

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-229092

(P2010-229092A)

(43) 公開日 平成22年10月14日(2010.10.14)

(51) Int.Cl.		F 1		テーマコード (参考)
C 0 7 C	17/25	(2006.01)	C 0 7 C 17/25	4 H 0 0 6
C 0 7 C	21/04	(2006.01)	C 0 7 C 21/04	4 H 0 3 9
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2009-78955 (P2009-78955)	(71) 出願人	000003182
(22) 出願日	平成21年3月27日 (2009. 3. 27)		株式会社トクヤマ
			山口県周南市御影町1番1号
		(72) 発明者	森脇 正之
			山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	沼 寛
			山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	小松 康尚
			山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		Fターム(参考)	4H006 AA02 AC13 BA51 BC40 BE10 EA03 4H039 CA22 CG20

(54) 【発明の名称】 トリクロロプロペンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 相間移動触媒の存在下に、1，1，1，3-テトラクロロプロパンをアルカリ水溶液と接触させて脱塩化水素化して1，1，3-トリクロロプロペンと3，3，3-トリクロロプロペンの混合物を得るトリクロロプロペン混合物の製造する際に、得られたトリクロロプロペン相と水相とをきれいに分層させるのに要する時間が長い。

【解決手段】 相間移動触媒として、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-プロピルアンモニウムクロライド等のHLBが6以上、11以下の範囲にある界面活性剤を使用する。分層が極めて速く、また転化率等を悪化させることもない。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

相間移動触媒の存在下に、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンをアルカリ水溶液と接触させて脱塩化水素化して1, 1, 3-トリクロロプロペンと3, 3, 3-トリクロロプロペンの混合物を得るトリクロロプロペン混合物の製造方法において、相間移動触媒としてH L Bが6以上、11以下の範囲にある界面活性剤を使用することを特徴とするトリクロロプロペン混合物の製造方法。

【請求項 2】

前記界面活性剤が、第四級アンモニウム塩であることを特徴とする請求項1記載のトリクロロプロペン混合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンを脱塩化水素化してトリクロロプロペンを製造する方法に係わる。

【背景技術】

【0002】

1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパンは、農薬原料の中間体をはじめ、各種工業製品の中間体として重要な塩素化合物である。その製造方法はいくつか考えられるが、例えば、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンを反応温度を40～80℃とし、アルカリ水溶液の添加により脱塩化水素化して1, 1, 3-トリクロロプロペンと3, 3, 3-トリクロロプロペン（以下、特に断らない限り、両化合物を共に単に「トリクロロプロペン」と称す）の混合物を得、ついでこのトリクロロプロペンを Cl_2 と反応させて1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパンとする方法がある（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンは水に不溶な化合物であるため、上記方法では脱塩化水素化に際して、第四級アンモニウム塩や第四級ホスホニウム塩からなる相間移動触媒（相転移触媒）が用いられる。

【0004】

なおこの特許文献1には、用いる相間移動触媒についての具体的な記載は、唯一、商品名アリコート336として販売されているトリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロライドがあるのみである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特公平2-47969号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Proc. 2nd International congress of Surface Activity Vol. 1 P426 (1957)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンを脱塩化水素してトリクロロプロペンを得る反応においては、反応により生じたトリクロロプロペンを回収するためにトリクロロプロペン相（有機相）と水相とを分離する必要がある。脱塩化水素化反応では、上記の通り、原料となる1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンは水に対して不溶であるため、相間移動触媒を用いるとともに反応系を激しく攪拌することが行われるが、生成したトリクロロプロペン（これもまた水に不溶である）を効率よく回収するためには、上記トリクロロプロペン相と水相とをきれいに分層させる必要がある。

【0008】

しかしながら、本発明者等の検討によれば、特許文献1に具体的に開示されているトリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロライドを相間移動触媒として用いた場合、トリクロロプロペン相と水相とが分層するまでに長時間を要することが明らかとなった。

【0009】

これは相間移動触媒が、界面活性剤の一種であるため比較的安定なエマルジョンなどが形成されやすくなっているためと推定される。相間移動触媒を用いなければこの問題は生じたいが、他方、脱塩化水素化反応に要する時間が膨大なものとなってしまう実用性が著しく劣るものになってしまう。

