

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—70626

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 21/21
17/34

識別記号

庁内整理番号
8217—4H
8217—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ クロロプレンの製造法

⑯ 特 願 昭57—182624

⑰ 出 願 昭57(1982)10月18日

⑱ 発 明 者 篠山雅行

新潟県西頸城郡青海町大字青海
2209番地電気化学工業株式会社
青海工場内

⑲ 発 明 者 多葉田五男

新潟県西頸城郡青海町大字青海
2209番地電気化学工業株式会社
青海工場内

⑳ 発 明 者 八木勇治

新潟県西頸城郡青海町大字青海
2209番地電気化学工業株式会社
青海工場内

㉑ 発 明 者 歌川雅夫

新潟県西頸城郡青海町大字青海
2209番地電気化学工業株式会社
青海工場内

㉒ 出 願 人 電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4
番1号

明 細 書

1. 発明の名称

クロロプレンの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 3, 4-ジクロロブテン-1をアルカリ金属水酸化物の25～55重量パーセントの水溶液にて有機触媒の存在下脱塩化水素し、クロロプレンを製造するに当り、20～100℃の温度において反応させ、生成したクロロブレン、未反応の3, 4-ジクロロブテン-1および水とを含む混合物を反応系へ還流することなしに、蒸発により気相で取り出し、該蒸発混合物を全凝縮させ、凝縮した該混合物を水相と有機相とに分離し、ついで該有機相を分別蒸留して3, 4-ジクロロブテン-1とクロロブレンとを分離する方法において、蒸発により気相で反応混合物を取り出した残りの固型のアルカリ金属塩化物を含み主にアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属塩化物の水溶液とを含む水性相から一部の水を95～100℃にて蒸発し、濃縮してアルカリ金属水酸化物の15～55

重量パーセント濃度の水溶液を回収し、反応に再使用することを特徴とするクロロプレンの製造法。

2. 有機相の分別蒸留に際して、該有機相中の水分を0.04重量パーセント以下まで除去し、然る後に有機相を分別蒸留して3, 4-ジクロロブテン-1とクロロブレンとを分離することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のクロロプレンの製造法。

3. 固型のアルカリ金属塩化物を含み、主にアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属塩化物の水溶液とを含む水性相から一部の水を強制循環式の濃縮装置によつて蒸発し、濃縮してアルカリ金属水酸化物を回収し、反応に再使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のクロロプレンの製造法。

4. 固型のアルカリ金属塩化物を含み、主にアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属塩化物の水溶液とを含む水性相から有機相を分離してから一部の水を蒸発し濃縮することを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第3項記載のクロロプレンの製

Pet'rs Exhibit 1004

Arkema France v. Honeywell

IPR2015-00916

Page 0000001

造法。

5. 回収した3, 4-ジクロルブテン-1を脱塩^{イ化水素}酸^{化水素}反応工程へ戻し、再使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のクロロプレンの製造法。

6. 一部の水を蒸発し、凝縮した固型のアルカリ金属塩化物を含み、主にアルカリ金属水酸化物とアルカリ金属塩化物とを含む水溶液から固型のアルカリ金属塩化物を分離し、回収した主にアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属塩化物からなる水溶液を脱塩^{イ化水素}酸^{化水素}反応工程へ戻し、反応に再使用することを特徴とする特許請求範囲第1項、3項又は第4項記載のクロロプレンの製造法。

7. 反応触媒として第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物、またはスルホニウム化合物の一種または混合物を用いる特許請求の範囲第1項記載のクロロプレンの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は3, 4-ジクロルブテン-1の脱塩化水素反応によつてクロロプレン(2-クロルブタ

ジエン-1, 3)を製造する方法の改良法に関する。しかし、この方法に従えば、クロロプレンは反応物から液体として取り出し、水相と有機相を分離し、次いで蒸留によつてジクロルブテンからクロロプレンを蒸留するために反応器において多量のクロロプレンが重合し、ロスになるとともに、この重合物を分離除去する必要があるが、このための装置が頻繁に閉塞し、長期の連続運転を行うことが実質的に困難であつた。

