

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3661064号  
(P3661064)

(45) 発行日 平成17年6月15日(2005.6.15)

(24) 登録日 平成17年4月1日(2005.4.1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C07C 17/25

C07C 17/25

C07C 21/20

C07C 21/20

// C07B 61/00

C07B 61/00 300

請求項の数 4 (全 5 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平6-246823                  (22) 出願日 平成6年9月16日(1994.9.16)                  (65) 公開番号 特開平7-233105                  (43) 公開日 平成7年9月5日(1995.9.5)                  審査請求日 平成13年9月14日(2001.9.14)                  (31) 優先権主張番号 93-11304                  (32) 優先日 平成5年9月17日(1993.9.17)                  (33) 優先権主張国 フランス(FR)</p>	<p>(73) 特許権者 594131429                  エニケム・エラストメール・フランス・ソ                  シエテ・アノニム                  フランス国92411クールブボワ、リュ                  ・ド・ラブルーボワール、11                  (74) 復代理人 100077861                  弁理士 朝倉 勝三                  (72) 発明者 イザベル・ストーレ                  フランス国レ・エパール38300 レジ                  ダンス・デュ・アモー2                  審査官 吉良 優子</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1-クロロ-1, 3-ブタジエンの製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1-クロロ-1, 3-ブタジエンを製造する方法において、3, 4-ジクロロ-1-ブテン、1, 4-ジクロロ-2-ブテン及びこれらの混合物の中から選ばれるジクロロブテンを、ランタンホスフェート、少なくとも1つのアルカリ金属又はアルカリ土類金属でドーブしたランタンホスフェート及びこれらのホスフェートの混合物の中から選ばれる触媒の存在下、気相で脱塩化水素することを特徴とする、1-クロロ-1, 3-ブタジエンの製法。

【請求項2】

請求項1記載の製法において、前記触媒がランタンホスフェート及びセシウムでドーブしたランタンホスフェートの中から選ばれるものである、1-クロロ-1, 3-ブタジエンの製法。

【請求項3】

請求項1記載の製法において、反応温度が190~280 である、1-クロロ-1, 3-ブタジエンの製法。

【請求項4】

請求項3記載の製法において、反応温度が200~250 である、1-クロロ-1, 3-ブタジエンの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

本発明は、3,4-ジクロロ-1-ブテン及び/又は1,4-ジクロロ-2-ブテンの脱塩化水素による1-クロロ-1,3-ブタジエンの製法に係る。

【0002】

1-クロロ-1,3-ブタジエン(1-クロロブレンとも称される)は重合又は好ましくはクロロブレン(2-クロロ-1,3-ブタジエン)と共重合されることは公知である。

【0003】

1-クロロブレンは、通常2-クロロブタジエンを生成する主反応の副生物として見られる。実際のところ、ビニルアセチレンの脱塩化水素の間に少量の1-クロロブレンが生成される。さらに、1-クロロブレンは、ブタジエンの塩素化、1,4-ジクロロ-2-ブテンの異性化(3,4-ジクロロ-1-ブテンを生成する)又は、3,4-ジクロロ-1-ブテンの脱塩化水素の間に生成される(その量は反応条件によって異なる)。

10

【0004】

1,4-ジクロロ-2-ブテン(これ自体はブテンジオールを原料として得られる)を鉱油中、ナトリウムアミドを使用して脱塩化水素とすることによって1-クロロブレンが高収率で得られる。しかしながら、かかる方法は少なくとも化学量論量のナトリウムアミドが必要であるため非常に高価である。

【0005】

本発明の目的は、上述の欠点を解消する改良された1-クロロ-1,3-ブタジエンの製法を提供することにある。

【0006】

これによれば、本発明は、1-クロロ-1,3-ブタジエンを製造する方法において、3,4-ジクロロ-1-ブテン、1,4-ジクロロ-2-ブテン及びこれらの混合物の中から選ばれるジクロロブテンを、ランタンホスフェート、少なくとも1つのアルカリ金属又はアルカリ土類金属でドーブしたランタンホスフェート及びこれらのホスフェートの混合物の中から選ばれる触媒の存在下、気相で脱塩化水素することを特徴とする1-クロロ-1,3-ブタジエンの製法に係る。