【0010】

従って本発明は、相間移動触媒の存在下に1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンを脱塩化水素化して製造したトリクロロプロパンを水相から分離して回収するまでの時間を短縮することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題に鑑み、本発明者等が鋭意検討した結果、用いる相間移動触媒として特定の範囲のHLBを有するものを採用すれば、脱塩化水素化の効率を低下させず、かつトリクロロプロペン相と水相との分層も極めて迅速に行われることを見だし本発明を完成した。

【0012】

即ち本発明は、相間移動触媒の存在下に、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンをアルカリ水溶液と接触させて脱塩化水素化して1, 1, 3-トリクロロプロペンと3, 3, 3-トリクロロプロペンの混合物を得るトリクロロプロペン混合物の製造方法において、相間移動触媒として、HLB (Hydrophile Lypophile Balance) が6以上、11以下の範囲にある界面活性剤を使用することを特徴とするトリクロロプロペン混合物の製造方法

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンを脱塩化水素化反応の反応効率を低下させることなく、反応終了後のトリクロロプロペン相と水相との分層に要する時間も大幅に短縮できるため、トータルの所要時間を短縮できる。そのためトリクロロプロペンの生産性が向上し、工業的に極めて意義が大きい。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明においては、出発原料として1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパン ($\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$) を用いる。該1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンの入手/製造方法は特に限定されないが、一般的には、四塩化炭素のエチレンへの付加反応により合成される。代表的な反応条件としては、りん酸エステルまたは亜りん酸エステル等のりん酸系触媒と鉄触媒からなる金属錯体触媒等を用い、反応温度は70～130℃程度、反応圧力は0.1～3MPaGで製造される。

【0015】

本発明においては、上記1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンから塩化水素をアルカリにより脱離させて1, 1, 3-トリクロロプロペン及び3, 3, 3-トリクロロプロペンの混合物を得る。脱離反応が1, 2位で起こった場合には1, 1, 3-トリクロロプロペンが生じ、2, 3位で起こった場合には3, 3, 3-トリクロロプロペンが生じる。いずれの化合物も塩素 (Cl_2) を付加させると1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパンが生じる一方、どちらかの化合物のみを生成させることは極めて困難であるため、本発明においては1, 1, 3-トリクロロプロペン及び3, 3, 3-トリクロロプロペンを得るものである。

【0016】

用いるアルカリ (塩基) は、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンから塩化水素を脱

10

20

30

40

50

離させることが可能であれば特に限定されず、公知のアルカリを使用することができる。一般的には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、アミンの水酸化物または弱酸塩である。より具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が用いられる。当該アルカリは必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0017】

これらアルカリは取り扱い性や反応性を良好なものとするために、水溶液として使用される。当該アルカリの使用量は、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンに対して、0.95～1.5当量、好ましくは1.0～1.3当量である。またアルカリ濃度は2～50wt%水溶液とするのが一般的である。

【0018】

上記アルカリ水溶液と1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンとを接触させることにより該1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンから塩化水素が脱離する。1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンは非水溶性の液体であるため、アルカリ水溶液との相溶性を持たず2相系となる。従って実用的な反応速度を得るために相間移動触媒を用いる。

【0019】

本発明においては、当該相間移動触媒として、HLBが6以上、11以下の範囲にある界面活性剤を用いる点に最大の特徴がある。HLBが5以下の場合には、界面活性剤としての働きが強すぎる傾向にあり、生成したトリクロロプロペン相と水相との分層に長時間を要する。HLBが12以上の場合には、相間移動触媒としての働きが小さく、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンからの脱塩化水素に長時間を要する。更に好適には、HLBが7以上、11以下の界面活性剤を用いる。最も好適には、HLBが8以上、10以下の界面活性剤である。

【0020】

なお本発明における界面活性剤のHLBは、DaviesがProc. 2nd International congress of Surface Activityで示しているとおり親水基および親油基の基数から下記の算出式で定義しているものとする。

【0021】

$$HLB = \Sigma (\text{親水基の基数}) + \Sigma (\text{親油基の基数}) + 7$$

なお下表1に代表的な親水基、親油基の基数を例示する。

【0022】

【表1】

親水基	基数	親油基	基数
$-\text{SO}_4^- \cdot \text{Na}^+$	38.7	$-\text{CH}_2-$	-0.475
$-\text{COO}^- \cdot \text{Na}^+$	19.1	CH_3-	
N^+ (四級アミン)	9.4	$=\text{CH}-$	
エステル (遊離)	2.4		
$-\text{OH}$ (遊離)	1.9		