また、この方法に従えば反応混合物からクロロプレンを相分離等により取り出した後に残つた塩水(主に未反応のアルカリ金属水酸化物と生成したアルカリ金属塩化物さらに少量の有機成分を含む)の処理に関する記載はないが、通常の方法により、例えば溜めに移送し、これから徐々に地中に滲み込ませるが、又は新しい水流又は塩水流に注入することにより廃棄される場合、水溶液として25パーセント以上もあるアルカリ金属水酸化物を廃棄することになり、重大な経済的問題となる上に重大な環境上の問題となる。

特公昭46-9846号公報には、3, 4-ジ

クロルブテン-1とアルカリ金属水酸化物を第四級アンモニウム化合物の存在下、水性媒体中反応せしめてクロロプレンを製造する方法が開示されている。また、特公昭49-45379号公報3, 4-ジクロルブテン-1とアルカリ金属水酸化物を(1)第四級アンモニウム化合物、(2)アミノキシド、(3)スルホニウム化合物、(4)ホスフエートエステル

の存在下、水性媒体中反応せしめてクロロプレンを製造する方法が開示されている。これらの方法は反応速度も大きく、好ましからざる副生成物の割合も少なく好ましい。これら明細書の実施例においてはすべて回分法による反応方法が開示されているにすぎず、反応器からのクロロプレンの拔出方法をも含めたクロロプレンの製造プロセスは示されておらず、この方法に従つて長期にわたる連

続運転を行うことが実質的に困難であつた。しかし、この方法に従えば、クロロプレンは反応物から液体として取り出し、水相と有機相を分離し、次いで蒸留によつてジクロルブテンからクロロプレンを蒸留するために反応器において多量のクロロプレンが重合し、ロスになるとともに、この重合物を分離除去する必要があるが、このための装置が頻繁に閉塞し、長期の連続運転を行うことが実質的に困難であつた。

また、この方法に従えば反応混合物からクロロプレンを相分離等により取り出した後に残つた塩水(主に未反応のアルカリ金属水酸化物と生成したアルカリ金属塩化物さらに少量の有機成分を含む)の処理に関する記載はないが、通常の方法により、例えば溜めに移送し、これから徐々に地中に滲み込ませるが、又は新しい水流又は塩水流に注入することにより廃棄される場合、水溶液として25パーセント以上もあるアルカリ金属水酸化物を廃棄することになり、重大な経済的問題となる上に重大な環境上の問題となる。

続運転を行えばクロロプレンの重合物による閉塞はさけることができず、工業的に使用することは実質的に困難であつた。

特公昭46-19924号公報、特公昭46-8846号公報および特公昭49-45379号公報の方法が真に工業的に有用であるためには、重合物の生成を低く抑えられるクロロプレンの反応器からの抜出方法をも含めたプロセスの確立、またその装置での運転が長期間トラブルのないことが必要である。

本発明の目的は、反応速度が十分高く、1-クロロブタジエン-1, 3の如き好ましからざる副生物の生成が少なく、アルカリ金属水酸化物のロスが少なく、脱塩^{イ化水素}工程の廃水がなく、長期に渡る連続運転においてクロロプレンの重合物による閉塞の起り難いクロロプレンの製造法を提供することにある。

本発明の方法に従えば、3, 4-ジクロルブテン-1を有機触媒の存在下、25~55重量パーセントの比較的高濃度のアルカリ金属水酸化物の

25~55重量パーセントである。25パーセント未満の濃度では反応速度が遅くなるとともに、1-クロルブタジエン-1, 3の副生成量が増大する。

反応温度は20~100℃であり、20℃より低い温度では反応速度が低くなる。100℃より高い温度では副生する1-クロルブタジエン-1, 3の分離が必要となり、経済的でなくなる。

生成したクロロプレンをすみやかに反応器から留出させるため、反応器をジャケットによつて加熱する、反応器にスチームを吹き込んで加熱する等の通常の加熱方法を用いることができる。また必要に応じて、アルカリ金属水酸化物の水溶液、3, 4-ジクロルブテン-1等をあらかじめ加熱しておいてから反応器にフィードすることもできる。

脱塩化水素反応に用いられる有機触媒としては、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物または第四級スルホニウム化合物の一種または混合物が好ましく使用される。例えば、ラウ

