

(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
2019年6月6日(06.06.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/106972 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 17/04 (2006.01) C07C 19/01 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/037965

(22) 国際出願日: 2018年10月11日(11.10.2018)

(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 2017-230726 2017年11月30日(30.11.2017) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 三 神 克 己 (MIKAMI Katsumi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番

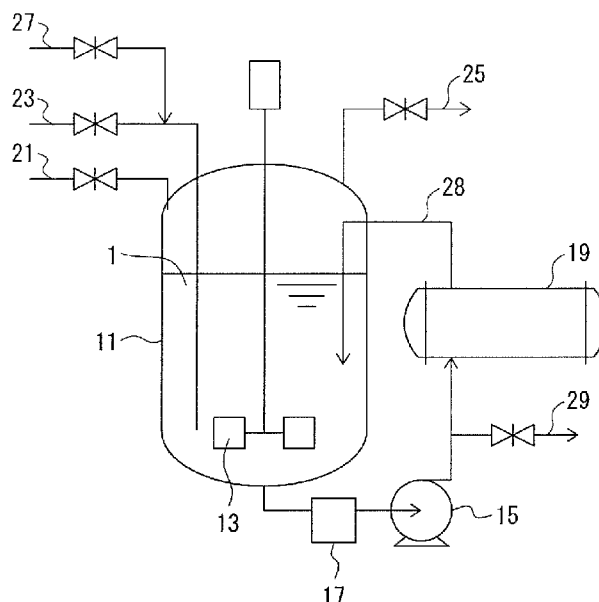
9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 楠元 希 (KUSUMOTO Nozomi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 小黑 慎也 (OGURO Shinya); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 福地 陽介 (FUKUCHI Yohsuke); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田 中 秀 ▲ て つ ▼, 外 (TANAKA Hidetetsu et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 特許業務法人日栄国際特許事務所 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,

(54) Title: 1,2,3,4-TETRACHLOROBUTANE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法



(57) Abstract: Provided is a 1,2,3,4-tetrachlorobutane production method that enables stable and economic production of 1,2,3,4-tetrachlorobutane. According to the present invention, 1,2,3,4-tetrachlorobutane is produced by: placing a reaction solution (1) containing 3,4-dichloro-1-butene in a reaction container (11) in which the inner surface that makes contact with the reaction solution (1) is formed of a metal; and introducing chlorine gas into the reaction solution (1) so as to cause a reaction between 3,4-dichloro-1-butene and chlorine gas. The reaction is conducted while performing an operation of: extracting at least a portion of the reaction solution (1) in the reaction container (11); subjecting the extracted reaction solution (1) to filtration so that solid matter is removed therefrom; and returning the filtered reaction solution (1) to the reaction container (11).

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, JO, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンを安定的且つ経済的に製造することができる1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法を提供する。3, 4-ジクロロ-1-ブテンを含有する反応液(1)を、該反応液(1)と接触する内面が金属で形成されている反応容器(11)に仕込み、反応液(1)に塩素ガスを導入して、3, 4-ジクロロ-1-ブテンと塩素ガスとの反応を行い、1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンを製造する。このとき、反応容器(11)内の反応液(1)の少なくとも一部を抜き取りろ過して、抜き取った反応液(1)中の固形物を除去し、ろ過された反応液(1)を反応容器(11)に戻す操作を行いながら反応を行う。

明 細 書

発明の名称 : 1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 1, 2, 3, 4-テトラクロロブタン（以下、「TCB」と記すこともある）は、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの塩素化により製造されるが、反応条件によっては、生成したTCBが反応液中で固化するため、TCBを安定的且つ経済的に製造できないおそれがあった。すなわち、TCBには光学異性体であるd体、l体、及びメソ体が存在し、d l体は融点が0℃以下で室温で液体であるのに対し、メソ体は融点が約73℃で室温で固体である。このため、TCBは、メソ体とd l体の比率によって固化する温度が変化し、例えばメソ体の比率が多いと室温でTCBの一部が固化する。

[0003] 例えば特許文献1には、TCBが固化すると化合物の工業的な製造に対して不利益が生じることが記載されており、TCBとフッ素との反応においては、TCBのメソ体の比率は60質量%以下が望ましいことが開示されている。メソ体の比率が60質量%以下であれば、TCBの固化を防ぐことができるため、TCBを反応溶媒に溶解する際の温度及び反応温度を低く設定することができる。

[0004] 反応条件によってメソ体が多く生成する理由の一つに、塩化鉄などが反応液に混入することが考えられる。特許文献2には、3, 4-ジクロロ-1-ブテンと塩素との反応において、シリカゲルに塩化鉄を0.1～20質量%担持した触媒を反応場に置くことで、メソ体のTCBが生成する比率が高くなることが開示されている。このため、メソ体の比率を抑えてTCBの固化が生じないようにするためには、3, 4-ジクロロ-1-ブテンと塩素との反応においては、反応が実施される反応容器の材質として鉄等の金属を使用することを避ける必要があると考えられていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許公報 第5528334号

