



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I761615 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：107137315

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 23 日

(51)Int. Cl. : C07C17/04 (2006.01)

C07C19/01 (2006.01)

(30)優先權：2017/11/30 日本

2017-230726

(71)申請人：日商昭和電工股份有限公司(日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：三神克己 MIKAMI, KATSUMI (JP)；楠元希 KUSUMOTO, NOZOMI (JP)；小黑慎也 OGURO, SHINYA (JP)；福地陽介 FUKUCHI, YOHSUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

WO 2008120642A1

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 22 頁

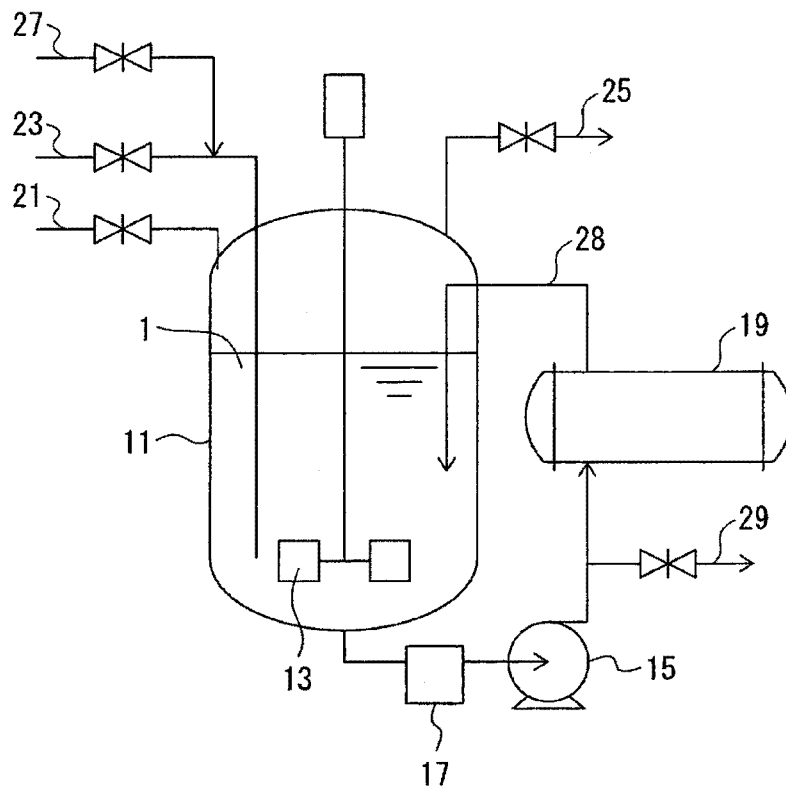
(54)名稱

1，2，3，4－四氯丁烷之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種可穩定且經濟地製造 1,2,3,4-四氯丁烷的 1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法。將含有 3,4-二氯-1-丁烯的反應液(1)倒入於與該反應液(1)接觸之內面由金屬形成的反應容器(11)，並對反應液(1)導入氯氣，進行 3,4-二氯-1-丁烯與氯氣之反應，來製造 1,2,3,4-四氯丁烷。此時，取走反應容器(11)內之反應液(1)的至少一部分並進行過濾，去除取走之反應液(1)中的固體物，一邊進行使經過濾之反應液(1)回流至反應容器(11)之操作一邊進行反應。

指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

1 . . . 反應液

11 . . . 反應容器

13 . . . 攪拌機

15 . . . 液循環泵

17 . . . 過濾裝置

19 . . . 熱交換器

21 . . . 反應液倒入
用配管

23 . . . 氯氣用配管

25 . . . 廢氣用配管

27 . . . 氮氣用配管

28 . . . 循環用配管

29 . . . 反應液卸出
用配管



I761615

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

1，2，3，4－四氯丁烷之製造方法

【中文】

本發明提供一種可穩定且經濟地製造1,2,3,4-四氯丁烷的1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法。將含有3,4-二氯-1-丁烯的反應液(1)倒入於與該反應液(1)接觸之內面由金屬形成的反應容器(11)，並對反應液(1)導入氯氣，進行3,4-二氯-1-丁烯與氯氣之反應，來製造1,2,3,4-四氯丁烷。此時，取走反應容器(11)內之反應液(1)的至少一部分並進行過濾，去除取走之反應液(1)中的固體物，一邊進行使經過過濾之反應液(1)回流至反應容器(11)之操作一邊進行反應。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1：反應液

