

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3967545号  
(P3967545)

(45) 発行日 平成19年8月29日(2007.8.29)

(24) 登録日 平成19年6月8日(2007.6.8)

(51) Int.C1.

F 1

<b>C07C 29/64</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C07C 29/64</b>
<b>B01J 19/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B01J 19/00</b>
<b>C07C 31/36</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C07C 31/36</b>

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-379601 (P2000-379601)
(22) 出願日	平成12年12月14日 (2000.12.14)
(65) 公開番号	特開2002-179601 (P2002-179601A)
(43) 公開日	平成14年6月26日 (2002.6.26)
審査請求日	平成16年7月30日 (2004.7.30)

(73) 特許権者	000003182 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	田中 宏樹 山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ内
(72) 発明者	水嶋 洋二 山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ内
(72) 発明者	兒玉 芳一 山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ内
(72) 発明者	藤井 智章 山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】プロピレンクロルヒドリンの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

一方向流を形成し、且つ循環流路を持たない管型反応領域とその下流先端部に上昇流及び下降流を伴う循環流を形成する環状反応領域とを有し、該環状反応領域は気液分離域を有する複合型反応器を用い、管型反応領域の元端側に塩素溶解水溶液を供給し、その下流域にプロピレン含有ガスを供給し反応を行い、その後環状反応領域において、反応を完結せしめると共に前記気液分離域から未反応ガス及び生成物を含有する水溶液をそれぞれ排出せしめることを特徴とするプロピレンクロルヒドリンの製造方法。

## 【請求項2】

塩素溶解水溶液中の塩素濃度を、流路に塩素を供給しながら、流路内の塩素溶解水溶液のpHが1~7の範囲に制御することによって調整することを特徴とする請求項1記載のプロピレンクロルヒドリンの製造方法。 10

## 【請求項3】

管型反応領域から環状反応領域に供給される反応流体を該環状反応領域内を流れる流体の流れ方向に対して、60°以内の鋭角で合流させることを特徴とする請求項1又は2に記載のプロピレンクロルヒドリンの製造方法。

## 【請求項4】

プロピレン含有ガスの供給後にライン内混合装置を有する反応器を用いることを特徴とする請求項1~3のいずれか1に記載のプロピレンクロルヒドリンの製造方法。

## 【請求項5】

プロピレン含有ガス中のプロピレン含量が 10 体積%以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロピレンクロルヒドリンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水、塩素及びプロピレンを原料としてプロピレンクロルヒドリンを製造する新規な方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

プロピレンクロルヒドリンは、プロピレンオキサイド製造原料等として重要な化合物である。 10

【0003】

上記プロピレンクロルヒドリンは、一般に、プロピレンと塩素とを水中で反応させることによって製造される。

【0004】

但し、上記反応においては、塩素がプロピレンの二重結合に付加してプロピレンジクロライドを生成したり、逐次反応によるエーテル類が生成する等の副反応を防止するため、反応系における塩素濃度を低くし、かつ、プロピレンクロルヒドリン濃度を低く抑えて反応を行う反応条件が一般に採用されている。( M M . P . F e r r e o ら、 I n d u s t r i e C h m i q u e B e i g e 19 卷 113 頁 1954 年)。 20

【0005】

従来、上記反応条件は、所謂、クロルヒドリン塔と呼ばれる反応器を使用することにより実現されていた。即ち、排ガス抜出口およびプロピレンクロルヒドリン取出口を備えた気液分離器を有し、該気液分離器の下部に U 字管を連結した環状反応器の下方より、プロピレンおよび排ガス抜出口から抜出した排ガスの少なくとも一部を供給し、その気泡によるガスリフトを駆動力として反応液を循環させながら、下降流の領域において塩素を少量ずつ供給し、反応液に水を補給しながらプロピレンクロルヒドリンを取出す形式の反応器で、塩素およびプロピレンクロルヒドリン濃度を低く抑えながらプロピレンクロルヒドリンを製造する方法が広く実施されている。(日刊工業新聞社発行; 日刊工業技術選書 14 プロピレン系石油化学 106 ~ 110 頁等)。 30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

一方、石油資源の減少や、それに伴う石油の高騰などから、石油資源の有効利用がますます重要視されている。

【0007】

そのため、石油精製における接触分解において、副生ガスからプロピレン含量 70 ~ 96 体積%のプロピレン含有ガスを回収することが盛んとなってきており、こうしたプロピレン含量のガスも直接使用することが望まれる。

【0008】

さらに、前記の従来のプロピレンクロルヒドリン製造技術をはじめ、多くのプロピレンを原料とする化学反応プロセスにおいて、反応器を通過したプロピレンを含む気体は、一部は反応器で循環使用されているものの、他は排ガスとして焼却処理されることが多い。こうした排ガス中には一般にプロピレンを 10 ~ 70 体積%程度含んでいる。

【0009】

従って、それらの排ガスを有効利用できれば産業上、極めて有意義である。

【0010】

しかしながら、それらの排ガスは、極めて低プロピレン含量であったり、その供給源によって様々な含量であるため、燃料とする以外にそれらの排ガスを資源として活用するためには、濃縮、精製等の手段を施すことが必要とされる。しかし、係る手段を施すことは、コストを要するため、通常産業的に成り立たない。