特許文献2：英国特許出願公開第1019150号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 3, 4-ジクロロ-1-ブテンと塩素との反応が実施される反応容器としては、フッ素樹脂ライニングが施された金属製の反応容器やガラス製の反応容器が一般的であった。しかしながら、フッ素樹脂の膨潤、ガラスの割れなど、反応容器が損傷しやすいことを考えると、これらの反応容器の使用は工業的には有利とは言えなかった。

本発明は、1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンを安定的且つ経済的に製造することができる1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の[1]～[4]の通りである。

[1] 3, 4-ジクロロ-1-ブテンを含有する反応液を、該反応液と接触する内面が金属で形成されている反応容器に仕込み、前記反応液に塩素ガスを導入して、前記3, 4-ジクロロ-1-ブテンと前記塩素ガスとの反応を行い、1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンを製造するに際して、前記反応容器内の反応液の少なくとも一部を抜き取りろ過して、抜き取った反応液中の固形物を除去し、ろ過された反応液を前記反応容器に戻す操作を行いながら前記反応を行うことを含む1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法。

[0008] [2] 前記金属が、鉄、鉄合金、ニッケル、ニッケル合金、及びタンタルから選ばれる少なくとも1種である[1]に記載の1, 2, 3, 4-テトラ

クロロブタンの製造方法。

[3] 前記反応容器の内面は、研磨処理及び酸洗浄処理の少なくとも一方が施されている[1]又は[2]に記載の1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法。

[4] 前記反応液は、前記3, 4-ジクロロ-1-ブテンを溶媒に溶解した溶液であり、前記溶媒は1, 2, 3, 4-テトラクロロ-1, 1, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブタン及び四塩化炭素の少なくとも一方である[1]～[3]のいずれか一項に記載の1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンを安定的且つ経済的に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明に係る1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法の一実施形態を説明する図であって、1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置の構成を説明する模式図である。

[図2]従来の1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置の構成を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0012] まず、従来の1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法について、図2を参照しながら説明する。図2に示す従来の1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置は、3, 4-ジクロロ-1-ブテンと塩素ガスとの反応が行われる反応容器111と、3, 4-ジクロロ-1-ブテンを含有する反応液101を反応容器111に導入する反応液仕込み用配管121と、反

応容器 1 1 1 内の反応液 1 0 1 を攪拌する攪拌機 1 1 3 と、反応容器 1 1 1 内の反応液 1 0 1 に塩素ガスを導入する塩素ガス用配管 1 2 3 と、反応容器 1 1 1 内の気相部分を外部に排出する排気用配管 1 2 5 と、を備えている。

[0013] また、塩素ガス用配管 1 2 3 には窒素ガス用配管 1 2 7 が分岐状に接続されており、窒素ガス用配管 1 2 7 から塩素ガス用配管 1 2 3 に窒素ガスを導入して塩素ガスに窒素ガスを混合し、塩素ガスが窒素ガスで希釈された混合ガスを調製して、塩素ガス用配管 1 2 3 から反応液 1 0 1 に混合ガスを導入することができるようになっている。

[0014] さらに、図 2 に示す 1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置は、反応中の反応容器 1 1 1 内の反応液 1 0 1 の一部を反応容器 1 1 1 の外部に抜き取り反応容器 1 1 1 内に戻す循環設備を備えている。詳述すると、反応容器 1 1 1 には環状の循環用配管 1 2 8 の両端が接続されており、循環用配管 1 2 8 に設置された液循環ポンプ 1 1 5 により反応液 1 0 1 を送液し、反応容器 1 1 1 から抜き取った反応液 1 0 1 を循環用配管 1 2 8 を介して反応容器 1 1 1 内に戻すことができるようになっている。循環用配管 1 2 8 の例えば液循環ポンプ 1 1 5 の下流側には熱交換器 1 1 9 を設置してもよい。

[0015] さらに、循環用配管 1 2 8 には反応液抜き出し用配管 1 2 9 が分岐状に接続されており、反応液 1 0 1 を反応容器 1 1 1 内に戻さずに 1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置の外部に抜き出すことができるようになっている。

図 2 に示す従来の 1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置は、反応容器 1 1 1 はステンレス鋼 SUS 3 1 6 で形成されているが、反応液 1 0 1 と接触する内面や気相部分のガスが接する部分にはフッ素樹脂ライニングが施されている。

図 2 に示す 1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置を使用して反応を行った場合は、反応液 1 0 1 (3, 4-ジクロロ-1-ブテン) に混合ガスを吹き込むと、概ね安定して反応が進行し、TCB が生成した。そして、TCB のメソ体の比率は 5 1 質量%であった。

