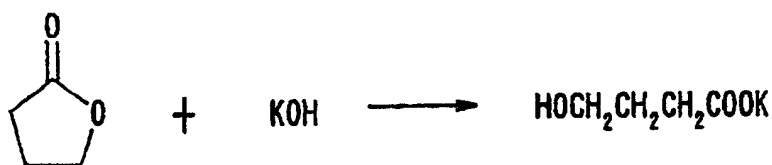
本发明中，只要使用 $\gamma$ -丁内酯作为非质子性极性溶剂，就可以更长期地再循环使用。这种情况下的 $\gamma$ -丁内酯是在2,2,2-三氟乙醇的制造中使用、分离了副产物盐之后而再循环的，可以使用其原样或进行了后述精制的回收液。此外，必要时也可以适当添加一般的市售品。进而，该 $\gamma$ -丁内酯不仅作为 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系与1,1,1-三氟-2-氯乙烷反应以制造2,2,2-三氟乙醇时的溶剂，而且也作为 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐制造时的原料和/或溶剂使用。因此，该 $\gamma$ -丁内酯的EDCA含有率较好在6wt%以下。若超过6wt%，则在作为原料使用的情况下， $\gamma$ -羟基丁酸钾盐制造时添加的碱的一部分会消耗于EDCA中而不能制造预定量的 $\gamma$ -羟基丁酸盐。另一方面，在作为溶剂使用的情况下，会

发生上述工艺上的问题而不好。要说明的是，在这种情况下，第 1 次反应中使用的 $\gamma$ -丁内酯使用市售品 $\gamma$ -丁内酯，而从第 2 次反应起再循环，可以其原样或进行了后述的精制再使用。

本发明中，作为制造 $\gamma$ -羟基丁酸盐的原料之一，可以列举从碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐类、碱土金属氢氧化物和碱土金属碳酸盐类中选择的 1 种或 2 种以上的无机化合物。作为这些的实例，可以列举锂、钠、钾、钙等的氢氧化物或碳酸盐类，但较好的是钾的氢氧化物和/或碳酸盐。在氢氧化钾的情况下，要么是市售氢氧化钾溶解于水中的、要么是市售氢氧化钾水溶液。氢氧化钾水溶液没有特别限定，但一般来说可以是 10~48wt% 的浓度。进而，碳酸钾类是碳酸钾和/或碳酸氢钾。这些可以原样使用市售品，也可以以粉末形式使用，必要时还可以制成水溶液使用。

本发明中使用上述原料制造 $\gamma$ -羟基丁酸盐原料系。在此，以 $\gamma$ -丁内酯和 48% 氢氧化钾水溶液为例来说明。首先，向配备了温度计、搅拌机、滴加设备和减压装置的反应容器中进料预定量的非质子性极性溶剂和作为原料的 $\gamma$ -丁内酯。然后，边搅拌边从滴加设备滴加预定量的氢氧化钾水溶液来制造 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐。这个反应是几乎定量进行的发热反应，因而必要时边使用冷却水边反应。滴加的氢氧化钾数量要使得所生成的 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐相对于非质子性极性溶剂而言较好达到 30wt% 以下。若 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的浓度超过 30wt%，则反应液的粘性升高而使搅拌变得困难，因而使脱水操作变得困难。

$\gamma$ -丁内酯与氢氧化钾的上述反应可以用以下化学式表示：



按照本发明，含有 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的非质子性极性溶剂随后进行加热脱水。脱水方法是在 170℃ 以下、较好 150℃ 以下的温度进行常压蒸馏、更好减压蒸馏。减压蒸馏要减压到例如 0.07~0.67 MPa 左右。这种脱水操作较好在 15 小时以内进行，而且要使非质子性极性溶剂中的含水量达到 0.2~8wt%。若这种操作超过 15 小时，则容易生成