**【0011】**

そこで、種々の含量の、特に低含量のプロピレンを含有するガスを、何等濃縮することなく、原料として有効に使用し得るプロセスの開発が望まれていた。

**【0012】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、種々のプロピレン含量に対応でき、高いプロピレン利用率を得る、しかも高い選択率でプロピレンクロルヒドリンを製造し得るプロピレンクロルヒドリンの製造プロセスの開発を目的とし、種々研究を重ねたその結果、まず管型反応領域の流路に塩素溶解水溶液を流通せしめ、該流路において、塩素溶解水溶液にプロピレン含有ガスを供給して静止型混合装置で混合する操作を少なくとも1回以上行い、管型反応領域後端開口部を、水媒体が循環するように成し、順次塩素供給口、水媒体供給口、プロピレン含有ガス供給口およびプロピレンクロルヒドリン水溶液取出口を供えた反応液循環系を有する反応器の塩素供給口の下流に位置する水媒体供給口に接続し、管型反応領域後端開口部より得られるプロピレンクロルヒドリンを含む流体を、反応液循環系を有する反応器の水媒体として供給し、プロピレンクロルヒドリン水溶液取出口よりプロピレンクロルヒドリン水溶液を取出すことにより、広い範囲から選ばれる任意のプロピレン含量のプロピレン含有ガスを用いて、簡便な方法で、高い目的物選択性、かつ高いプロピレン利用率でプロピレンクロルヒドリンを製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

**【0013】**

即ち、本発明は、一方向流を形成し、且つ循環流路を持たない管型反応領域とその下流先端部に上昇流及び下降流を伴う循環流を形成する環状反応領域とを有し、該環状反応領域は気液分離域を有する複合型反応器を用い、管型反応領域の元端側に塩素溶解水溶液を供給し、その下流域にプロピレン含有ガスを供給し反応を行い、その後環状反応領域において、反応を完結せしめると共に前記気液分離域から未反応ガス及び生成物を含有する水溶液をそれぞれ排出せしめることを特徴とするプロピレンクロルヒドリンの製造方法である。

20

**【0014】**

本発明の最大の特徴は、一方向に流れる、所謂管型のワンパス型の反応領域と循環型の反応領域とを組合せた複合反応器を用いることにある。

**【0015】**

30

本発明において、より好ましくは、管型の反応領域において、プロピレン含有ガスの供給を行う場所又はその下流で、プロピレンが速やかに塩素溶解水溶液に分散・吸収されるよう十分混合される必要がある。そのためには、供給されたプロピレン含有ガスを速やかに細分し、可及的に細かい気泡に分散させ、該混合後の流体を十分乱流とすることが好ましく、例えば、プロピレン含有ガスを多孔板を介して供給するとか、該混合後の流体の流速を大きくする等も有効な手段であるが、一般には混合装置を設けるのが好ましい態様となる。

**【0016】**

更に、塩素溶解水溶液中の塩素濃度（より好ましくは次亜塩素酸濃度）を高くすることも、プロセス水量を少なくし且つ高い目的物選択性が得られること、ひいては、反応器を小型化し得るので有効であり、本発明者ら及びその共同研究者らの知見によれば、水性媒体に塩素を溶解させつつ、又は塩素を溶解させた後、該水溶液にアルカリを添加して、pHをアルカリ性にならない範囲で中性側に近付けるよう調製すること、特にpHを1～7、より好ましくは3～6の範囲に調製してプロピレンと反応させることによって、より高濃度で且つ高い目的物選択性でプロピレンクロルヒドリンを得ることが可能となる。

40

**【0017】**

なお、pHの調製は、酸性側から上記pH範囲に調製すべきであって、アルカリ性水溶液に塩素を導入するなどアルカリ性側からpHを調製する場合にはクロレートの生成が起こり塩素が無駄に消費されることになるので好ましくない。また、pHは7を越えると反応速度が極端に減ずるので同様に好ましくない。

50

**【0018】****【発明の実施の形態】**

以下に、本発明を工程ごとに詳細に説明する。

**【0019】****(管型反応領域)**

本発明において、水媒体中の塩素とプロピレンとの反応は、まず管型反応領域で行われる。即ち、本発明の方法は、塩素溶解水溶液の流路にプロピレン含有ガスを1個所又は数個所に分けて順次供給し、該プロピレン含有ガス混合後の液が前の液と混合する現象を防止しながら、該流路内の生成物であるプロピレンクロルヒドリン濃度を段階的に上昇せしめ、得られる流体を、環状反応領域に導入する。

10

**【0020】**

管型反応領域は、循環流路を持たない管状の流路を構成するものであれば特に制限されない。

**【0021】****(混合装置)**

本発明において、上記管型反応領域において、流路を流れる水溶液中にプロピレン含有ガス、或いは必要に応じて塩素を混合するために、該流路ライン内に、混合装置を設けるのが好ましい。該混合装置としては、静止型混合装置を使用することが、これらガスの水溶液への迅速な溶解を促進し、選択性よく目的物を得ることができるので特に好適である。