- [0016] しかし、図2に示す1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置を繰り返し使用してTCBを製造したところ、循環用配管128中の反応液101の流れが悪くなり、反応熱の除去が不足して反応温度が制御できなくなった。フッ素樹脂製シェルアンドチューブ型の熱交換器119を開放して点検を行ったところ、熱交換器119のチューブが3, 4-ジクロロ-1-ブテンによって膨潤しており、チューブが閉塞した部分でフッ素樹脂が破裂して穴が開いていた。また、熱交換器119の冷媒である水が反応容器111内に混入しており、生成物であるTCBを分析したところメソ体が75質量%と高い比率を示した。
- [0017] こうした固化の問題が起こる原理は、以下の理由による。すなわち、3, 4-ジクロロ-1-ブテンと塩素の反応は、通常は60~70℃の温度で実施される。反応温度が60℃以上であれば反応時にメソ体が析出しないので配管の閉塞等は起こらず、反応温度が70℃以下であれば3, 4-ジクロロ-1-ブテンの重合反応による収量の低下が少ないためである。
- [0018] 3, 4-ジクロロ-1-ブテンの塩素化反応は発熱反応なので、反応液101をこの温度に維持するために反応熱を除去することが好ましい。反応熱の除去のために、反応液101を反応容器111の外部に循環させ熱交換器119に流通させた場合には、元の反応液101の温度よりも低温の部分が生じる。このとき、TCBに含まれるメソ体の含有量が多い場合は、熱交換器119でTCBの固化が起こってしまう。
- [0019] フッ素樹脂ライニングが施された反応容器111での反応において、繰り返し使用した時に固化の問題が発生したのは、何らかの理由でフッ素樹脂ライニングが破壊されたために反応液101に曝された鉄製の表面と、塩素とが反応したことにより、塩化鉄を含む固形物が発生し、この固形物が反応液101中に浮遊したため、TCB中のメソ体の比率が高まってTCBが固化しやすくなったためと考えられる。
- [0020] このTCBの固化を防ぐためには、フッ素樹脂ライニングが施された反応容器111の連続使用を避け、定期的な点検を行えばよいが、このような対

策は経済的とは言えない。冷却時に固化しないようなTCBが生成する条件を見出せば、TCBの固化の問題を解決することができる。すなわち、TCBのメソ体の比率を65質量%以下にする条件を見つければよい。メソ体の比率が65質量%よりも高いと、冷却時にメソ体が固体として析出しやすくなるので、閉塞等の問題が頻発することとなる。

[0021] メソ体の比率が上がる原因は、既に述べたように、塩化鉄などを含む固形物が反応液中に混入するためと考えられる。鉄製の反応容器を用いた場合は、反応容器を形成する鉄の表面の粗い部分が、反応に用いられる塩素によって削られ、反応液に浮遊し、これが触媒となってメソ体の比率を上げると考えられる。

種々検討の結果、本発明者らは、経済的な鉄製の反応容器を使用した場合においても、反応液を循環させて固形物をろ別することのできる装置を備えることにより、メソ体の比率を上げることなく固化の問題を避けることができる製造方法を見出した。

[0022] すなわち、本実施形態に係る1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法は、3, 4-ジクロロ-1-ブテンを含有する反応液を、該反応液と接触する内面が金属で形成されている反応容器に仕込み、反応液に塩素ガスを導入して、3, 4-ジクロロ-1-ブテンと塩素ガスとの反応を行い、1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンを製造するに際して、反応容器内の反応液の少なくとも一部を抜き取りろ過して、抜き取った反応液中の固形物を除去し、ろ過された反応液を反応容器に戻す操作を行いながら上記の反応を行うことを含む。

[0023] 3, 4-ジクロロ-1-ブテンと塩素の反応において、反応液をろ過装置に通して反応液中に存在する固形物を除去しつつ反応を行えば、内面が金属製の反応容器を使用したとしても、配管の閉塞等の不都合が生じることを抑制することができる。よって、本実施形態に係る1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法によれば、TCBを安定的且つ経済的に製造することができる。

[0024] 1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンは、1, 2, 3, 4-テトラクロロ-1, 1, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブタンを経由してヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンを合成するための原料として使用できる。ヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンは、半導体製造工程におけるエッチング用ガスとして大量に使用されているので、TCBを安定的且つ経済的に製造する方法は非常に有用である。

[0025] 本実施形態においては、フッ素樹脂ライニングが施された反応容器を使用する必要はなく、反応容器の内面は金属で形成されていてもよい。反応容器の内面を形成する金属は、塩素ガス、塩化水素、塩酸に対して耐食性のあるものが好ましく、例えば、鉄、鉄合金、ニッケル、ニッケル合金、及びタンタルから選ばれる少なくとも1種があげられる。これらの金属は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。鉄合金としては、SUS 316L等のステンレス鋼があげられ、ニッケル合金としては、ハステロイ（登録商標）やモネル（登録商標）があげられる。

[0026] 反応容器の内面には、研磨処理及び酸洗浄処理の少なくとも一方を施してもよい。研磨処理としては、例えば、粒度がP 150よりも大きい研磨材を備える研磨紙で研磨する処理があげられる。酸洗浄処理としては、例えば、硝酸、硫酸等の酸によって表面を洗浄する処理があげられる。なお、1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置のうち反応容器の内面以外の金属表面に対しても、研磨処理及び酸洗浄処理の少なくとも一方を施してもよい。