11：反應容器

13：攪拌機

15：液循環泵

17：過濾裝置

19：熱交換器

21：反應液倒入用配管

23：氮氣用配管

25：廢氣用配管

27：氮氣用配管

28：循環用配管

29：反應液卸出用配管

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

1，2，3，4－四氯丁烷之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係有關於一種1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法。

【先前技術】

【0002】1,2,3,4-四氯丁烷(以下有表記為「TCB」)一般係藉由3,4-二氯-1-丁烯的氯化來製造，但隨著反應條件的不同，生成的TCB會在反應液中固化，而有無法穩定且經濟地製造TCB之虞。亦即，TCB存有d體、l體及內消旋體，彼等為光學異構物，dl體的熔點為0℃以下，在室溫下為液體；相對於此，內消旋體的熔點則為約73℃，在室溫為固體。因此，就TCB而言，隨內消旋體與dl體的比率的不同，固化溫度也會變化，例如內消旋體的比率愈多，則在室溫下TCB的一部分愈易固化。

【0003】例如專利文獻1中記載，TCB一旦固化，對於化合物在工業上的製造較為不利，從而揭示在TCB與氟的反應中，TCB之內消旋體的比率係以60質量%以下為宜。內消旋體的比率若為60質量%以下，由於可防止TCB的固化，而能夠將使TCB溶解於反應溶媒時的溫度及反應溫度設得較低。

【0004】隨反應條件不同而會大量生成內消旋體的理
由之一，研判係氯化鐵等混入於反應液所致。專利文獻2
中揭示，在3,4-二氯-1-丁烯與氯的反應中，藉由將二氧化
矽凝膠上載持有0.1～20質量%之氯化鐵的觸媒置於反應場
中，生成內消旋體之TCB的比率會提高。因此，為了抑制
內消旋體的比率以防發生TCB的固化，研判在3,4-二氯-1-
丁烯與氯的反應中，作為供實施反應之反應容器的材質，
需避免使用鐵等的金屬。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1] 日本專利公報 第5528334號

[專利文獻2] 英國專利申請公開第1019150號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】作為實施3,4-二氯-1-丁烯與氯之反應的反應
容器，一般為施有氟樹脂內襯的金屬製反應容器或玻璃製
反應容器。然而，考量到氟樹脂的膨潤、玻璃的破裂等容
易損傷反應容器之情形，使用此等反應容器稱不上為工業
上有利者。

本發明係以提供一種可穩定且經濟地製造1,2,3,4-四
氯丁烷的1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法為課題。

[解決課題之手段]

【0007】為解決前述課題，本發明一形態係如以下[1]～[4]所示：

[1] 一種1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法，其係包含：將含有3,4-二氯-1-丁烯的反應液倒入於與該反應液接觸之內面由金屬形成的反應容器，並對前述反應液導入氯氣，進行前述3,4-二氯-1-丁烯與前述氯氣之反應，且於製造1,2,3,4-四氯丁烷時，取走前述反應容器內之反應液的至少一部分並進行過濾，去除取走之反應液中的固體物，一邊進行使經過濾之反應液回流至前述反應容器之操作一邊進行前述反應。

【0008】[2] 如[1]之1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法，其中前述金屬為選自鐵、鐵合金、鎳、鎳合金及鈹的至少1種。

[3] 如[1]或[2]之1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法，其中前述反應容器的內面係實施過研磨處理及酸洗淨處理的至少一種。

[4] 如[1]～[3]中任一項之1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法，其中前述反應液為將前述3,4-二氯-1-丁烯溶解於溶媒而成的溶液，前述溶媒為1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷及四氯化碳的至少一種。

[發明之效果]

【0009】根據本發明，可穩定且經濟地製造1,2,3,4-

四氯丁烷。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖1為說明本發明之1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法之一實施形態的圖，係說明1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置的構成的示意圖。