**【0022】**

静止型混合装置としては、公知のものが何ら制限されることなく使用可能である。具体的には、エジェクター、板状またはカップ状の衝突板型の静止型混合装置、およびKenics型、Sulzer型、Etoflo型、Tray Hi-mixer型、Bran & Lubbe型、N-form型、Komax型、Lightning型、Ross ISG型、Prematechnik PMR型の静止型混合装置等を挙げることができるが、塩素又はプロピレン含有ガスを水溶液中に微細気泡として分散し、下流配管でのガスの溶解を早めることができるために、気液分散性能の良いものが好ましい。このような混合装置として、エジェクター、板状またはカップ状の衝突板型の静止型混合装置、Kenics型、Sulzer型等の静止型混合装置が挙げられる。

20

**【0023】**

更に、静止型混合装置としては、混合後における流体の流動状態が気泡流、プラグ流、またはスラグ流のいずれか、特に気泡流となり易いものを選択するのが好ましく、エジェクター、板状またはカップ状の衝突板型の静止型混合装置、Sulzer型等の静止型混合装置が特に好ましい。

30

**【0024】**

また、塩素およびプロピレン含有ガスの供給圧力を低くするために、入口と出口の差圧が小さいものが好ましい。

**【0025】****(塩素溶解水溶液および塩素)**

本発明において、管型反応領域の流路に流通せしめる塩素溶解水溶液は、プロピレンとの反応において必要な濃度に調整されなければ、その調製方法は特に制限されない。例えば、管型反応器に供給される前に、溶解槽を設け、該槽中で水に塩素を吹き込むなど、公知のガス吸収装置を用いて調製しても良いが、工業的には、上記管型反応領域に水を供給すると共に、塩素を供給することにより混合して調製する方法が好ましい。この場合、塩素の水への速やかな吸収を達成するため、塩素の供給場所又はその近辺の下流域において、管型反応領域内に気液混合装置を設けるのが好ましい。

40

**【0026】**

また、調製された塩素溶解水溶液は、管型反応領域内を流通する間に、供給されるプロピレンとの反応により塩素濃度が減少する。そこで、塩素は、管型反応器の流路の途中で補給し、塩素溶解水溶液中の塩素濃度を調整することもできる。この場合も、塩素を供給後、ライン内に混合装置を設けて混合することにより、該塩素溶解水溶液中に塩素を効率的

50

に溶解することができるため好ましい。

**【0027】**

管型反応器への塩素の供給は、混合装置としてエジェクターを用いる場合を除いて混合装置の上流で行われるが、エジェクターの場合は、プロセス用の水をエジェクターの駆動用流体として用い、塩素を軸気ガスとして吸引させて供給する方法を用い得るので、エジェクター内部に供給口を設ける。このことは、後述するプロピレン含有ガスを供給する場合も同様である。

**【0028】**

また、後段の環状反応領域において塩素を供給する場合、直接反応領域内にガス状で供給し、循環させる反応液の循環量で塩素溶解水溶液中の塩素濃度を調整するのが一般的である。なお、後述する如く、環状反応領域においても、プロピレン含有ガスを供給する場合には、その上流で塩素を供給して塩素溶解水溶液を調整しておく必要がある。10

**【0029】**

本発明において、塩素は一旦液化して気化させたガス状の精製塩素でもよいが、電解によって生ずる、酸素や水分を含む純度99%程度の未精製ガス状塩素を使用することが経済的であり好ましい。

**【0030】**

塩素の供給圧は流路内を流れる液の圧力に打ち勝ち、ガス状の塩素を供給できるだけの圧力があれば十分である。通常、1Kパスカルゲージ～700Kパスカルゲージの範囲である。20

**【0031】**

塩素の供給量は、圧力、温度で決まる塩素の溶解度以下であれば特に制限されないが、あまりに多いと副生成物が多くなる傾向にあり、あまりに少ないと、目的濃度とするための時間が増大し、反応器の大型化のみならず、副反応を誘発する傾向がある。

**【0032】**

従って、通常、反応器の流路内部の塩素濃度が500～20000ppmwの範囲、特に800～15000ppmwの範囲となるように塩素を供給するのが好ましい。

**【0033】**

管型反応領域は、1つの管型反応器中に上述した塩素及びプロピレンガスの供給、混合箇所を複数組設けて構成しても良いし、塩素及びプロピレンガスの供給、混合箇所を単数で有する管型反応領域の複数本を直列に接続して構成しても良い。30

**【0034】**

なお、管型反応領域に複数本の管型反応器を直列に接続する場合、該接続部にポンプを設けて液の供給圧を回復させることも好ましい態様となる。

**【0035】**

また、管型反応領域の流体流れ方向は、水平、傾斜、鉛直方向いずれであってもよいが、水平または傾斜させて設置すると層状流、波状流となりやすくガス吸収効率が悪くなり、ガス吸収のための配管の長さを長くする必要を生じるので、可能な限り鉛直方向で下降流となるように設置することが、気泡流となる範囲が広く、装置全体の長さが短くでき、スケールアップも容易であることから特に好ましい。40

**【0036】**

(水)