[0027] 反応容器の内面やその他の部分の金属表面に錆びや汚れがあると、錆びや汚れが剥がれ落ちて反応液中を浮遊するようになり、塩素ガスが吹き込まれて主に反応が生じている場所に錆びや汚れが供給される。錆びや汚れが例えば鉄を含むような物質であれば、水及び塩化水素と反応して酸化鉄になったり塩素ガスと反応して塩化鉄になったりする。そして、生成した酸化鉄や塩化鉄が触媒作用を示して、メソ体の生成比率が高くなる。

[0028] 反応液を循環させて固形物をろ別するろ過装置の種類は特に限定されるも

のではなく、例としてはフィルターや沈殿ろ過装置があげられるが、フィルターにより固形物を除去する装置が最も簡便な装置である。フィルターとしては、固形物が透過せず、液体が透過するろ布や有孔板を用いることができる。また、フィルターは、反応液に溶出する溶出物が極力少ない素材からなるものが好ましい。好ましいフィルターの素材としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、アラミド、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド等の合成繊維やガラス繊維からなるろ布や、焼結金属があげられる。

[0029] 反応液を循環させる際の循環量は、反応液の量、塩素ガスの吹き込み量、熱交換器の能力などによって変わるため特に限定されないが、反応容器内に仕込んだ反応液の量の5倍以上1000倍以下の液量を1時間あたりに循環することが好ましく、10倍以上100倍以下の液量を1時間あたりに循環することがより好ましい。上記の循環量であれば、冷却能力が特に高い熱交換器や送液能力が特に高いポンプは必要とならないため、経済的である。

原料である3,4-ジクロロ-1-ブテンの純度は、90質量%以上が好ましい。

[0030] 3,4-ジクロロ-1-ブテンと塩素ガスとの反応は、無溶媒で行ってもよいし、溶媒中で行ってもよい。無溶媒で行う場合には、3,4-ジクロロ-1-ブテンを反応液とし、反応液に塩素ガスを導入して反応を行う。溶媒中で行う場合には、3,4-ジクロロ-1-ブテンを溶媒に溶解した溶液を反応液とし、反応液に塩素ガスを導入して反応を行う。溶媒の種類は特に限定されるものではないが、1,2,3,4-テトラクロロ-1,1,2,3,4,4-ヘキサフルオロブタン及び四塩化炭素の少なくとも一方とすることができる。

溶媒の有無によって生成するTCB中のメソ体の生成比率が変化することではなく、反応液中のメソ体の濃度によってメソ体が固化する温度が異なるため、反応液の取り扱い温度によって溶媒の量は調整される。

[0031] 反応液中の水分量は、反応液の水の飽和溶解度未満であることが好ましく

、より好ましくは100質量ppm以下である。飽和溶解度以上の水分が含まれる状態とは、反応液の液面の上に水層が存在する状態である。反応液の液面の上に水層が存在する状態で塩素化反応を行うと、この水層に塩素や副生する塩酸が溶解して酸性の水溶液となり、反応容器を形成する金属を腐食させるため好ましくない。反応容器が腐食し、生成した金属の酸化物や塩化物が剥がれ落ちて反応液中に浮遊すると、これら酸化物や塩化物が触媒作用を示し、光学異性体のメソ体の生成比率が高くなるおそれがある。

[0032] 反応に使用される塩素ガスの濃度は特に限定されるものではないが、窒素ガス、アルゴンなどの不活性ガスで希釈された塩素ガスを用いる場合には、反応容器の気相部分から排ガスを排出するための配管を反応容器に取り付けることが好ましい。

塩素化反応は発熱反応であるため、反応液の温度を一定に保つためには反応熱を除去するための熱交換器を1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置に設置することが好ましい。また、吹き込んだ塩素ガスと反応液を均一に反応させるために、反応液を攪拌するための攪拌翼を備える攪拌機を反応容器に設置することが好ましい。

[0033] さらに、反応液を循環させるためのポンプ及び配管、反応液に塩素ガスを導入する塩素ガス用配管、反応容器内の気相部分を反応容器の外部に排出する排気用配管、反応液を反応容器に導入する反応液仕込み用配管、反応液を反応容器の外部に抜き出す反応液抜き出し用配管を反応容器に取り付けてもよい。

[0034] さらに、反応液の温度を測定する熱電対等の温度測定装置、反応容器内等の各部位の圧力を測定する圧力計、配管内を通る液体の流量を測定する流量計など、1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置を稼動するために必要な一般的な計器を1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置に取り付けてもよい。

実施例

[0035] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

〔実施例１〕

まず、実施例１において使用した１，２，３，４－テトラクロロブタンの製造装置の構成について、図１を参照しながら説明する。図１に示す１，２，３，４－テトラクロロブタンの製造装置は、３，４－ジクロロ－１－ブテンと塩素ガスとの反応が行われる反応容器１１と、３，４－ジクロロ－１－ブテンを含有する反応液１を反応容器１１に導入する反応液仕込み用配管２１と、反応容器１１内の反応液１を攪拌する攪拌機１３と、反応容器１１内の反応液１に塩素ガスを導入する塩素ガス用配管２３と、反応容器１１内の気相部分を外部に排出する排気用配管２５と、を備えている。