圖2為說明習知1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置的構成的示意圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0011】以下就本發明一實施形態加以說明。此外，本實施形態僅為表示本發明之一例者，本發明並非限定於本實施形態。又，對於本實施形態可施加種種變更或改良，此種施加變更或改良之形態亦可包含於本發明。

【0012】首先，就習知1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法，一邊參照圖2一邊加以說明。圖2所示習知1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置係具備：反應容器111，係供進行3,4-二氯-1-丁烯與氯氣之反應；反應液倒入用配管121，係將含有3,4-二氯-1-丁烯的反應液101導入於反應容器111；攪拌機113，係將反應容器111內的反應液101攪拌；氯氣用配管123，係對反應容器111內的反應液101導入氯氣；及廢氣用配管125，係將反應容器111內的氣相部分排出至外

部。

【0013】又，氯氣用配管123係以分歧狀連接氮氣用配管127，由氮氣用配管127對氯氣用配管123導入氮氣而於氯氣中混合氮氣，調製氯氣經氮氣稀釋之混合氣體，而能夠由氯氣用配管123對反應液101導入混合氣體。

【0014】進而，圖2所示1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置係具備循環設備，此設備係將反應中的反應容器111內之反應液101的一部分取走至反應容器111的外部並使其回流至反應容器111內。詳言之，反應容器111連接有環狀之循環用配管128的兩端，可藉由設置於循環用配管128的液循環泵115輸送反應液101，並使由反應容器111取走的反應液101經由循環用配管128回流至反應容器111內。循環用配管128之例如液循環泵115的下游側亦可設置熱交換器119。

【0015】進而，循環用配管128係以分歧狀連接反應液卸出用配管129，可使反應液101未回流至反應容器111內而抽出至1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置的外部。

圖2所示習知1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置，其中反應容器111係由不鏽鋼SUS316所形成；與反應液101接觸之內面或接觸氣相部分之氣體的部分則施有氟樹脂內襯。

使用圖2所示1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置來進行反應時，若對反應液101(3,4-二氯-1-丁烯)吹入混合氣體，則反應會大致穩定地進行，而生成TCB。而且，TCB之內消旋體的比率為51質量%。

【0016】然而，重複使用圖2所示1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置來製造TCB，循環用配管128中之反應液101的流動性變差，無法充分去除反應熱而無法控制反應溫度。打開氟樹脂製殼管式熱交換器119進行檢查，結果熱交換器119的管部因3,4-二氯-1-丁烯而膨潤，於管部堵塞的部分氟樹脂破裂而產生破洞。又，作為熱交換器119之冷媒的水混入至反應容器111內，對生成物之TCB進行分析的結果，顯示內消旋體高達75質量%之比率。

【0017】如此發生固化問題的原理係歸因於以下理由。亦即，3,4-二氯-1-丁烯與氯的反應通常在60~70℃的溫度下實施。反應溫度若為60℃以上，於反應時不會析出內消旋體而不會發生配管的堵塞等；反應溫度若為70℃以下，則較不易發生3,4-二氯-1-丁烯的聚合反應所引起的產量降低之故。

【0018】3,4-二氯-1-丁烯的氯化反應由於為放熱反應，為了將反應液101維持於此溫度而以去除反應熱為佳。為去除反應熱而使反應液101朝反應容器111的外部循環而使其在熱交換器119中流通時，會產生溫度比原本的反应液101低的部分。此時，當TCB所含之內消旋體的含量較多時，便會在熱交換器119中發生TCB的固化。

【0019】在施有氟樹脂內襯之反應容器111中的反應中，之所以重複使用時發生固化問題，研判是因為基於某種原因使氟樹脂內襯遭破壞，由此暴露於反應液101之鐵製的表面與氯發生反應，而產生包含氯化鐵的固體物，此