本発明において、管型反応領域に供給する水又は塩素溶解水溶液の供給圧は特に制限されるものではないが、液の通液を保証するため、高低差による圧力の回復と後述する混合装置の圧力損失の合計が大気圧以上あればよく、通常1Kパスカルゲージ～500Kパスカルゲージの範囲であることが好ましい。

**【0037】**

また、供給水を、混合装置であるエジェクターの駆動力として利用する場合は、完全なガス吸収を保証するためエジェクターの駆動に必要な圧力以上であることが好ましい。

**【0038】**

10

20

30

40

50

本発明において、管型反応領域に供給する水又は塩素溶解水溶液の流速は、ガス混合性能を十分に引き出し、かつ、ガス混合後における流体の流動状態が気泡流、プラグ流、またはスラグ流のいずれか、特に気泡流となるように調整することが好ましい。

#### 【0039】

上記好適な流速は、一概に限定できないが、通常、静止型混合装置を用いる場合、該混合装置に導入される液の流速が0.3~4m/秒、好ましくは0.7~3m/秒の範囲である。

#### 【0040】

かかる流速の調整は、一般には、管型反応領域に供給する水又は塩素溶解水溶液の流量と管型反応領域の配管の直径とによって行うことができる（化学工学便覧 第5版 272 10 ~276頁 化学工学会編）。

#### 【0041】

##### (プロピレン含有ガス)

本発明において、プロピレン含有ガスは、プロピレンを含むものであれば特に制限されないが、一般に、5~100体積%の範囲、好ましくは10~100体積%の範囲、さらには12~100体積%の範囲である。また、プロピレン含量の低い排ガス等と含量の高いガスを混合して、プロピレン含量を任意の含量に調整したものを用いても何等差し支えない。

#### 【0042】

こうしたプロピレン含有ガスを具体的に例示すると、プロピレンクロルヒドリンを製造する際に排出されるプロピレン含量10~70体積%程度の排ガス、石油精製における接触分解において、副生ガスから回収されるプロピレン含量70~96体積%程度のFCC回収プロピレン含有ガス、ナフサ分解より製造されるプロピレン含量92~100体積%のプロピレン含有ガス、イソプロピルアルコール、クメン、アセトン、アクロレイン、アクリル酸、アセトニトリル、アリルクロライド、ポリプロピレン等の製造時に排出されるプロピレン含量10~70体積%の排ガス等を挙げることができ、特に、プロピレンクロルヒドリンを製造する際に排出されるプロピレン含量10~70体積%程度の排ガス、石油精製における接触分解において、副生ガスから回収されるプロピレン含量70~96体積%程度のFCC回収プロピレン含有ガス、ナフサ分解より製造されるプロピレン含量92~100体積%のプロピレン含有ガスが好ましい。

#### 【0043】

プロピレン以外の成分については、プロピレンクロルヒドリン製造時の反応に関与しない不活性ガスであることが、目的物から引き続き製造されるプロピレンオキサイドの精製の容易さ等の面で好ましい。具体的には、ブタン、イソブタン、プロパン、シクロプロパン、エタン、メタン等の炭化水素、窒素、水素、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素を例示することができる。なお、酸素を含む場合は、後述する管型反応領域の後段に接続する反応液循環系を有する反応領域から排出される排ガスが爆発範囲に入らないようにプロパン、窒素等を追加することが安全上好ましい。

#### 【0044】

上記プロピレン含有ガスの供給圧は、管型反応領域および反応液循環系を流れる流体の圧力に打ち勝って供給できるだけの圧力があれば十分である。通常、1Kパスカルゲージ~700Kパスカルゲージの範囲である。

#### 【0045】

また、プロピレン含有ガスの供給量は、あまりに多いと未反応物が多くなり、あまりに少ないと副生成物が多くなる傾向にあるため、通常、前段で供給した塩素のモル数1モルに対するプロピレン純分のモル数の割合で0.9~2の範囲、特に1~1.5の範囲が推奨される。

#### 【0046】

プロピレン含有ガスの供給位置は、前段の管型反応領域の流路において塩素を供給する場合、および後段の環状反応領域のいずれの場合も、供給した塩素が十分溶解した位置とす

10

20

30

40

50

ることが好ましい。かかる位置は、予め実験によって決定すればよいが、通常、塩素の完全溶解を確保するために塩素を混合後、4秒以上の滞在時間を確保することが好ましい。

【0047】

一方、プロピレン含有ガスを混合した後は、溶解塩素とプロピレンの反応率を高めるため、10秒以上の滞在時間を確保することが好ましい。

【0048】

(塩素溶解水溶液のpH調整)

本発明において、管型反応領域の流路を流れる塩素溶解水溶液にpHが7以上とならない範囲でアルカリを添加する様は、得られるプロピレンクロルヒドリンの選択率が高くなるために好ましい。