EDCAM。进而，若这种非质子性极性溶剂的含水量超过 8wt%，则随后使 1,1,1-三氟-2-氯乙烷水解的速度就会极端低下，因而不好。

按照本发明，脱水后，将含有 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的非质子性极性溶剂转移到加压容器中之后与 1,1,1-三氟-2-氯乙烷反应，就可以制造 2,2,2-三氟乙醇。所使用的 1,1,1-三氟-2-氯乙烷可以使用那些用已知方法在诸如催化剂的存在下从三氯乙烯和氟酸制造的产物，1,1,1-三氟-2-氯乙烷的纯度没有特别限定，但较好的是纯度在 98% 以上。而且，即使含有不参与本反应的 1,1,2-四氟乙烷 (134a) 等杂质也无妨。

按照本发明，这个反应的方法或诸条件可以适当选择本引例中记载的反应条件。例如，向加压容器中进料所述含有 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的非质子性极性溶剂和 1,1,1-三氟-2-氯乙烷，反应温度为 180~220℃，在 3~8 小时搅拌下完成反应。此后，吹扫未反应的 1,1,1-三氟-2-氯乙烷之后将加压容器中的反应溶液取出、蒸馏。结果，就将 2,2,2-三氟乙醇作为产品分离出来。另一方面，在蒸馏后的釜残液中，以浆状物形式含有含 $\gamma$ -丁内酯的非质子性极性溶液和副产物氯化钾。这种浆状物液中的氯化钾可以用诸如过滤、离心分离等的操作进行固液分离。通过固液分离回收的含 $\gamma$ -丁内酯的非质子性极性溶液可以原样作为溶剂和 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的原料再循环使用。分离的非质子性极性溶液中的 EDCA 含有率要在 6wt% 以下。若超过此值，则会产生要么使 2,2,2-三氟乙醇的收率低下、要么使粘度上升而使过滤操作变得困难、要么副产物盐上有大量有机物附着、要么使溶剂损失量增大、要么使废弃物增多、要么使副产物盐的结晶结块等方面的问题。

在本发明中，在使用 $\gamma$ -丁内酯作为非质子性极性溶剂并且长期再循环使用的情况下，可以将如上所述用固液分离法回收的 $\gamma$ -丁内酯溶剂静置、2 层分离来精制。静置、2 层分离的方法无需特别的方法和装置，只需简单、静静地静置和 2 层分离，使上层的 $\gamma$ -丁内酯层中所含的 EDCA 含有率达到 6wt% 以下，就可以作为回收液再循环使用。

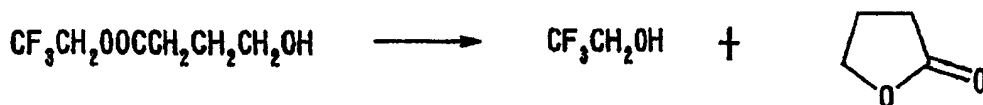
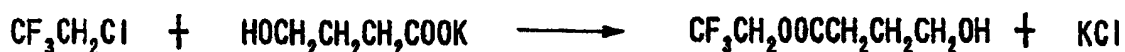
按照本发明，静置、2 层分离时的温度没有特别限制，可以在 0℃ 以上~50℃ 以下进行、更好的是在 0℃ 以上~40℃ 以下进行。若在 50℃ 以上的温度进行静置、2 层分离，则不仅 2 层分离耗费时间，而且上层的 $\gamma$ -丁内酯层即回收液中所含的 EDCA 含有率也会偏高一些。另一

方面，若冷却到 0℃ 以下，则需要用大型设备冷却，因而不好。

按照本发明，静置、2 层分离的时间没有特别限定，但必须静置至少 1 小时以上。若静置时间短，则 2 层不能完全分离，上层的  $\gamma$ -丁内酯层即回收液中所含的 EDCA 含有率会偏高一些。按照本发明，进行所述精制的频度没有特别限定，可以在回收溶剂每次或反复使用于反应中之后静置、2 层分离来除去 EDCA。

按照本发明，如上所述那样用 2 层分离法除去 EDCA 和/或 EDCAM 而精制的回收溶剂可以再次作为 2, 2, 2-三氟乙醇制造的溶剂和/或原料再循环使用。因此，在制造 2, 2, 2-三氟乙醇的工业工艺中，作为溶剂和/或原料使用的  $\gamma$ -丁内酯溶剂即使再循环使用于特别操作，也没有任何工艺上的问题。即，不仅不会发生溶剂粘度上升、或者副产物盐上有大量有机物附着、或者溶剂损失量增大、或者废弃物增多、或者副产物盐的结晶结块等而使过滤操作变得显著困难等问题，而且也会发生副产物盐不适用于肥料的问题，回收的溶剂即使多次反复进行同样的精制也可以再循环。