固體物會浮游於反應液101中，導致TCB中之內消旋體的比率提高而使得TCB更容易固化之故。

【0020】為防止TCB的固化，只要避免施有氟樹脂內襯的反應容器111連續使用，並定期進行檢查即可，但此種對策稱不上為經濟者。只要找出如冷卻時不會固化的TCB生成條件，便可解決TCB固化的問題。亦即，只要找出使TCB之內消旋體的比率為65質量%以下的條件即可。內消旋體的比率一旦高於65質量%，由於在冷卻時內消旋體容易以固體析出，而頻繁發生堵塞等問題。

【0021】內消旋體的比率提高的原因，如先前所述研判係包含氯化鐵等的固體物混入於反應液中所致。使用鐵製反應容器時，形成反應容器之鐵的表面較粗糙的部分會被反應所用的氯剝落，浮游於反應液中，研判其會作為觸媒而提高內消旋體的比率。

種種研究的結果，本案發明人等發現出一種製造方法，其在使用較為經濟的鐵製反應容器時，透過具備可使反應液循環而過濾分離固體物的裝置，仍可不提高內消旋體的比率而避免固化的問題。

【0022】亦即，本實施形態之1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法係包含：將含有3,4-二氯-1-丁烯的反應液倒入於與該反應液接觸之內面由金屬形成的反應容器，並對反應液導入氯氣，進行3,4-二氯-1-丁烯與氯氣之反應，且於製造1,2,3,4-四氯丁烷時，取走反應容器內之反應液的至少一部分並進行過濾，去除取走之反應液中的固體物，一邊進

行使經過濾之反應液回流至反應容器之操作一邊進行上述反應。

【0023】在3,4-二氯-1-丁烯與氯之反應中，只要一邊使反應液通過過濾裝置而去除存在於反應液中的固體物一邊進行反應，即使使用內面為金屬製的反應容器，仍可抑制配管的堵塞等不良情形的發生。從而，根據本實施形態之1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法，可穩定且經濟地製造TCB。

【0024】1,2,3,4-四氯丁烷可作為經由1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷而用來合成六氟-1,3-丁二烯的原料使用。由於六氟-1,3-丁二烯係作為半導體製造步驟中的蝕刻用氣體大量使用，因此，可穩定且經濟地製造TCB之方法係極為有用。

【0025】於本實施形態中，無需使用施有氟樹脂內襯的反應容器，反應容器的內面亦可由金屬形成。形成反應容器的內面之金屬較佳為對氯氣、氯化氫、鹽酸具耐蝕性者，可舉出例如選自鐵、鐵合金、鎳、鎳合金及鈮的至少1種。此等金屬可單獨使用1種，亦可併用2種以上。作為鐵合金，可舉出SUS316L等不鏽鋼；作為鎳合金，可舉出HASTELLOY(註冊商標)或Monel(註冊商標)。

【0026】反應容器的內面亦可實施過研磨處理及酸洗淨處理的至少一種。作為研磨處理，可舉出例如以具備粒度大於P150之研磨材的研磨紙進行研磨之處理。作為酸洗淨處理，可舉出例如藉由硝酸、硫酸等酸將表面洗淨之處

理。此外，對於 1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置中除反應容器的內面以外的金屬表面，亦可實施研磨處理及酸洗淨處理的至少一種。

【0027】於反應容器的內面或其他部分的金屬表面一旦有鐵鏽或汙垢，則鐵鏽或汙垢會剝落而在反應液中浮游，對吹入氯氣而主要發生反應的部位供給鐵鏽或汙垢。若鐵鏽或汙垢為例如含鐵物質，則會與水及氯化氫反應而形成氧化鐵或與氯氣反應而形成氯化鐵。而且，生成的氧化鐵或氯化鐵會顯示觸媒作用，而提高內消旋體的生成比率。

【0028】使反應液循環而將固體物過濾分離之過濾裝置的種類不特別限定，作為一例可舉出過濾器或沉澱過濾裝置，惟藉由過濾器來去除固體物之裝置為最簡便的裝置。作為過濾器，可使用固體物無法穿透且液體可穿透的濾布或有孔板。又，過濾器較佳為由溶出於反應液之溶出物極少的素材所構成者。作為較佳之過濾器的材質，可舉出由聚酯、聚醯胺、聚烯烴、聚芳醯胺、丙烯酸樹脂、氟樹脂、聚苯硫醚、聚醯亞胺等合成纖維或玻璃纖維所構成的濾布，或燒結金屬。