[0036] また、塩素ガス用配管２３には窒素ガス用配管２７が分岐状に接続されており、窒素ガス用配管２７から塩素ガス用配管２３に窒素ガスを導入して塩素ガスに窒素ガスを混合し、塩素ガスが窒素ガスで希釈された混合ガスを調製して、塩素ガス用配管２３から反応液１に混合ガスを導入することができるようになっている。

[0037] さらに、図１に示す１，２，３，４－テトラクロロブタンの製造装置は、反応中の反応容器１１内の反応液１の一部を反応容器１１の外部に抜き取り、ろ過等の処理を行った後に反応容器１１内に戻す循環設備を備えている。詳述すると、反応容器１１には環状の循環用配管２８の両端が接続されており、循環用配管２８に設置された液循環ポンプ１５により反応液１を送液し、反応容器１１から抜き取った反応液１を循環用配管２８を介して反応容器１１内に戻すことができるようになっている。

[0038] 反応容器１１と液循環ポンプ１５の間にはろ過装置１７が設置されており、抜き取った反応液１中の固形物を除去できるようになっている。ろ過された反応液１は熱交換器１９を通った後に、反応容器１１内に戻される。すなわち、図１に示す１，２，３，４－テトラクロロブタンの製造装置は、反応容器１１内の反応液１の一部を抜き取りろ過して、抜き取った反応液１中の固形物を除去し、ろ過された反応液１を反応容器１１に戻す操作を行いながら、反応を行うことができるようになっている。

[0039] さらに、循環用配管 28 には、ろ過装置 17 の下流側において反応液抜き出し用配管 29 が分岐状に接続されており、ろ過された反応液 1 を反応容器 11 内に戻さずに反応容器 11 の外部に抜き出すことができるようになっている。

反応容器 11 の内径は 1 m、高さは 0.9 m であり、反応容器 11 に入れた反応液 1 の液面の面積は 0.78 m² である。反応容器 11 は、内面を含む全体がステンレス鋼 SUS 316 で形成されている。1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置を反応に用いる前に、反応容器 11 の内面を、粒度が P 240 よりも大きい研磨材を備える研磨紙で研磨した後に酸洗浄し、窒素気流で乾燥した。

[0040] 以上説明した 1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置を用いて反応を行い、1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンを製造した。反応容器 11 に 3, 4-ジクロロ-1-ブテン 550 kg を反応液 1 として仕込み、液温を 70℃ に調節した後に濃度 100 モル% の塩素ガスを 54 kg/h の流量で反応液 1 に供給して、塩素化反応を行った。反応中は、反応液 1 を 14700 kg/h の流量でろ過装置 17 に送り循環させた。すなわち、循環用配管 28 を介して反応液 1 をろ過装置 17 に送って固形物をろ過し、ろ過装置 17 を通った反応液 1 は反応容器 11 に戻した。反応中の反応液 1 の温度は 70℃ に維持した。また、反応液 1 中の水分は 10 質量 ppm である。

[0041] 約 5.7 時間反応を行った後に、塩素ガスの供給を停止した。反応中は、循環用配管 28 等の配管中に固形物が詰まったり、反応容器 11 や循環用配管 28 等の配管から液漏れが生じたりすることはなかった。塩素ガスの供給停止後に反応液 1 の分析を行ったところ、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの反応率は 100% であり、TCB の収率は 97 モル% であった。得られた TCB 中のメソ体の比率は、50 質量% であった。上記の TCB の収率及び TCB 中のメソ体の比率は、反応液 1 をガスクロマトグラフィーで定量分析（内標法）して求めた。

[0042] [比較例 1]

1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置がろ過装置を備えていない点と、水を550 g加えて反応液の液面上に水層が形成されるようにして反応を行った点以外は、実施例1と同様にして反応を行った。

塩素ガスの供給停止後に反応液の分析を行ったところ、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの反応率は100%であり、TCBの収率は97モル%であった。得られたTCB中のメソ体の比率は、70質量%であった。また、反応容器の内部を点検したところ、反応容器の内面のうち気相部分に接する箇所が腐食していた。腐食の結果生じたと思われる粉状の物質が反応容器の底部に残っていたため、分析を行ったところ、酸化鉄と塩化鉄の混合物であった。

[0043] [比較例2]

1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置がろ過装置を備えていない点と、酸化鉄(III)の粉末5 gを添加して反応を行った点以外は、実施例1と同様にして反応を行った。

塩素ガスの供給停止後に反応液の分析を行ったところ、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの反応率は100%であり、TCBの収率は97モル%であった。得られたTCB中のメソ体の比率は、75質量%であった。

[0044] [実施例2]