水溶液にて脱塩化水素し、クロロプレンを製造するに際して、20~100℃の温度で反応させ、生成したクロロペン、未反応の3, 4-ジクロルブテン-1及び水を含む混合物を反応系に環流することなく、蒸発により気相で取り出し、該蒸発混合物を全凝縮させ、凝縮した該混合物を水相と有機相とに分離し、ついで該有機相を分別蒸留して3, 4-ジクロルブテン-1とクロロペンとを分離するとともに、反応により得られる固型のアルカリ金属塩化物と主にアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属塩化物の水溶液を含む水性相から一部の水を95~100℃の温度で蒸発し、凝縮して、アルカリ金属水酸化物の15~55重量パーセント濃度の水溶液を回収し、反応に再使用することによつて行われる。

本発明に用いるアルカリ金属水酸化物は主に経済的理由から水酸化ナトリウムであるが、カリウム及びリチウム等の金属水酸化物も用いることができる。

本発明に用いるアルカリ金属水酸化物の濃度は

リルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、オクタリルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド等があるが、これらに限定されない。

これらの触媒は一般にはアルコール等の溶媒に溶解された形で市販されているが、溶媒を除去することなく、これら溶媒の溶液状態で使用することもできる。また、これら触媒をアルコール等の溶媒に溶解して使用することもできる。この触媒の使用量は3, 4-ジクロルブテン-1の重量を基準として約0.01~10パーセントが好ましく、使用する触媒の活性によりその使用量は調節される。

生成したクロロプレンの引き続いての反応を回避するため、酸素のない雰囲気中で反応を行なうことが好ましく、またフェノチアジンのような重合抑制剤を添加して反応を行なうことが好ましい。

本発明の方法によれば、生成したクロロプレンはただちに反応器から蒸発によつてすみやかに除かれるため、クロロプレンがアルカリ水溶液と長時間接触するために起る、好ましくない重合物の生成が抑えられる。

生成したクロロプレンの蒸発速度を高めるために、反応器の内圧を常圧よりも低く保つことは有効であり、反応温度によつて異なるが50～760 mm Hgの圧力下で好適に反応が行われる。

生成したクロロプレン及び未反応の3, 4-ジクロルブテン-1及び水からなる該蒸発混合物を全凝縮させ、凝縮した該混合物を静置槽で水相と分離した有機相には溶解度の水が含まれているが、未反応のジクロルブテンとクロロプレンを分離するに際して、蒸留塔の腐食ならびに、好ましくない重合物の生成による蒸留塔の閉塞を防ぐために、該有機相をあらかじめ通常の方法で乾燥することは有効である。この乾燥の程度は、蒸留工程での操作温度によつても異なるが、通常、有機相中の残存水分が0.04重量パーセントであれば充分で、

重合物が析出して来ることの問題があつた。アルカリ金属塩化物の析出によるトラブルの回避は通常行なわれているように水により溶解することによつて行ない得るが、重合物によるトラブルは装置の解体手入を余儀なくされる。そのため以前は本発明のような重合性の有機物を含むアルカリ金属水酸化物の水溶液の濃縮は行われていなかった。

鋭意検討の結果、通常の装置を用いても操作を95℃以上の温度にて行うことにより重合物によるトラブルを回避できることを見出した。95℃未満の温度で濃縮操作を行なうとポリマーの装置への付着により、短期間で装置の解体手入を余儀なくされる。また150℃以上の高温の使用は熱エネルギー的に得策でなく、また装置材料も高価なものが必要となり好ましくない。従つて濃縮操作は95～150℃にて行なうのが適當である。

また、本発明による有機相を気相で抜出す方法ではアルカリ濃縮時の負荷が低減されるという優位さも得られる。

のぞましくは0.01重量パーセント以下とすれば完全である。

クロロプレンと3, 4-ジクロルブテン-1は蒸留によつて容易に分離することができ、かつ蒸留塔内での重合物の生成も防止できるが、より好ましくは減圧蒸留が行われる。

回収された3, 4-ジクロルブテン-1は反応に再使用される。

また、蒸留塔の途中段から、脱塩^{化水素}反応の副生成物である1-クロルブタジエン-1, 3を抜き出すこともできる。

有機性相が分離された、固型アルカリ金属塩化物を含み、主にアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属塩化物の水溶液とを含む水性相から一部の水を蒸発除去し、濃縮してアルカリ金属水酸化物を回収する。

従来はこの水の蒸発に伴い、溶解しているアルカリ金属塩化物が析出して来ること、また水性相中に少量の3, 4-ジクロルブテン-1及びクロロプレンさらにはその重合物が含まれるために、

反応により生成する水性相中には固型アルカリ金属塩化物が含まれるが、この濃縮に先立ち、この固型分を分離除去しても良いし、固型分を分離除去しなくても良い。また、水性相中に有機相が若干混入していることがあり、これを静置等の通常の操作によつて分離してから濃縮を行なうことが好ましい。この濃縮工程に用いる装置としては、スケールの析出を防ぐために伝熱面での沸騰を抑制した強制循環式が特に好ましい。

実施例 1.