【0029】使反應液循環時的循環量係隨反應液的量、氯氣的吹入量、熱交換器的能力等而異，故不特別限定，較佳為每小時循環倒入於反應容器內之反應液的量之 5 倍以上 1000 倍以下的液量，更佳為每小時循環 10 倍以上 100 倍以下的液量。若為上述之循環量，由於不需要冷卻能力

特別高的熱交換器或輸液能力特別高的泵，而較為經濟。

原料之3,4-二氯-1-丁烯的純度較佳為90質量%以上。

【0030】3,4-二氯-1-丁烯與氯氣之反應可於無溶媒下進行，亦可於溶媒中進行。於無溶媒下進行時，係以3,4-二氯-1-丁烯作為反應液，對反應液導入氯氣來進行反應。於溶媒中進行時，則以3,4-二氯-1-丁烯溶於溶媒而成的溶液作為反應液，對反應液導入氯氣來進行反應。溶媒的種類不特別限定，可採1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷及四氯化碳的至少一種。

由於根據有無溶媒而生成之TCB中之內消旋體的生成比率未變化，且隨反應液中之內消旋體的濃度不同，內消旋體固化的溫度也不同，因此可根據反應液的處理溫度來調整溶媒的量。

【0031】反應液中的水分量較佳為未達反應液之水的飽和溶解度，更佳為100質量ppm以下。所稱包含飽和溶解度以上之水分的狀態，係指在反應液的液面上存在有水層的狀態。在反應液的液面上存在有水層的狀態下進行氯化反應，則氯或副產物鹽酸會溶解於此水層而形成酸性的水溶液，會腐蝕形成反應容器的金屬而不佳。一旦反應容器腐蝕，生成之金屬的氧化物或氯化物剝落而在反應液中浮游，此等氧化物或氯化物便會顯示觸媒作用，而有提高光學異構物之內消旋體的生成比率之虞。

【0032】使用於反應之氯氣的濃度不特別限定，在使用經氮氣、氬氣等惰性氣體稀釋的氯氣時，較佳將由反應

容器的氣相部分排出廢氣用的配管安裝於反應容器。

由於氯化反應為放熱反應，為了將反應液的溫度保持一定，較佳將用來去除反應熱的熱交換器設置於1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置。又，為了使吹入的氯氣與反應液均勻地反應，較佳將具備用來攪拌反應液之攪拌葉片的攪拌機設置於反應容器。

【0033】再者，亦可將用來使反應液循環的泵及配管、對反應液導入氯氣的氯氣用配管、將反應容器內的氣相部分排出至反應容器的外部的廢氣用配管、將反應液導入於反應容器的反應液倒入用配管、將反應液抽出至反應容器的外部的反應液卸出用配管安裝於反應容器。

【0034】進而，亦可將供測定反應液的溫度的熱電偶等溫度測定裝置、供測定反應容器內等之各部位的壓力的壓力計、供測定通過配管內之液體的流量的流量計等為了使1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置運轉所需要的一般量測儀器安裝於1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置。

[實施例]

【0035】以下示出實施例及比較例，對本發明更具體地加以說明。

[實施例1]

首先，就實施例1中所使用之1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置的構成，一邊參照圖1一邊加以說明。圖1所示

1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置係具備：反應容器11，係供進行3,4-二氯-1-丁烯與氯氣之反應；反應液倒入用配管21，係將含有3,4-二氯-1-丁烯的反應液1導入於反應容器11；攪拌機13，係將反應容器11內的反應液1攪拌；氯氣用配管23，係對反應容器11內的反應液1導入氯氣；及廢氣用配管25，係將反應容器11內的氣相部分排出至外部。

【0036】又，氯氣用配管23係以分歧狀連接氮氣用配管27，由氮氣用配管27對氯氣用配管23導入氮氣而於氯氣中混合氮氣，調製氯氣經氮氣稀釋之混合氣體，而能夠由氯氣用配管23對反應液1導入混合氣體。