10

【0049】

即ち、塩素を水に溶解させると、塩素が水と反応して次亜塩素酸と塩酸とを発生する可逆反応が起こる。本発明の方法において、水に溶解した塩素にアルカリが供給されるために、生成した塩酸はその解離乗数の大きさ(次亜塩素酸 $4 \times 10^{-8}$ 、塩酸 $1 \times 10^{-1}$ )から選択的に中和され、塩が生成する。その結果前記可逆反応は次亜塩素酸が生成する反応が促進され、塩素濃度が極めて低く、次亜塩素酸濃度の高い水溶液を得ることができる。本発明において、こうした溶液流にプロピレンを供給する形態とすることにより、塩素がプロピレンの二重結合に附加することによって生じる副生物の生成をも抑えることが可能となり、目的物であるプロピレンクロルヒドリン選択率がさらに高くなるものと思われる。

【0050】

上記pH調整のために供給されるアルカリの種類は特に制限されないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩などが好適であり、入手の容易さから、水酸化カルシウムが特に好ましい。

20

【0051】

また、アルカリの添加量は、前記したように塩素溶解水溶液のpHが7を超えない範囲で行うことが必要であり、好ましくはpH1~7、特にpH3~6の範囲になるようにアルカリの供給量を制御することが、塩素濃度が低く次亜塩素酸濃度の高い溶液を得るために好適である。

30

【0052】

上記アルカリの供給方法は特に制限を受けないが、通常、1~40重量%の水溶液またはスラリーとして連続的に供給するのが好ましい。その際、管型反応領域内の流体のpH検出部とその信号に基づきアルカリ流量を調節するバルブで構成されるpH制御装置を使用してpH制御することが好ましい。

【0053】

また、アルカリの添加は、前記ガスと同様な静止型混合装置を使用して行うことが好ましい。

【0054】

アルカリの添加により、塩素は極めて短時間で水に溶解するため、前記塩素混合後の好適な滞在時間を短縮することが可能であり、通常、かかる滞在時間は、2秒以上で十分となる。

40

【0055】

(管型反応領域と環状反応領域との接続)

本発明において、重要な要件の一つは、塩素溶解水溶液の流路において、該塩素溶解水溶液にプロピレン含有ガスを供給して、ワンパスで反応を行わせ、次いで、該反応混合流体を、管型反応領域の後端部に接続された環状反応領域に導入し、環状反応領域内で該反応混合流体が循環されつつ目的とする反応を完結させること、及び、未反応ガスと反応生成物水溶液を気液分離後、それぞれ取出すことにある。

50

## 【0056】

本発明にあっては、管型反応領域と環状反応領域での各反応領域における反応割合は特に限定されないが、一般に管型反応領域で供給されるプロピレン純分の50%以上は該管型反応領域内で反応する如く構成するのが好ましい。特に、使用するプロピレン含有ガス中のプロピレン含量が高い程、該反応領域でのプロピレンの反応率を高く保つことが、最終的により高濃度、高選択性でプロピレンクロルヒドリンを得ることを可能にするので好ましい。また、管型反応領域で供給した塩素は、該管型反応領域後端部で完全に消費させておく必要は全くない。

## 【0057】

勿論、必要に応じて環状反応領域においても、プロピレン含有ガス及び（又は）塩素ガス（或いは塩素を溶解した水溶液）を新たに供給することが可能である。 10

## 【0058】

一般にプロピレン含有ガスは、環状反応領域における流体の循環を助けるための駆動作用をもたらす位置に供給すべきであり、塩素はプロピレン含有ガス供給口よりも上流に供給すべきである。環状反応領域に塩素及びプロピレン含有ガスの両方を供給する場合には、循環流体の流れ方向において、上流側から順次、塩素の供給、管型反応領域からの流体の導入、プロピレン含有ガスの供給の順とするのが好ましい。かくすることによって、環状反応領域での塩素の溶解をスムーズとし、副反応を抑制することができる。

## 【0059】

即ち、より具体的には、後述するガスリフトを利用した反応器を選択する場合、環状反応領域において、循環液の下降流域に塩素を供給し、下部近辺で管型反応領域からの流体を合流させ、上昇流に転じる部分の近辺にプロピレン含有ガスを供給するのが好ましい。 20

## 【0060】

また、前記流体の合流角度は特に制限されないが、循環流体の流れを妨げない接続角度が好ましく、好適には相互の流体流れ方向に対して90°以内である。特に60°以内、更には45°以内であることが好ましい。

## 【0061】

また本発明において、好適な環状反応領域を形成させる反応器の例としては、前記従来技術の方法、即ち、所謂クロルヒドリン塔とよばれる排ガス抜出口およびプロピレンクロルヒドリン取出口を備えた気液分離器を有し、該気液分離器の下部にU字管を連結した反応器の下方より、プロピレン含有ガスおよび排ガス抜出口から抜出した排ガスの少なくとも一部を供給し、その気泡によるガスリフトを駆動力として反応液を循環させながら、下降流の領域において塩素を少量ずつ供給し、反応液に水を補給しながらプロピレンクロルヒドリンを取出す形式の反応器、および流路に塩素の供給口とプロピレンの供給口とを順次有し、該供給口の下流位置にそれぞれ混合装置を設けた管型反応器と気液分離器によりなり、該管型反応器の後端開口部を気液分離器に連結し、該気液分離器で分離された反応液を、循環ポンプを介して管型反応器の前端開口部に供給することにより循環系を形成した反応器を例示することができるが、特にクロルヒドリン塔とよばれる前者の反応器であることが、プロピレン利用率を安定して向上させることができるために好ましい。 30