【0023】

本発明で用いる界面活性剤について、上記HLB以外の性質については特に限定されないが、一般的には、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+ \cdot \text{Y}^-$ で示される第四級アンモニウム塩や $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+ \cdot \text{Y}^-$ で示される第四級ホスホニウム塩等のカチオン性界面活性剤が好適に使用できる。

【0024】

これら式で示される第四級アンモニウム塩又はホスホニウム塩においては、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はお互いに同じか、または異なってもよい。これらRは置換されていないか、あるいは本反応条件下で不活性な官能基により置換されている炭化水素基が好ましい。特に好ましくは非置換の飽和炭化水素基である。

【0025】

第四級アンモニウムイオンの例としては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラ- n -プロピルアンモニウムイオン、テトラ- n -ブチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、ステアリルトリメチルアンモニウムイオン、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン、ベンジルトリエチルアンモニウムイオン、セチルベンジルジメチルアンモニウムイオン、フェニルトリメチルアンモニウムイオン、フェニルトリエチルアンモニウムイオン等が挙げられる。

10

【0026】

陰イオン Y^- の例としては、塩素イオン、フッ素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、硝酸イオン、水酸イオン、酢酸イオン、等が挙げられる。特に好ましいのは、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、水酸イオンである。

【0027】

上記相間移動触媒の使用量は特に限定されず公知の範囲で用いればよい。一般的には、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパン1重量部に対して0.0001~0.05重量部程度用いる。なお相間移動触媒も必要に応じて二種以上を併用してもよい。

20

【0028】

なお上記相間移動触媒において Y^- として水酸イオン(OH^-)を有する化合物はアルカリとしても作用しうる。この場合、前記アルカリ使用量は、当該相間移動触媒として添加された量も含んだ量である。

【0029】

本発明における脱塩化水素化の反応温度は高い方が反応速度が速くなり、よって所要時間が短くなるため好ましい。しかしその一方で、用いるアルカリ水溶液の揮発や沸騰等を考慮すると100℃以下とする方が好ましく、これらの点から40~100℃とすることが好適であり、70~100℃がさらに好適である。

【0030】

さらに本発明者等の検討によれば、反応温度を85℃以上とすることにより1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンの転化率が70%を超えた時点以降の選択率が相対的に良好になる。よって、該時点以降の反応温度は85℃以上とすることがより好ましい。工業的な温度制御の精度等を考慮すると90±5℃で反応させることが好ましく、90±2℃で反応させることが特に好ましい。むろん上記の通り、転化率が70%となるよりも前から高い温度とする方が反応速度の点で利点が大きいため、転化率が50%となった時点以降は上記温度範囲とすることが好まし、より好ましくは転化率が30%となった時点以降である。

30

【0031】

本発明においては、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンとアルカリ水溶液とを接触させる方法は特に限定されず公知の方法を採用すればよい。例えば、所定の温度まで昇温した1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンに対して徐々に相間移動触媒を溶解したアルカリ水溶液を添加する方法や、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンとアルカリ水溶液及び相間移動触媒の全てを反応容器に入れ、その後、昇温させる方法など任意の方法で接触させることができる。操作が簡便なため後者の方法を採用することが好ましい。

40

【0032】

周知の通り相間移動触媒を用いる反応においては、反応系を攪拌等して有機相と水相との接触面積を増大させる。本発明においても1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンとアルカリとの反応を迅速に行わせ、また反応系全体の温度を均一にするために、反応中は激しく攪拌することが好ましい。反応系の攪拌を十分に行うために、攪拌翼、バッフル等を

50

工夫することは好適な対応である。また振とうや超音波振動等により攪拌を行ってもよい。

【0033】

反応の進行に伴う転化率及び副生成物の生成状況は、例えば、ガスクロマトグラフなどにより容易に把握できる。転化率が95%以上となるまで反応を進行させることが好ましく、より好ましくは98%以上、特に好ましくは99%以上である。