図面に示した工程により、3, 4-ジクロルブテン-1を脱塩化水素し、クロロプレンを製造した。攪拌機を備えた反応器19に、導管1からの新しい3, 4-ジクロルブテン-1と導管18からの回収した3, 4-ジクロルブテン-1を混合したものを毎時100重量部、導管2より水酸化ナトリウムの50重量パーセント水溶液を毎時76.8重量部、導管3より触媒としてコータミン24P(花王アトラス社製のラウリルトリメチルアンモニウムクロライド溶液の商品名)を毎時

1.0重量部供給し、60℃、225mmHg absにて反応を行つた。反応器19のレベルが一定となるように導管4より水相を抽出し、デカンター20にて若干混入している油相と水相（析出した塩化ナトリウムを含む）を分離し、油相は導管5を経て反応器に戻した。デカンター20にて油相を除去した固型塩化ナトリウムを含む水相を強制循環方式の濃縮缶21へ導管6を経て供給し、112℃、200mmHg absにおいて $\text{NaOH}/(\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O})=0.5$ となるように濃縮を行なつた。水相を導管8から導管9を経て熱交換器22で加熱し、導管10より濃縮缶²¹へ循環させて実施した。濃縮に伴い溶解塩化ナトリウムが水相に析出してくるが、当該水相を導管8から抜き出し、導管11を経てスラリータンク24に導き、さらに遠心分離機25に送つて析出した塩化ナトリウムを分離し導管12より廃棄した。回収した水酸化ナトリウム水溶液は導管13を経て導管2へ戻し、再び反応に供した。また、濃縮缶の器壁への塩化ナトリウムの付着による装置の閉塞を防ぐため、8時間に1度濃縮缶

た。この場合も1週間運転を継続したが、油相と水相の分離は良く濃縮缶のトラブルは生じなかつた。

比較例 1.

攪拌機を備えた反応器に3,4-ジクロルブテン-1を毎時100重量部、水酸化ナトリウムの50重量パーセント水溶液を毎時76.8重量部及びコータミン24Pを毎時1.0重量部供給し、60℃にて反応を行なわせた。反応器のレベルが一定になるように、反応液をデカンターへと抜き出し、油相と水相を分離しようとしたが、界面が不鮮明となり、完全に水相と油相と分離することは実質的に困難であつた。

また、3,4-ジクロルブテンの反応率は32.8%であつた。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の実施の一態様を示す工程説明図である。

19…反応器、20…デカンター、21…強制循環方式濃縮機、22…熱交換器、23…コンデ

ンサー、24…スラリータンク、25…遠心分離機、26…コンデンサー、27…デカンター、28…脱水塔、29…蒸留塔、30…コンデンサー。

に温水を導入し、付着塩化ナトリウムを溶解した。一方、濃縮缶²¹を出た水蒸気は導管7を経てコンデンサー23へ導入し、凝縮して導管32から水として取り出した。

反応器19を出た蒸気は導管14よりコンデンサー26へ導入し、凝縮後にデカンター27で分離した水を導管15から除去し、導管16より脱水塔28へ導入し、脱水後に蒸留塔29へ供給した。蒸留塔にて目的のクロロブレン蒸気を導管17より抜き出し、コンデンサー30で凝縮して、導管31から液体のクロロブレンを得た。蒸留塔29の塔底より未反応の3,4-ジクロルブテン-1を抜き出し、導管18を経て導管1へ戻して反応に再使用した。