## 【0062】

また、該クロルヒドリン塔の設置数は1ないし3塔直列に設置して排ガスを向流接触させてプロピレンの利用率を高め、プロピレンクロルヒドリンの選択性を上げて濃度を高めることができるために好ましい。 40

## 【0063】

（管型反応領域と環状反応領域における負荷量）

本発明において、管型反応領域および環状反応領域への塩素およびプロピレンの供給量の割合は、任意の割合が選択可能であり、主にどちらの反応器をメインに使用するかによって決定すればよい。

## 【0064】

一般に、選択性を向上したい場合は前段管型反応領域に供給する原料の量を増やせばよい 50

し、プロピレンの利用率を向上したい場合は後段環状反応領域へ供給する原料の量を増やせばよい。

【0065】

なお、後段の環状反応領域から排出される排ガスは、その一部はバージガスとして排出するが、一部は該反応器のプロピレン含有ガス供給口、および管型反応領域へ供給するプロピレン含有ガスとして循環使用してプロピレンクロルヒドリンを製造し、プロピレン利用率をさらに高めることができる。

【0066】

また、系外に排出するバージガス中に少量残存するプロピレンは、既に提案した特願2000-347514号明細書に記載されている方法等によって、さらにプロピレンクロルヒドリン水溶液として取出すことができる。

10

【0067】

(反応温度等)

本発明において、反応温度としては、あまりに高いと目的物であるプロピレンクロルヒドリンの選択性が低くなる傾向にあるため、得られるプロピレンクロルヒドリン水溶液の温度を80以下に調整することが好ましい。かかる調整方法は特に制限されないが、管型反応領域に供給する水又は塩素溶解水溶液の温度を調整する方法が好ましい。即ち、管型反応領域に供給する水又は塩素溶解水溶液の温度は、プロピレンクロルヒドリンの生成反応熱を勘案して70以下であることが好ましく、特に、0~60の範囲であることが好ましい。

20

【0068】

こうして、塩素、広い範囲から選ばれる任意のプロピレン含量のプロピレン含有ガスおよび水を、管型反応領域および環状反応領域を通過させることによって、簡便な方法で、安定して、高い目的物選択性、かつ高いプロピレン利用率でクロルヒドリンを製造することができる。

【0069】

本発明の複合反応器を構成する材料は、塩素供給口のノズル部を除いて、腐食などの問題が生じなければ特に制限されるものではない。例えば、ポリテトラフルオロエチレン等の高分子材料によるライニングによるもの、Ti等の耐食金属材料等を例示することができる。塩素供給口のノズル部はTiを用いると塩素と反応するため、ポリテトラフルオロエチレン等の高分子材料であることが好ましい。

30

【0070】

本発明の方法によって得られたプロピレンクロルヒドリン水溶液はプロピレンオキサイド製造用原料としてそのまま使用することが可能である。

【0071】

以下に、上記方法の代表的な態様を、図1~2に従って説明する。

【0072】

図1に本発明の代表的態様を示す。

【0073】

即ち、図1に示す態様は、水Cは供給口2より装置内に供給され、塩素ガス供給口12より供給された塩素と混合装置13にて混合され、塩素Aが微細気泡として水に分散される。

40

【0074】

次いで、上記塩素Aを混合された水は、管型反応領域の流路14において塩素の溶解が進み、プロピレン含有ガス供給口15に到達するまでに溶解が完了して塩素溶解水溶液が調製される。

【0075】

その後、プロピレン含有ガスBがガス供給口15から流路に供給され、該流路を通過する塩素溶解水溶液に供給される。

【0076】

50

そして、供給されたプロピレン含有ガスは、混合装置16にて塩素溶解水溶液と混合され、プロピレン含有ガスが微細気泡として塩素溶解水溶液に分散される。

【0077】

該混合装置に続く流路17では、プロピレン、塩素および水の反応が進行し、プロピレンクロルヒドリンおよび塩化水素の生成が進行し、プロピレンクロルヒドリンを含む水溶液、プロピレン含有ガス中に含まれるプロピレン以外の成分、および未反応プロピレンよりなる気液が混在したプロピレンクロルヒドリンを含む流体となる。

【0078】

一方、環状反応領域21は、ガス供給口22より塩素Aが供給され、循環している反応液の作用で塩素ガスの溶解が進み、水媒体供給口31に至るまでにほとんどの塩素が反応液に溶解する。

10

【0079】

次いで、この塩素溶解水溶液と前記管型反応領域からライン1によって導かれた流体と水媒体供給口31の位置でプロピレン含有ガス中に含まれるプロピレン以外の成分、および未反応プロピレンよりなる気液が混在したプロピレンクロルヒドリンを含む流体が合流する。

【0080】

この時、両流体の合流角度は60°以内とすることによって、循環流の流れが一層スマーズとなる。

【0081】

20

そして、環状反応領域21の下方のガス供給口23からプロピレン含有ガスおよび、環状反応領域21の上部に存在する気液分離器の気相部の排ガス抜出口25より抜き出された排ガスの一部がライン26を経て昇圧ポンプ27にて昇圧され反応液循環駆動源として供給される。