【0034】

反応時間は反応スケールや相間移動触媒の種類、量などにより変化するため一概には決定できないが、一般的には30分～24時間で95%以上の転化率が得られる。

【0035】

目的とする転化率まで到達した後、反応系に対する加温及び攪拌（又はその他の接触面積拡大手段；以下同じ）を中止する。反応中に行っていた攪拌により生成したトリクロロプロペン相と水相とはエマルションを形成するなどして混ざり合っており、トリクロロプロペンを効率よく回収するためには両相を分層させる必要がある。

【0036】

前述の通り、本発明における最大の効果は前記の界面活性剤を相間移動触媒として使用することにより、この分層（相分離）が極めて迅速となる点にある。

【0037】

本発明によれば、上記攪拌を中止することにより短時間でトリクロロプロペン相と水相とに分層するので、このトリクロロプロペン相を分離回収すればよい。さらに本発明によれば、短時間でトリクロロプロペン相と水相とに分層するため、両相をきれいに分離することが容易であり、トリクロロプロペン相の回収率を高くすることが容易となり収量の向上にも寄与しうる。

【0038】

このようにして得られたトリクロロプロペンは、その後の使用目的に応じて適宜精製すればよい。例えば、塩素化による1, 1, 1, 2, 3-ペンタクロロプロパン製造の原料とする場合には、モレキュラーシーブス、塩化カルシウム等の乾燥剤を用いた脱水のみで該塩素化の原料とできる。むろん必要に応じて蒸留等の他の精製手段を適用してもよい。

【実施例】

【0039】

以下、本発明を具体的に説明するため、実施例及び比較例を示すが、本発明はこれらの実施例のみに制限されるものではない。

【0040】

なお、反応後の有機相と水相とが分層するまでの時間は、水相の白濁が消失し透明となるまでの時間を目視により判断して求めた。

【0041】

実施例1

攪拌器、温度計、コンデンサーを備えた500mlのフラスコに1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンを250g、相間移動触媒としてセチルトリメチルアンモニウムクロライド（HLB=7.4）を0.8g仕込み、温度を90℃に保った後、純水200mlに溶解させた苛性ソーダ66gを加えた。加えた直後、反応温度は80℃まで低下するが、5分後には再度90℃となり、その後、反応温度90℃で3時間反応を行った。

【0042】

その後、加温及び攪拌を中止し、有機相と水相に分層させた。攪拌中止から水相が透明になるまで要した時間は約10分であった。

【0043】

得られた有機層を分離し、純水で洗浄した粗トリクロロプロペンをガスクロマトグラフィーで分析した結果、1, 1, 3-トリクロロプロペン及び3, 3, 3-トリクロロプロペンへの転化率は合計で97.6%、選択率は93.0%、収率は90.8%であった。

【0044】

実施例 2 ～ 5、比較例 1, 2

相関移動触媒を表 2 に示す化合物（界面活性剤）に変更した以外は、比較例 1 と同様の方法で反応を行った。転化率、選択率、収率及び分層に要した時間を表 2 に併せて示した。

【 0 0 4 5 】

実施例 6

相関移動触媒をテトラ－n－ブチルアンモニウムクロライドとし、反応温度 7 0 °C で 1 0 時間反応させた以外は実施例 1 と同様の方法で反応を行った。結果を併せて表 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 2】

	相関移動触媒 (界面活性剤)	H L B	反応条件		転化率 [%]	選択率 [%]	収率 [%]	水層が透明になる までに要した時間 [m i n]
			温度 [°C]	時間 [Hr]				
比較例 1	トリ－n－オクチルメチルアンモニウムクロライド	4.5	90	3	95.8	94.3	90.3	>60
実施例 1	セチルトリメチルアンモニウムクロライド	7.4	90	3	97.6	93	90.8	10
実施例 2	テトラ－n－ブチルアンモニウムクロライド	8.8	90	3	99.6	93	92.6	5
実施例 3	テトラ－n－ブチルアンモニウムブロミド	8.8	90	3	99.6	93	92.6	5
実施例 4	ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド	10.2	90	3	86.2	96.2	82.9	5
実施例 5	テトラ－n－プロピルアンモニウムクロライド	10.7	90	3	96.6	93.5	90.3	5
比較例 2	テトラエチルアンモニウムクロライド	12.6	90	3	26.6	99	26.3	5
実施例 6	テトラ－n－ブチルアンモニウムクロライド	8.8	70	10	99.6	90.8	90.4	5