酸化鉄(III)の粉末5 gを添加して反応を行った点以外は、実施例1と同様にして反応を行った。

塩素ガスの供給停止後に反応液1の分析を行ったところ、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの反応率は100%であり、TCBの収率は97モル%であった。得られたTCB中のメソ体の比率は、55質量%であった。また、反応容器11の内部を点検したところ、添加した酸化鉄(III)の粉末や、酸化鉄(III)が塩素と反応して生じた塩化鉄の粉末は、ろ過装置によって除去されており、反応容器11の底部に粉末はなかった。

[0045] [比較例3]

1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置がろ過装置を備えていな

い点と、反応容器の内面の研磨及び酸洗浄を行わなかった点以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

塩素ガスの供給停止後に反応液の分析を行ったところ、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの反応率は100%であり、TCBの収率は97モル%であった。得られたTCB中のメソ体の比率は、67質量%であった。

[0046] [比較例 4]

1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造装置がろ過装置を備えていない点と、酸化鉄(III)の粉末5g及び水550gを添加して反応を行った点以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

塩素ガスの供給停止後に反応液の分析を行ったところ、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの反応率は100%であり、TCBの収率は97モル%であった。得られたTCB中のメソ体の比率は、79質量%であった。

[0047] [実施例 3]

水を550g加えて反応液1の液面上に水層が形成されるようにして反応を行った点以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

塩素ガスの供給停止後に反応液1の分析を行ったところ、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの反応率は100%であり、TCBの収率は97モル%であった。得られたTCB中のメソ体の比率は、61質量%であった。また、反応容器11の内部を点検したところ、反応中に生成した塩化鉄の粉末はろ過装置17によって除去されており、反応容器11の底部に粉末はなかった。

[0048] [実施例 4]

酸化鉄(III)の粉末5g及び水550gを添加して反応を行った点以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。

塩素ガスの供給停止後に反応液1の分析を行ったところ、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの反応率は100%であり、TCBの収率は97モル%であった。得られたTCB中のメソ体の比率は、63質量%であった。また、反応容器11の内部を点検したところ、添加した酸化鉄(III)の粉末や、酸化鉄(III)が塩素と反応して生じた塩化鉄の粉末は、ろ過装置によって除去さ

れており、反応容器 1 1 の底部に粉末はなかった。

[0049] [表1]

	ろ過装置	酸化鉄粉末の添加	水層の形成	メソ体の割合 (質量%)	反応容器の底部 の塩化鉄粉末	反応容器の 内面の腐食
実施例1	あり	なし	なし	50	なし	なし
実施例2	あり	あり	なし	55	なし	なし
実施例3	あり	なし	あり	61	なし	なし
実施例4	あり	あり	あり	63	なし	なし
比較例1	なし	なし	あり	70	あり	あり
比較例2	なし	あり	なし	75	あり	あり
比較例3	なし	なし	なし	67	あり	あり
比較例4	なし	あり	あり	79	あり	あり

[0050] 表 1 に反応条件と評価結果をまとめて示す。表 1 から分かるように、実施例 1 ～ 4 は比較例 1 ～ 4 に比べて、得られた T C B 中のメソ体の比率が低く、65 質量%以下であったので、反応容器 1 1 の底部の塩化鉄粉末の生成も反応容器 1 1 の内面の腐食も起こらなかった。