【0082】

新たに追加されたプロピレン含有ガスと、前記プロピレン含有ガス中に含まれるプロピレン以外の成分および未反応プロピレンよりなる気液が混在したプロピレンクロルヒドリンを含む流体は、環状反応領域21内部を上昇する間にプロピレン成分は塩素溶解水溶液と反応し、プロピレンクロルヒドリンがさらに生成し、反応液中のプロピレンクロルヒドリンの濃度が高まる。

30

【0083】

なお、排ガス抜出口25より抜き出された排ガスの一部はバージガス取出口28よりバージガスとして排出される。このバージガスは、このまま焼却することも可能であり、後段にさらにプロピレン回収設備を取り付けることも可能である。

【0084】

生成したプロピレンクロルヒドリンは、プロピレンクロルヒドリン水溶液取出口24を経て、プロピレンクロルヒドリン水溶液Dとして取出される。

【0085】

40

図2は、別の代表的態様を示す。

【0086】

図2に示す装置は、本発明の別の代表的態様を示す複合反応器である。即ち、塩素溶解水溶液のpHをアルカリの添加により調整するための態様を示すものである。

【0087】

図2の装置は、塩素溶解水溶液を調製する流路14の直後の流路にアルカリ水溶液EをpHの制御を行いながら添加するための、制御バルブ41を有するアルカリ供給口42を設け、その下流側に、混合装置43、pH検出部45、およびpH検出部45の信号を制御バルブ41を制御するための信号に変換する演算部44を設けて制御バルブ41を制御する。

【0088】

【発明の効果】

50

以上の説明より理解されるように、本発明によれば、塩素とプロピレンとを水中で反応せしめてプロピレンクロルヒドリンを製造する方法において、広い範囲から選ばれる任意のプロピレン含量のプロピレン含有ガスを用いて、高い目的物選択性、かつ高いプロピレン利用率でプロピレンクロルヒドリンを工業的に有利に製造することが可能である。

**【0089】**

従って、本発明の工業的価値は極めて高いものである。

**【0090】**

**【実施例】**

以下、本発明を更に具体的に説明するため実施例を示すが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

10

**【0091】**

**実施例 1**

図1に示す装置、即ち、一方向流を形成する管型反応領域として配管内径27.6mm、プロピレン含有ガス混合後の配管長20mであり、塩素供給口およびプロピレン含有ガス供給口を備え、塩素およびプロピレン含有ガス混合用として混合装置を備えた管型反応領域の下流先端部に、上部が拡大されて気液分離域が形成され、上昇流及び下降流を伴う循環流を形成する環状反応領域とを有する液循環型反応器よりなる複合反応器を使用し、管型反応領域から環状反応領域に供給される流体を環状反応領域内を流れる流体の流れ方向に対し30°の鋭角で合流するよう接続した。

**【0092】**

20

水を管型反応領域の配管の元端部より3.2m<sup>3</sup>/hrの速度で供給し、塩素を5.25Nm<sup>3</sup>/hrの速度で供給し、プロピレン含量95%のプロピレン含有ガスを5.80Nm<sup>3</sup>/hrの速度で供給し第1段のクロルヒドリン化反応を行い、反応液流を得た。

**【0093】**

次いで、プロピレン含有ガスのガスリフトにより反応液が循環している環状反応領域の反応液に、塩素供給口より塩素を12.5Nm<sup>3</sup>/hrの速度で供給し、前記管型反応液流と合流させ、プロピレン混合ガス供給口よりプロピレン含量95%のプロピレン含有ガス、及び、気液分離域の排出ガス抜出口より抜出した排ガスの内、8.8Nm<sup>3</sup>/hrの循環ガスを供給し、第2段のクロルヒドリン化反応を行った。

**【0094】**

30

該反応系の取出口から3.3m<sup>3</sup>/hrの速度でプロピレンクロルヒドリン水溶液、及び1.0Nm<sup>3</sup>/hrの速度でバージガスを得た。

**【0095】**

得られた水溶液及びガスを分析したところ、プロピレンクロルヒドリン選択性は95.5%、プロピレン反応率は99.5%であった。操作条件及び結果を表1に示す。

**【0096】**

**実施例 2 ~ 3**

表1に示す含量及び供給量で塩素及びプロピレン含有ガスを供給したこと以外は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

**【0097】**

40

**実施例 4 ~ 6**

図2に示す装置、即ち、管型反応領域の塩素供給口の下流に、塩素溶解水溶液のpHをアルカリの添加により調整するための装置を付加した装置に、アルカリとして17%石灰乳を使用してアルカリ供給口より供給してpHを4に制御し、表1に示す条件でクロルヒドリン化反応を行ったこと以外は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

**【0098】**

**比較例 1 ~ 2**

図3に示す装置、即ち、環状反応領域のみよりなる装置の塩素供給口の上部より水を供給し、表1に示す条件でクロルヒドリン化反応を行った。(図3参照)。その結果を表1に示す。