$\gamma$ -羟基丁酸钾与 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷的反应可以用以下化学式表示：



### 实施例

以下用实施例具体地说明本发明，但本发明并非仅限于这些实施例。

#### 实施例 1

向配备减压蒸馏装置、温度计、搅拌机、滴液漏斗的 1000 ml 烧瓶中进料  $\gamma$ -丁内酯 650g (7.55mol)。向滴液漏斗中加入 48% 氢氧化钾水溶液 102g (氢氧化钾 0.873mol)，在搅拌下用约 40 分钟时间滴

加，在滴加的同时徐徐发热，内温上升到约 50℃。然后，将此系统减压至 0.4 MPa，边徐徐加热到 145℃边用 12 小时时间将水蒸出。

在这种  $\gamma$ -丁内酯溶液中含有  $\gamma$ -羟基丁酸钾盐 17.2wt%。取其一部分，用盐酸中和后用 HPLC 分析的结果表明无 EDCA (4, 4'-氧二丁酸) 生成。所得到的  $\gamma$ -丁内酯溶液中的水分含有率用卡尔·费歇尔法分析的结果表明，反应液中的含水率是 3.4wt%。

### 实施例 2

除水分蒸出温度为 165℃、系统减压至 0.8 MPa 外，同实施例 1 一样合成了  $\gamma$ -羟基丁酸钾盐。

在这种  $\gamma$ -丁内酯溶液中，含有  $\gamma$ -羟基丁酸钾盐 17.0wt%。取其一部分用盐酸中和后用 HPLC 分析的结果表明有 0.2wt% 的 EDCA (4, 4'-氧二丁酸) 生成。所得到的  $\gamma$ -丁内酯溶液中的水分含有率用卡尔·费歇尔法分析的结果表明，反应液中的含水率是 3.3wt%。

### 实施例 3

除水分蒸出时间为 18 小时外，同实施例 1 一样合成了  $\gamma$ -羟基丁酸钾盐。

在这种  $\gamma$ -丁内酯溶液中，含有  $\gamma$ -羟基丁酸钾盐 16.6wt%。取其一部分用盐酸中和后用 HPLC 分析的结果表明有 0.8wt% 的 EDCA (4, 4'-氧二丁酸) 生成。所得到的  $\gamma$ -丁内酯溶液中的水分含有率用卡尔·费歇尔法分析的结果表明，反应液中的含水率是 3.5wt%。

### 实施例 4

除 48% 氢氧化钾水溶液为 158g (氢氧化钾 1.35mol) 外，同实施例 1 一样合成了  $\gamma$ -羟基丁酸钾盐。

氢氧化钾的滴加使内温上升到 70℃。这种  $\gamma$ -丁内酯溶液中含有  $\gamma$ -羟基丁酸钾盐 25.2wt%。取其一部分用盐酸中和后用 HPLC 分析的结果表明，有 0.3wt% 的 EDCA (4, 4'-氧二丁酸) 生成。所得到的  $\gamma$ -丁内酯溶液中的水分含有率用卡尔·费歇尔法分析的结果表明，反应液中的含水率是 3.7wt%。

### 实施例 5

除 $\gamma$ -丁内酯换成 N-甲基吡咯烷酮 521g 和 $\gamma$ -丁内酯 129g (1.80mol) 外, 同实施例 1 一样合成了 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐。

这种 $\gamma$ -丁内酯溶液中含有 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐 17.0wt%。取这种反应液一部分用盐酸中和后用 HPLC 分析的结果表明无 EDCA (4, 4'-氧二丁酸) 生成。所得到的反应液中的水分含有率用卡尔·费歇尔法分析的结果表明, 反应液中的含水率是 4.2wt%。