符号の説明

[0051] 1、1 0 1 反応液

 1 1、1 1 1 反応容器

 1 3、1 1 3 攪拌機

 1 5、1 1 5 液循環ポンプ

 1 7 ろ過装置

 1 9、1 1 9 熱交換器

 2 1、1 2 1 反応液仕込み用配管

 2 3、1 2 3 塩素ガス用配管

 2 5、1 2 5 排気用配管

 2 7、1 2 7 窒素ガス用配管

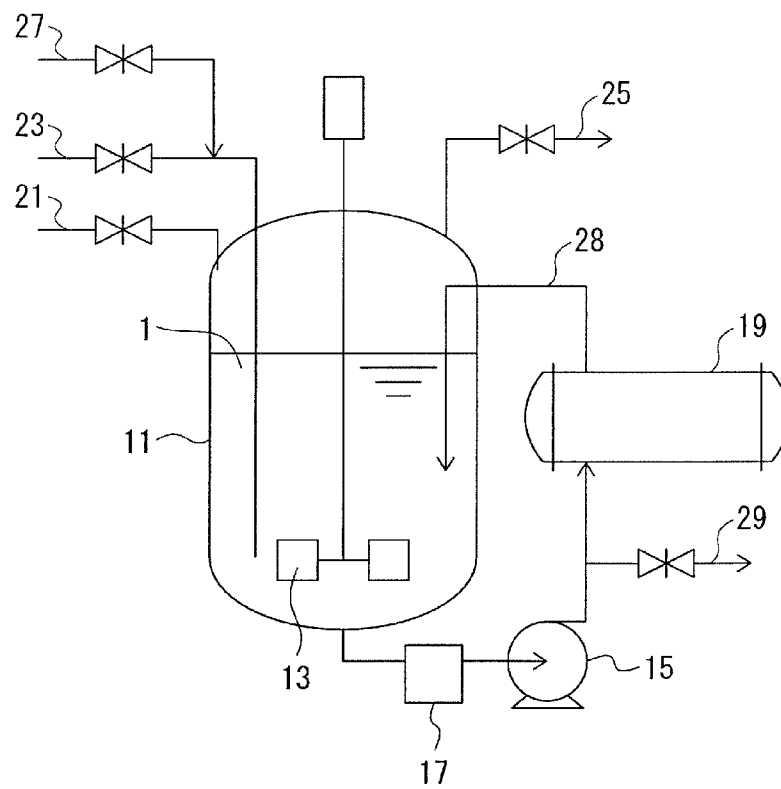
 2 8、1 2 8 循環用配管

 2 9、1 2 9 反応液抜き出し用配管

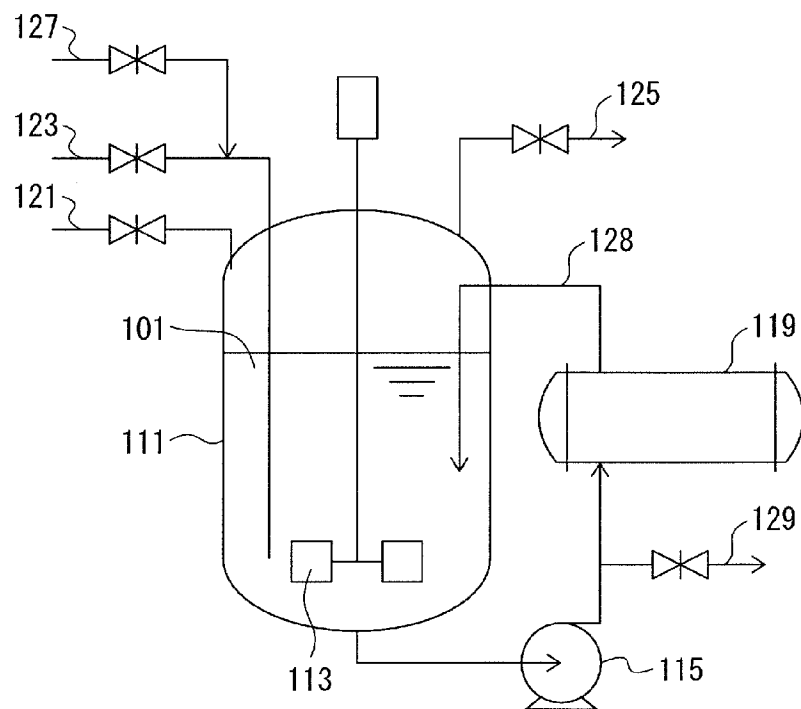
請求の範囲

- [請求項1] 3, 4-ジクロロ-1-ブテンを含有する反応液を、該反応液と接触する内面が金属で形成されている反応容器に仕込み、前記反応液に塩素ガスを導入して、前記3, 4-ジクロロ-1-ブテンと前記塩素ガスとの反応を行い、1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンを製造するに際して、前記反応容器内の反応液の少なくとも一部を抜き取りろ過して、抜き取った反応液中の固形物を除去し、ろ過された反応液を前記反応容器に戻す操作を行いながら前記反応を行うことを含む1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法。
- [請求項2] 前記金属が、鉄、鉄合金、ニッケル、ニッケル合金、及びタンタルから選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法。
- [請求項3] 前記反応容器の内面は、研磨処理及び酸洗浄処理の少なくとも一方が施されている請求項1又は請求項2に記載の1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法。
- [請求項4] 前記反応液は、前記3, 4-ジクロロ-1-ブテンを溶媒に溶解した溶液であり、前記溶媒は1, 2, 3, 4-テトラクロロ-1, 1, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブタン及び四塩化炭素の少なくとも一方である請求項1～3のいずれか一項に記載の1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/037965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07C17/04 (2006.01) i, C07C19/01 (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)

Int.Cl. C07C17/04, C07C19/01

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-320972 A (KUREHA CORPORATION) 13 December 2007, claims, paragraph [0016], fig. 1 (Family: none)	1-4
Y	WO 2008/120642 A1 (SHOWA DENKO KK) 09 October 2008, paragraphs [0042], [0069] & US 2010/0130798 A1 & CN 101641311 A & KR 10-2009-0128518 A & TW 200906766 A	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
05.11.2018