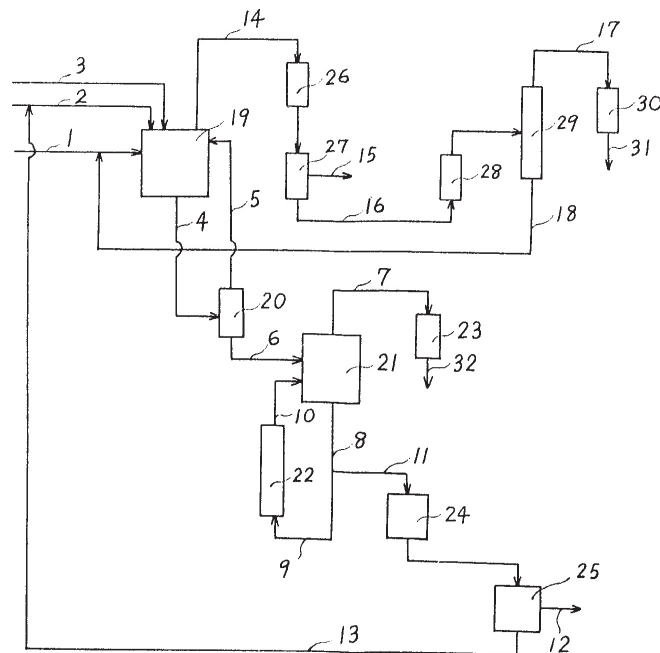
このような操作を約1週間継続したが、油相と水相の分離が良く、濃縮缶のトラブルもなく、3,4-ジクロルブテンの反応率は98%であつた。

実施例 2.

水酸化ナトリウム水溶液の濃度を30重量パーセントとした以外は実施例1に従つて操作を行つ

た。この場合も1週間運転を継続したが、油相と水相の分離は良く濃縮缶のトラブルは生じなかつた。

特許出願人 電気化学工業株式会社



手続補正書

昭和57年11月24日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第182624号

2. 発明の名称

クロロプレンの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

名称 (329) 電気化学工業株式会社

代表者 篠原



4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および発明の

詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。

(2) 明細書第8頁第12行の「95～100℃」を「95～150℃」と訂正する。

特許請求の範囲

- 3, 4-ジクロルブテン-1をアルカリ金属水酸化物の25～55重量パーセントの水溶液にて有機触媒の存在下脱塩化水素し、クロロプレンを製造するに当り、20～100℃の温度において反応させ、生成したクロロプレン、未反応の3, 4-ジクロルブテン-1および水とを含む混合物を反応系へ還流することなしに、蒸発により気相で取り出し、該蒸発混合物を全凝縮させ、凝縮した該混合物を水相と有機相とに分離し、ついで該有機相を分別蒸留して3, 4-ジクロルブテン-1とクロロプレンとを分離する方法において、蒸発により気相で反応混合物を取り出した残りの固型のアルカリ金属塩化物を含み主にアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属塩化物の水溶液とを含む水性相から一部の水を95～150℃にて蒸発し、濃縮してアルカリ金属水酸化物の15～55重量パーセント濃度の水溶液を回収し、反応に再使用することを特徴とするクロロプレンの製造法。
- 有機相の分別蒸留に際して、該有機相中の水

分を0.04重量パーセント以下まで除去し、然る後に有機相を分別蒸留して3,4-ジクロルブテン-1とクロロプレンとを分離することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のクロロプレンの製造法。

3. 固型のアルカリ金属塩化物を含み、主にアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属塩化物の水溶液とを含む水性相から一部の水を強制循環式の濃縮装置によつて蒸発し、濃縮してアルカリ金属水酸化物を回収し、反応に再使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のクロロプレンの製造法。

4. 固型のアルカリ金属塩化物を含み、主にアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属塩化物の水溶液とを含む水性相から有機相を分離してから一部の水を蒸発し濃縮することを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第3項記載のクロロプレンの製造法。

5. 回収した3,4-ジクロルブテン-1を脱塩化水素反応工程へ戻し、再使用することを特徴と

する特許請求の範囲第1項記載のクロロプレンの製造法。

6. 一部の水を蒸発し、濃縮した固型のアルカリ金属塩化物を含み、主にアルカリ金属水酸化物とアルカリ金属塩化物とを含む水溶液から固型のアルカリ金属塩化物を分離し、回収した主にアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属塩化物からなる水溶液を脱塩化水素反応工程へ戻し、反応に再使用することを特徴とする特許請求範囲第1項、第3項又は第4項記載のクロロプレンの製造法。

7. 反応触媒として第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物、またはスルホニウム化合物の一種または混合物を用いる特許請求の範囲第1項記載のクロロプレンの製造法。