### 实施例 6

将实施例 1 得到的 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐溶液 700g 转移到配备电磁搅拌器的 1000ml SUS 316 制高压釜中。将其密闭后进行 3 次氮气置换, 进而添加来自压力容器的 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷 150g (1.27mol)。在搅拌下于 200℃ 加温, 在 1.5 MPa 压力下进行 6 小时反应。然后, 将高压釜冷却到 150℃, 在高压釜的出口安装冷却到约 0℃ 的冷阱, 边慢慢降压边吹扫未反应的 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷。然后, 边使电磁搅拌器旋转边使生成物 2, 2, 2-三氟乙醇完全蒸出, 以 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐为基准的收率是 96%。将此高压釜的温度冷却到室温, 得到由 $\gamma$ -丁内酯和副产物氯化钾组成的蒸馏残液。这种蒸馏残液用 G3 玻璃过滤器滤出副产物氯化钾。此时,  $\gamma$ -丁内酯溶剂呈淡茶色但显示出通常粘度, 副产物盐是白色粉末、过滤容易。

### 实施例 7

以实施例 6 得到的蒸馏残液作为 $\gamma$ -丁内酯, 将实施例 1 和实施例 6 的程序重复 6 次, 任何一个批次的反应都以 94~98% 的收率 (以氢氧化钾为基准) 得到 2, 2, 2-三氟乙醇。由于这种重复实验中采样和操作造成的损失, 每一次都补充了数克 $\gamma$ -丁内酯。第 6 次的蒸馏残液呈浓黑褐色, 但显示出通常粘度。副产物盐是带稍微黄茶色的粉末, 用 G3 玻璃过滤器的过滤是容易的。取这种蒸馏残液一部分用盐酸中和后, 用 HPLC 进行 EDCA (4, 4'-氧二丁酸) 分析的结果表明含有 EDCA 1.5wt%。

### 实施例 8

取像后述比较例 2 那样得到的、含有大量 EDCA 的回收 $\gamma$ -丁内酯溶剂 (EDCA 含有率 = 8.0wt%) 一部分, 在 50℃ 静置 30 小时、进行 2 层分离。结果, 上层的 $\gamma$ -丁内酯溶液即回收液中的 EDCA 含有率是 3.9wt%。

使用这种上层作为回收溶液进行 2, 2, 2-三氟乙醇的制造。即, 向配备减压蒸馏装置、温度计、搅拌器、滴液漏斗的 300ml 烧瓶中进料 $\gamma$ -丁内酯 150g (全部作为 $\gamma$ -丁内酯, 1.74mol)。向滴液漏斗中加入 48% 氢氧化钾水溶液 23.5g (氢氧化钾 0.20mol), 在搅拌下用约 40 分钟时间滴加。在滴加的同时徐徐发热, 内温上升到约 50℃。然后, 将此系统减压至 0.4 MPa, 边徐徐加热到 145℃ 边用 12 小时时间将水蒸出。这样得到的 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐溶液是 EDCA 含有率为 4.4wt%、水分含有率为 3.6wt% 的。然后, 将这种 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐溶液 165g 转移到配备电磁搅拌器的 300ml SUS316 制高压釜中。将其密闭后进行 3 次氮气置换。进而, 添加来自压力容器的 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷 35.3g (0.30mol)。在搅拌下于 200℃ 加温, 在 1.5 MPa 压力下进行 6 小时反应。然后, 将高压釜冷却到 150℃, 在高压釜的出口安装冷却到约 0℃ 的冷阱, 边慢慢降压边吹扫未反应的 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷。然后, 边使电磁搅拌器旋转边使生成物 2, 2, 2-三氟乙醇完全蒸出, 以 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐为基准的收率是 95%。将此高压釜的温度冷却到室温, 得到由 $\gamma$ -丁内酯和副产物氯化钾组成的蒸馏残液。这种蒸馏残液用 G3 玻璃过滤器滤出副产物氯化钾。这样回收的 $\gamma$ -丁内酯溶剂呈浓茶色, 其中所含的 EDCA 的含有率是 4.8wt%, 但有通常的粘度, 没有引起过滤需要较长时间等工艺上的问题。