Date of mailing of the international search report
13.11.2018

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/JP2018/037965

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 2008/133086 A1 (SHOWA DENKO KK) 06 November 2008, paragraphs [0054]-[0058] & US 2010/0121118 A1, paragraphs [0055]-[0061] & KR 10-2009-0130250 A & CN 101663257 A & TW 200909388 A	1-3
Y	WO 2009/139352 A1 (SHOWA DENKO KK) 19 November 2009, paragraphs [0040], [0041], [0083] & US 2011/0071325 A1, paragraphs [0045]-[0047], [0097] & CN 102026945 A & KR 10-2011-0020253 A & TW 201010967 A	1-4
Y	JP 2008-531474 A (GREAT LAKES CHEMICAL CORPORATION) 14 August 2008, claims, paragraphs [0014]-[0020], fig. 1 & WO 2006/078997 A2, claims, page 3, line 33 to page 5, line 21, fig. 1 & US 2003/0028057 A1	1-4
Y	JP 2005-515250 A (RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES) 26 May 2005, claims, fig. 1 & WO 2003/062188 A2, claims, fig. 1 & US 2007/0118001 A1	1-4
Y	JP 2003-012578 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 15 January 2003, claims, paragraph [0052] (Family: none)	3
Y	JP 2001-247494 A (ZEON CORPORATION) 11 September 2001, paragraph [0056] (Family: none)	3
A	JP 11-240855 A (KURARAY CO., LTD.) 07 September 1999, claims, fig. 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2001-322954 A (ASAHI-PENN CHEMICAL CO., LTD.) 20 November 2001, paragraphs [0022]-[0024] (Family: none)	1-4
A	JP 2015-508818 A (HONEYWELL INT INC.) 23 March 2015, claims, paragraph [0023] & WO 2013/130385 A1, claims, paragraph [0023] & US 2015/0011804 A1	1-4
A	JP 61-000027 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 06 January 1986, claims, fig. 1 (Family: none)	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/037965

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-258122 A (TOKUYAMA CORPORATION) 09 October 1995, claims, example 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2015-501300 A (HONEYWELL INT INC.) 15 January 2015, claims, paragraph [0043] & WO 2013/055722 A1, claims, paragraph [0044] & US 2014/0350309 A1	1-4
A	JP 11-286462 A (ZEON CORPORATION) 19 October 1999, paragraph [0030] & WO 1999/050209 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07C17/04(2006.01)i, C07C19/01(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. C07C17/04, C07C19/01

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

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 2007-320972 A（株式会社クレハ） 2007.12.13, 特許請求の範囲, 段落 0016, 図 1（ファミリーなし）	1-4
Y	WO 2008/120642 A1（昭和電工株式会社） 2008.10.09, 段落 0042, 0069 & US 2010/0130798 A1 & CN 101641311 A & KR 10-2009-0128518 A & TW 200906766 A	1-4

☒ 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

05.11.2018

国際調査報告の発送日

13.11.2018

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）

鈴木 雅雄

4H

3493

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	WO 2008/133086 A1 (昭和電工株式会社) 2008.11.06, 段落 0054-0058 & US 2010/0121118 A1, 段落 0055-0061 & KR 10-2009-0130250 A & CN 101663257 A & TW 200909388 A	1-3
Y	WO 2009/139352 A1 (昭和電工株式会社) 2009.11.19, 段落 0040-0041, 0083 & US 2011/0071325 A1, 段落 0045-0047, 0097 & CN 102026945 A & KR 10-2011-0020253 A & TW 201010967 A	1-4
Y	JP 2008-531474 A (グレート・レイクス・ケミカル・コーポレイシ ョン) 2008.08.14, 特許請求の範囲, 段落 0014-0020, 図 1 & WO 2006/078997 A2, 特許請求の範囲, 第 3 頁第 33 行-第 5 頁第 21 行, 図 1 & US 2003/0028057 A1	1-4
Y	JP 2005-515250 A (ロディア・ポリアミド・インターミディエッ ツ) 2005.05.26, 特許請求の範囲, 図 1 & WO 2003/062188 A2, 特許請求の範囲, 図 1 & US 2007/0118001 A1	1-4
Y	JP 2003-012578 A (旭硝子株式会社) 2003.01.15, 特許請求の範囲, 段落 0052 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2001-247494 A (日本ゼオン株式会社) 2001.09.11, 段落 0056 (ファミリーなし)	3
A	JP 11-240855 A (株式会社クラレ) 1999.09.07, 特許請求の範囲, 図 1 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2001-322954 A (旭ペンケミカル株式会社) 2001.11.20, 段落 0022-0024 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2015-508818 A (ハネウェル・インターナショナル・インコーポ レーテッド) 2015.03.23, 特許請求の範囲, 段落 0023 & WO 2013/130385 A1, 特許請求の範囲, 段落 0023 & US 2015/0011804 A1	1-4
A	JP 61-000027 A (鐘淵化学工業株式会社) 1986.01.06, 特許請求の範囲, 第 1 図 (ファミリーなし)	1-4

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
A	JP 07-258122 A (株式会社トクヤマ) 1995. 10. 09, 特許請求の範囲, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2015-501300 A (ハネウエル・インターナショナル・インコーポ レーテッド) 2015. 01. 15, 特許請求の範囲, 段落 0043 & WO 2013/055722 A1, 特許請求の範囲, 段落 0044 & US 2014/0350309 A1	1-4
A	JP 11-286462 A (日本ゼオン株式会社) 1999. 10. 19, 段落 0030 & WO 1999/050209 A1	1-4