【0037】進而，圖1所示1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置係具備循環設備，此設備係將反應中的反應容器11內之反應液1的一部分取走至反應容器11的外部，進行過濾等處理後使其回流至反應容器11內。詳言之，反應容器11連接有環狀之循環用配管28的兩端，可藉由設置於循環用配管28的液循環泵15輸送反應液1，並使由反應容器11取走的反應液1經由循環用配管28回流至反應容器11內。

【0038】在反應容器11與液循環泵15之間設有過濾裝置17，便可去除取走之反應液1中的固體物。經過濾之反應液1通過熱交換器19後，便回流至反應容器11內。亦即，圖1所示1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置可取走反應容器11內之反應液1的一部分並進行過濾，去除取走之反應液1中的固體物，一邊進行使經過濾之反應液1回流至反應容器11之操作一邊進行反應。

【0039】進而，循環用配管28在過濾裝置17的下游側以分歧狀連接有反應液卸出用配管29，可使經過濾之反應液1未回流至反應容器11內而抽出至反應容器11的外部。

反應容器11的內徑為1m、高度為0.9m，裝入反應容器11之反應液1的液面的面積為 0.78m^2 。反應容器11其包含內面之全體係由不鏽鋼SUS316形成。在將1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置用於反應前，係將反應容器11的內面以具備粒度大於P240之研磨材的研磨紙研磨後進行酸洗淨，並以氮氣氣流乾燥。

【0040】使用以上所說明之1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置進行反應，來製造1,2,3,4-四氯丁烷。對反應容器11倒入作為反應液1的3,4-二氯-1-丁烯550kg，將液溫調節成 70°C 後以54 kg/h的流量對反應液1供給濃度100莫耳%的氯氣，來進行氯化反應。反應中係以14700 kg/h的流量對過濾裝置17輸送反應液1並使其循環。亦即，經由循環用配管28將反應液1輸送至過濾裝置17而濾除固體物，通過過濾裝置17的反應液1係回流至反應容器11。反應中之反應液1的溫度係維持於 70°C 。又，反應液1中的水分為10質量ppm。

【0041】進行反應約5.7小時後，停止氯氣的供給。於反應中固體物未堵塞於循環用配管28等的配管中，或未由反應容器11或循環用配管28等的配管發生漏液。停止氯氣的供給後進行反應液1的分析，結果3,4-二氯-1-丁烯的反應率為100%，TCB的產率為97莫耳%。所得TCB中之內

消旋體的比率為50質量%。上述之TCB的產率及TCB中之內消旋體的比率係對反應液1以氣相層析儀進行定量分析(內標準法)而求得。

【0042】

[比較例1]

除1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置未具備過濾裝置，並添加550g的水而使反應液的液面上形成水層而進行反應以外，係以與實施例1同樣的方式進行反應。

停止氯氣的供給後進行反應液的分析，結果3,4-二氯-1-丁烯的反應率為100%，TCB的產率為97莫耳%。所得TCB中之內消旋體的比率為70質量%。又，檢查反應容器的內部，結果反應容器的內面中接觸氣相部分的部位發生腐蝕。由於研判為因腐蝕而生成的粉狀物質殘留於反應容器的底部，進行分析的結果，為氧化鐵與氯化鐵的混合物。

【0043】

[比較例2]

除1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置未具備過濾裝置，並添加氧化鐵(III)的粉末5g而進行反應以外，係以與實施例1同樣的方式進行反應。

停止氯氣的供給後進行反應液的分析，結果3,4-二氯-1-丁烯的反應率為100%，TCB的產率為97莫耳%。所得TCB中之內消旋體的比率為75質量%。

【0044】

[實施例 2]

除添加氧化鐵(III)的粉末 5g 而進行反應以外，係以與實施例 1 同樣的方式進行反應。

停止氯氣的供給後進行反應液 1 的分析，結果 3,4-二氯-1-丁烯的反應率為 100%，TCB 的產率為 97 莫耳 %。所得 TCB 中之內消旋體的比率為 55 質量 %。又，檢查反應容器 11 的內部，添加之氧化鐵(III)的粉末、或氧化鐵(III)與氯反應而生成之氯化鐵的粉末經過濾裝置去除，反應容器 11 的底部無粉末。