### 实施例 9

除静置、2 层分离时的条件为 25℃、15 小时外, 同实施例 8 完全一样进行精制操作。其结果, 上层的 $\gamma$ -丁内酯溶液即回收溶液中的 EDCA 含有率是 3.3wt%。

### 实施例 10

除静置、2 层分离时的条件为 0℃、1 小时外, 同实施例 8 完全一

样进行精制操作。其结果，上层的 $\gamma$ -丁内酯溶液即回收溶液中的EDCA含有率是3.1wt%。

### 实施例 11

为了精制回收的 $\gamma$ -丁内酯，设置一个配备了上层抽出口的5m<sup>3</sup>  $\gamma$ -丁内酯精制用槽，进行2,2,2-三氟乙醇的制造。反应后过滤副产物氯化钾、回收的 $\gamma$ -丁内酯溶剂原样再次作为反应的原料和溶剂使用。要说明的是，因附着于副产物氯化钾上等而损失的 $\gamma$ -丁内酯是以添加适当市售品来补充的。这一循环重复进行3个月的结果表明，回收的 $\gamma$ -丁内酯溶剂中的EDCA含有率达到5.9%。此后，曾将这种回收的 $\gamma$ -丁内酯溶剂投入精制槽中，在25℃静置10小时进行精制。其结果，2层分离后，上层的 $\gamma$ -丁内酯溶剂即回收溶液中的EDCA含有率下降到2.7%。另一方面，下层的 $\gamma$ -丁内酯溶液中大量含有水、KCl、和EDCA。

### 比较例 1

除蒸出水分的条件是在常压于190~200℃边加热边进行20小时外，用与实施例1同样的方法合成了 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐溶液。这种 $\gamma$ -丁内酯溶液中含有 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐11.2wt%。

取其一部分用盐酸中和后用HPLC分析的结果表明生成了EDCA(4,4'-氧二丁酸)7wt%。所得到的 $\gamma$ -丁内酯溶液中的水分含有率用卡尔·费歇尔法分析的结果表明，反应液中的含水率是4.5%。

### 比较例 2

用比较例1制造的 $\gamma$ -羟基丁酸钾盐溶液，同实施例6一样制造2,2,2-三氟乙醇，以相同方式进行反应后操作，得到蒸馏残液。2,2,2-三氟乙醇的收率是91%。用G3玻璃过滤器，进行从这种蒸馏残液中滤出副产物氯化钾的操作。此时， $\gamma$ -丁内酯溶剂呈淡茶色、显示出稍高的粘度，看到在白色副产物粉末上有机物的附着，过滤是费时的、颇困难的。此外，这样回收的 $\gamma$ -丁内酯溶液中所含的EDCA含有率是8.0wt%。



### 比较例 3

除进料 48% 氢氧化钾水溶液 242g (氢氧化钾 2.00mol)、使内温为 120℃、水分蒸出条件为在常压于 200℃ 边加热边进行 24 小时外, 用与实施例 1 同样的方法合成了  $\gamma$ -羟基丁酸钾盐溶液。这种  $\gamma$ -丁内酯溶液中含有  $\gamma$ -羟基丁酸钾盐 13.1wt%。这种溶液有显著高的粘度、搅拌不容易进行。

取其一部分、用盐酸中和后、用 HPLC 分析的结果表明, 生成了 EDCA (4, 4'-氧二丁酸) 35.8wt%。所得到的  $\gamma$ -丁内酯溶液中的水分含有率用卡尔·费歇尔法分析的结果表明, 反应液中的含水率是 6.4%。

其次, 将其用于水解反应中时, 水解反应是慢慢进行的。然后, 同实施例 6 一样分离 2, 2, 2-三氟乙醇, 得到蒸馏残液。此时, 2, 2, 2-三氟乙醇的收率是 86%。其次, 过滤操作持续了 1 小时, 但无法进行钾盐分离。

### 比较例 4

同实施例 1 完全一样, 制备了  $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的水溶液。然后, 将此系统减压至 0.4 MPa, 边徐徐加热到 145℃ 边用 15 小时时间将水分彻底蒸出。所得到的  $\gamma$ -丁内酯溶液中的水分含有率用卡尔·费歇尔法分析的结果表明, 反应液中的含水率是 0.1 wt%。