50

【0099】

【表1】

表1

実施例	条件										結果			
	水供給量 (m <sup>3</sup> /h)	管型反応領域			環状反応領域				プロピレン シクロルヒドリン選択率 (%)	プロピレン 反応率 (%)	バージガス中プロピレン含有量 (体積%)	バージガス流量 (Nm <sup>3</sup> /h)		
		塩素供給量 (Nm <sup>3</sup> /h)	石灰乳供給後制御pH	プロピレン含有ガス供給量 (Nm <sup>3</sup> /h)	塩素供給量 (Nm <sup>3</sup> /h)	プロピレン含有ガス供給量 (Nm <sup>3</sup> /h)	循環ガスルヒドリン選択率 (%)	循環ガスルヒドリン含有ガス供給量 (Nm <sup>3</sup> /h)						
実施例1	3.2	5.25	—	95.0	5.80	12.5	95.0	12.9	8.8	96.5	98.5	8.7	1.0	
実施例2	3.2	0.88	—	15.0	7.05	12.5	95.0	13.0	8.8	96.9	99.0	2.0	6.8	
実施例3	3.2	3.87	—	70.0	5.80	9.3	70.0	13.0	8.8	97.0	98.0	4.5	5.9	
実施例4	3.2	5.25	4.0	95.0	5.80	12.5	95.0	12.9	8.8	97.0	99.6	7.1	1.0	
実施例5	3.2	0.83	3.1	15.0	5.80	12.5	95.0	13.0	8.8	97.5	99.2	1.9	5.7	
実施例6	3.2	3.87	4.7	70.0	5.80	9.3	70.0	13.0	8.8	97.4	98.2	4.0	5.9	
比較例1	3.2	—	—	—	—	12.5	95.0	13.2	8.8	95.1	97.8	29.5	0.9	
比較例2	3.2	—	—	—	—	9.3	70.0	13.3	8.8	95.8	94.5	11.4	4.5	

10

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法に使用する代表的な装置の態様を示す概念図

【図2】本発明方法に使用する他の代表的な装置の態様を示す概念図

【図3】比較例に使用する代表的な装置の態様を示す概念図

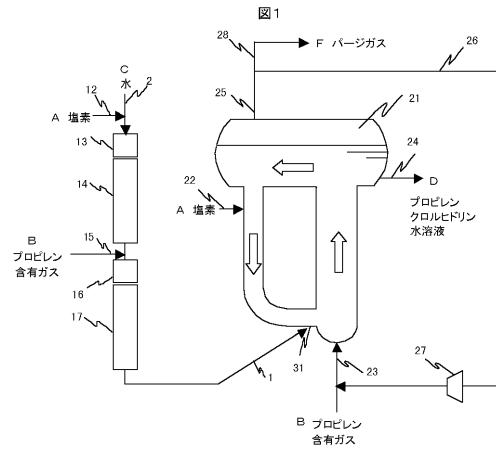
## 【符号の説明】

- 1 管型反応器
- 2、5 1 水供給口
- 1 2、2 2 塩素供給口
- 1 3 塩素混合用の静止型混合装置
- 1 4 塩素溶解のための流路
- 1 5、2 3 プロピレン含有ガス供給口
- 1 6 プロピレン混合用の静止型混合装置
- 1 7 反応のための流路
- 2 1 液循環型反応器
- 2 4 プロピレンクロルヒドリン水溶液取出口
- 2 5 排ガス抜出口
- 2 6 循環ガス用配管
- 2 7 昇圧ポンプ
- 2 8 パージガス取出口
- 3 1 水媒体供給口
- 4 1 制御バルブ
- 4 2 アルカリ供給口
- 4 3 アルカリ混合用の静止型混合装置
- 4 4 演算部
- 4 5 pH検出部

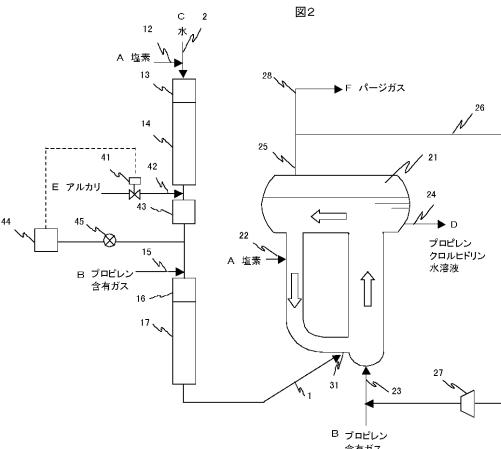
20

30

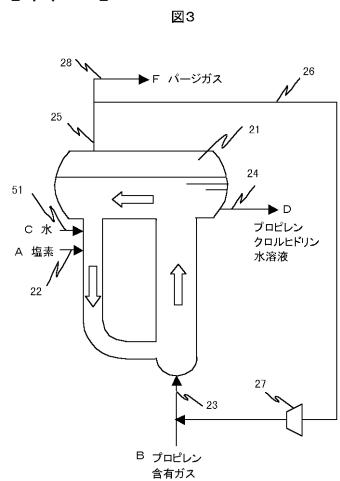
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 鎌本 学  
山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ内  
(72)発明者 宮崎 幸二郎  
山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ内

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特開平06-321825(JP,A)  
実公昭37-017557(JP,Y1)  
特公昭33-010789(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 29/64  
C07C 31/36