20

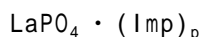
【0007】

触媒は、好ましくはランタンホスフェート及びセシウムでドーブしたランタンホスフェートの中から選ばれる。

【0008】

「アルカリ金属又はアルカリ土類金属でドーブしたランタンホスフェート」とは、ヨーロッパ特許公開第440,555号で定義された如き化合物、すなわち一般式(乾燥物質に基づく)

30



で表される化合物である。

【0009】

上記一般式(I)を有する化合物において、「Imp」は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属(好ましくはアルカリ土類金属)の中から選ばれる金属でなる塩基性含浸化合物(前記金属は一般式(I)の化合物の中性を確保する程度まで対イオンと会合される)を意味する。上記一般式(I)において、係数「p」は $10^{-2} \sim 1/3$ 、好ましくは0.05~0.2である。

40

【0010】

ランタンホスフェートは公知技術に従って、たとえばリン酸及びランタン塩(たとえば炭酸ランタン)を反応させることによって調製される。

【0011】

アルカリ金属又はアルカリ金属でドーブしたランタンホスフェートの調製はヨーロッパ特許公開第440,555号に開示されている。

【0012】

本発明による脱塩化水素法で使用する前に、好ましくは温度420~480℃で触媒を通常の焼処理に供する。

50

## 【 0 0 1 3 】

該触媒は、本発明の方法において、そのまま又は結合剤として使用する不活性固体物質と組合せて使用される。この目的には、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ジルコニアの如き酸化物（単独で又は相互に組合せて使用される）が特に好適であることが証明されている。

## 【 0 0 1 4 】

触媒及び結合剤を相互重量比30：70、好ましくは50：50～70：30で混合する。得られた混合物に所望の最終形状に付与する。たとえば押出し成形体又はペレット状の形状を付与できる。

## 【 0 0 1 5 】

本発明による方法の脱塩化水素反応は、おそらく下記の機構に従って進行する。

## 【 0 0 1 6 】

3, 4 - ジクロロ - 1 - ブテン ( 3, 4 - DCB ) の 1, 4 - ジクロロ - 1 - ブテン ( 1, 4 - DCB ) への異性化；及び  
1, 4 - DCB の 1 - クロロ - 1, 3 - ブタジエン ( 1 - CB ) への脱塩化水素。

## 【 0 0 1 7 】

これから、本発明による方法が 3, 4 - DCB 及び 1, 4 - DCB の両方を原料として等しく実施されることが明らかである。

## 【 0 0 1 8 】

本発明による方法は、3, 4 - DCB 又は 1, 4 - DCB 又はこれらの混合物を上記触媒上を通過させることによって実施される。

## 【 0 0 1 9 】

1 具体例によれば、反応条件下において不活性な 1 以上のガス（好ましくは窒素）でなるガスキャリアーを使用できる。

## 【 0 0 2 0 】

接触時間は一般に 5 ～ 0.5 秒、好ましくは 2 ～ 1 秒である。

## 【 0 0 2 1 】

本発明による方法は、温度 190 ～ 280 、好ましくは 200 ～ 250 で有利に行われる。

## 【 0 0 2 2 】

本発明をさらに詳述するため以下の実施例を例示する。

## 【 0 0 2 3 】

## 【 実施例 1 】

LaPO<sub>4</sub> の調製

反応器に H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( 85%、Prolabo ) 57 g 及び脱イオン水 150ml を充填した。得られた混合物を 500 ～ 700rpm での攪拌下に維持した。冷時、激しく攪拌しながら、La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 12H<sub>2</sub>O 16.6 g をゆっくりと添加した。反応媒体を 60 分間加熱し、30 分間で室温に冷却させた。懸濁液を No 3 ガラスフリットフィルター上で母液が排出されるまで濾過した。