将这种  $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的溶液 700g 转移到配备电磁搅拌器的 1000ml SUS 316 制高压釜中。将其密闭后进行 3 次氮气置换, 进而添加来自压力容器的 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷 150g (1.27mol)。将其在搅拌下于 200℃ 加热、进行 6 小时反应。然后, 同实施例 6 一样分离 2, 2, 2-三氟乙醇, 得到蒸馏残液。此时, 2, 2, 2-三氟乙醇的收率是 73%。其次, 过滤操作持续 1 小时, 但无法进行钾盐的分离。

### 比较例 5

向配备电磁搅拌器的 1000ml SUS 316 制高压釜中进料  $\gamma$ -丁内酯 650g (7.55mol)、粒状固体氢氧化钾 49g, 将其密闭后进行 3 次氮气置换, 进而添加来自压力容器的 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷 150g (1.27mol)。将其在搅拌下于 200℃ 加热、在 1.5MPa 压力下进行 6 小

时反应。然后，将高压釜冷却到室温、边慢慢降压边吹扫未反应的 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷。然后，同实施例 6 一样分离 2, 2, 2-三氟乙醇，得到蒸馏残液。此时，2, 2, 2-三氟乙醇的收率是 68%。其次，过滤操作持续 1 小时，但无法进行钾盐分离。

#### 比较例 6

除蒸出水分的时间为 8 小时外，同实施例 1 一样合成了  $\gamma$ -羟基丁酸钾盐。取其一部分，用卡尔·费歇尔法分析水分含有率的结果表明，反应液中的含水率为 10.1wt%。

用这种  $\gamma$ -羟基丁酸钾盐的溶液 700g，同实施例 6 一样进行反应。此时，回收未反应的 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷 114g，以氢氧化钾为基准，反应只进行了 27%。

#### 比较例 7

除静置、2 层分离的时间为 30 分钟外，按照与实施例 10 完全同样的方法精制。其结果，不能 2 层分离、也无法精制。所得到的回收溶剂原样使用、按照与实施例 8 记载的方法完全相同的方法进行 2, 2, 2-三氟乙醇的制造。其结果，2, 2, 2-三氟乙醇的收率是 78%。用 G3 玻璃过滤器进行滤出副产物氯化钾的操作。此时， $\gamma$ -丁内酯呈浓茶色，显示出稍高的粘度，观察到淡黄色副产物盐粉末上有有机物附着，过滤需要很长时间、是困难的。分析所滤出的滤液中的 EDCA 含有率时是 8.7wt%。

#### 比较例 8

除静置、2 层分离的温度为 60℃外，按照与实施例 9 完全同样的方法精制。其结果，不能 2 层分离、因而无法精制。

#### 比较例 9

除静置、2 层分离的时间为 30 分钟外，按照与实施例 9 完全同样的方法精制。其结果，不能 2 层分离、因而无法精制。

### 产业上利用的可能性

用权利要求 1~7 记载的本发明，可以提高 2, 2, 2-三氟乙醇的收率、且容易地分离副产物盐，还可以使用回收再循环的非质子性极性溶剂。

用权利要求 8~12 记载的本发明，可以制造适合用来作为 2, 2, 2-三氟乙醇的制造用原料的、EDCA 的含有率低的 $\gamma$ -羟基丁酸盐。

用权利要求 13 记载的本发明制造的 $\gamma$ -羟基丁酸盐当用于 1, 1, 1-三氟乙基氯的水解反应时，回收 2, 2, 2-三氟乙醇后容易分离副产物盐，反应液原样就可以再循环使用。因此，本工艺的溶剂损失少、副产物盐的分离容易、副产物盐可以用于肥料。

用权利要求 14~18 记载的本发明，作为原料和溶剂使用的 $\gamma$ -丁内酯用于 1, 1, 1-三氟乙基氯的水解反应之后回收、通过 2 层分离精制、除去副产物 EDCA 和/或 EDCAM，回收液就可以作为 $\gamma$ -丁内酯多次再循环使用。因此，本工艺的溶剂损失少、副产物盐的分离容易、副产物盐可以用于肥料。