【 0045 】**[比較例 3]**

除 1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置未具備過濾裝置，且未進行反應容器的內面之研磨及酸洗淨以外，係以與實施例 1 同樣的方式進行反應。

停止氯氣的供給後進行反應液的分析，結果 3,4-二氯-1-丁烯的反應率為 100%，TCB 的產率為 97 莫耳 %。所得 TCB 中之內消旋體的比率為 67 質量 %。

【 0046 】**[比較例 4]**

除 1,2,3,4-四氯丁烷之製造裝置未具備過濾裝置，並添加氧化鐵(III)的粉末 5g 及水 550g 而進行反應以外，係以與實施例 1 同樣的方式進行反應。

停止氯氣的供給後進行反應液的分析，結果 3,4-二氯-1-丁烯的反應率為 100%，TCB 的產率為 97 莫耳 %。所得

TCB中之內消旋體的比率為79質量%。

【0047】

[實施例3]

除添加550g的水而使反應液1的液面上形成水層而進行反應以外，係以與實施例1同樣的方式進行反應。

停止氯氣的供給後進行反應液1的分析，結果3,4-二氯-1-丁烯的反應率為100%，TCB的產率為97莫耳%。所得TCB中之內消旋體的比率為61質量%。又，檢查反應容器11的內部，於反應中生成之氯化鐵的粉末經過濾裝置17去除，反應容器11的底部無粉末。

【0048】

[實施例4]

除添加氧化鐵(III)的粉末5g及水550g而進行反應以外，係以與實施例1同樣的方式進行反應。

停止氯氣的供給後進行反應液1的分析，結果3,4-二氯-1-丁烯的反應率為100%，TCB的產率為97莫耳%。所得TCB中之內消旋體的比率為63質量%。又，檢查反應容器11的內部，添加之氧化鐵(III)的粉末、或氧化鐵(III)與氯反應而生成之氯化鐵的粉末經過濾裝置去除，反應容器11的底部無粉末。

【0049】

[表 1]

	過濾 裝置	氧化鐵粉 末的添加	水層的 形成	內消旋體的比例 (質量%)	反應容器的底部 的氯化鐵粉末	反應容器內 面的腐蝕
實施例1	有	無	無	50	無	無
實施例2	有	有	無	55	無	無
實施例3	有	無	有	61	無	無
實施例4	有	有	有	63	無	無
比較例1	無	無	有	70	有	有
比較例2	無	有	無	75	有	有
比較例3	無	無	無	67	有	有
比較例4	無	有	有	79	有	有

【0050】表1中彙整表示反應條件與評定結果。由表1可知，實施例1～4與比較例1～4相比，所得TCB中之內消旋體的比率較低，為65質量%以下，因此，反應容器11的底部未發生氯化鐵粉末的生成，且反應容器11的內面亦未發生腐蝕。

【符號說明】

【0051】

- 1、101：反應液
- 11、111：反應容器
- 13、113：攪拌機
- 15、115：液循環泵
- 17：過濾裝置
- 19、119：熱交換器
- 21、121：反應液倒入用配管

23、123：氯氣用配管

25、125：廢氣用配管

27、127：氮氣用配管

28、128：循環用配管

29、129：反應液卸出用配管

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種 1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法，其係包含：將含有 3,4-二氯-1-丁烯的反應液倒入於與該反應液接觸之內面由金屬形成的反應容器，並對前述反應液導入氯氣，進行前述 3,4-二氯-1-丁烯與前述氯氣之反應，且於製造 1,2,3,4-四氯丁烷時，取走前述反應容器內之反應液的至少一部分並進行過濾，去除取走之反應液中的固體物，一邊進行使經過濾之反應液回流至前述反應容器之操作一邊進行前述反應，所得之 1,2,3,4-四氯丁烷之內消旋體的比率為 65 質量 % 以下。

【第 2 項】

如請求項 1 之 1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法，其中前述金屬為選自鐵、鐵合金、鎳、鎳合金及鉭的至少 1 種。