## 【 0 0 2 4 】

フィルターケーキを水 1000ml 中に激しく攪拌しながら分散させ、同時に攪拌しながら 30 分間懸濁状態に維持した。洗浄工程を 2 回繰返した。生成物を濾過し、ついで 110 で乾燥させた。

## 【 0 0 2 5 】

## 【 実施例 2 】

セリウム - ドープ LaPO<sub>4</sub> の調製

1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 14.12ml に 6 M CsOH 4.7ml を添加した。水を添加することによって混合物の容量を 50ml に調節した。

## 【 0 0 2 6 】

前記実施例に従って調製した LaPO<sub>4</sub> 50 g に上記溶液 20ml を滴加した。

## 【 0 0 2 7 】

生成物を 60 分間静置し、110 で 1 夜乾燥させ、ついで 500 で 120 分間焼成した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 8 】

乾燥生成物はセシウム 3 % (重量 / 重量) を含有していた。

## 【 0 0 2 9 】

## 【 実施例 3 】

## 一般的実験法

温度計、流体 (窒素、シリンジ押圧媒体) 供給用の 2 つの付属物及び円筒状オープンを具備する管状の石英反応器に、パイレックスガラス粉末層 (1 cm)、触媒混合物 (2 ml) - パイレックス粉末 (8 g) の層、パイレックスビーズの層 (2 cm) をガラスフィリット隔膜上に順次充填する。

## 【 0 0 3 0 】

触媒を下記の如く処理する。

- か焼 : 400 で 120 分間
- 加熱処理 : 250 で 120 分間

## 【 0 0 3 1 】

得られる反応生成物をトラップによって分離する (カスケード内に設置した 3 つのトラップ内で単離する)。かかる分離を、スターティングアップ期間 45 分後 1 時間内で実施する。

## 【 0 0 3 2 】

実験条件 :

- $N_2$  : 2.8 リットル / 時間
- 3, 4 - ジクロロブタジエン (省略して「3, 4 - 」と表示) 又は 1, 4 - ジクロロ - 2 - ブテンの供給速度 : g / 時間
- 温度 : 250

## 【 0 0 3 3 】

結果を表 1 に報告する。表において  $RR_{1CB}$  は 1 - クロロブタジエンの収率、 $RR_{1,4}$  は 1, 4 - ジクロロ - 2 - ブテンの収率、 $TT_{3,4}$  は 3, 4 - ジクロロ - 1 - ブテンの変化率、 $TT_{1,4}$  は 1, 4 - ジクロロ - 2 - ブテンの変化率を表す。

## 【 0 0 3 4 】

## 【 表 1 】

置換位置	触 媒	$RR_{1CB}$	$RR_{1,4}$	$TT_{3,4}$	$TT_{1,4}$
3, 4 -	実施例 1	70%	8%	86%	--
3, 4 -	実施例 2	57%	10%	87%	--
1, 4 -	実施例 2	79%	--	--	100%

## 【 0 0 3 5 】

## 【 実施例 4 】

この実施例では、3, 4 - ジクロロブテンの脱塩化水素における反応温度が、上記実施例 2 で調製した  $Cs_2HPO_4 \cdot LaPO_4$  の存在下における 1 - クロロブテンの生成に及ぼす影響を調査した (表 2)。クロロブテンの収率 ( $RR_{cp}$ ) も算定している。

## 【 0 0 3 6 】

## 【 表 2 】

温 度	$RR_{cp}$	$RR_{1CB}$	$RR_{1,4}$	$TT_{3,4}$	
250	0	57%	10%	87%	
	200	0	67%	8%	93%
	180	0	13%	22%	35%

## 【 0 0 3 7 】

表 2 に報告したデータは、250 におけるデータも満足できるものではあるが、変化率及び収率に関する最良の結果は約 200 において得られることを示している。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平02 - 072126 (JP, A)  
特表平04 - 506507 (JP, A)  
特公昭48 - 042619 (JP, B1)  
特公昭48 - 042618 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C07C 17/25  
C07C 21/20  
C07B 61/00 300  
BEILSTEIN(STN)