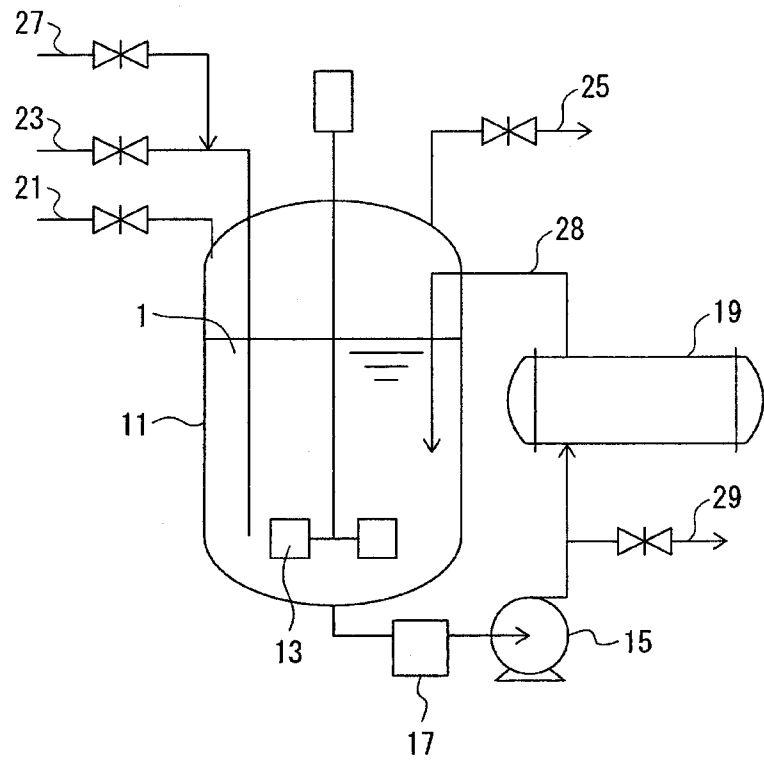
【第 3 項】

如請求項 1 或請求項 2 之 1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法，其中前述反應容器的內面係實施過研磨處理及酸洗淨處理的至少一種。

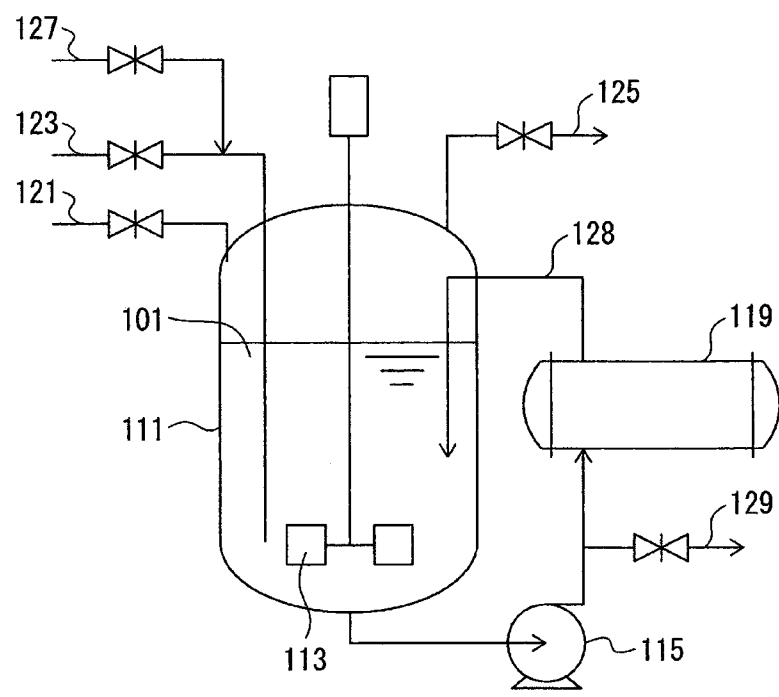
【第 4 項】

如請求項 1 或請求項 2 之 1,2,3,4-四氯丁烷之製造方法，其中前述反應液為將前述 3,4-二氯-1-丁烯溶解於溶媒而成的溶液，前述溶媒為 1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷及四氯化碳的至少一種。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】