

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報** (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6 - 122502

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月 6 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01B 7/07		A		
7/01		D		
C07D213/61				

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4 - 276132	(71)出願人	000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1
(22)出願日	平成 4 年(1992)10月14日	(72)発明者	都倉 良一 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社第 1 研究所内
		(72)発明者	山口 重信 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社製造所別府工場内
		(72)発明者	小笠原 譲二 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社製造所別府工場内
		(74)代理人	弁理士 蔦田 璋子 (外 2 名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩素ガスの精製方法

(57) 【要約】

【構成】 含窒素有機化合物を含む塩素ガスを硫酸と接触させ、該ガス中に含まれる含窒素有機化合物を硫酸に吸収させて除去し、塩素ガスを精製する。

【効果】 本発明により、含窒素有機化合物を含有する塩素ガスから含窒素有機化合物を除去して、純粋な塩素ガスを回収することができる。また、塩素ガス中に不純物として含まれていた含窒素有機化合物は、吸収された硫酸中において安定に存在するので、回収が可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含窒素有機化合物を含む塩素ガスを硫酸と接触させ、該ガス中に含まれる含窒素有機化合物を除去することを特徴とする塩素ガスの精製方法。

【請求項 2】 含窒素有機化合物を含む塩素ガスが、含窒素有機化合物を塩素ガスを用いて塩素化する際の吹き抜け塩素ガスであることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 含窒素有機化合物がピリジン誘導体である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は、含窒素有機化合物を不純物として含む塩素ガスの精製方法に関する。

【 0 0 0 2 】さらに詳しくは、例えば、含窒素有機化合物を塩素ガスを用いて塩素化させる反応の際に未反応で吹き抜ける塩素ガス（本発明において、吹き抜け塩素ガスという。）に含まれる含窒素有機化合物を除去して塩素ガスを精製回収する方法に関する。

【 0 0 0 3 】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】一般に、有機化合物の塩素化反応は、塩素化の対象となる原料（有機化合物）を溶媒に溶かし、必要によっては触媒を添加した溶液に、塩素ガスを通気する方法により実施される。また場合によっては、原料に直接塩素ガスを通気して塩素化する方法もある。このとき、反応初期においては塩素ガスの原料有機化合物に対する反応率が比較的高いため、未反応で吹き抜ける塩素量は少ない場合が多いが、反応の後半に近づくとき吹き抜ける塩素ガス量は増加してくる。

【 0 0 0 4 】また、塩素化反応は気相下で連続的に行なわれる場合もある。例えば、ピリジンの位の塩素化がこの場合に相当する。この反応においては、原料であるピリジンならびに反応溶媒および塩素ガスを気体状態にて反応器に連続的に通気し、高温下あるいは照射下で塩素化反応を進める。この場合には、塩素ガスの転化率が必ずしも高いとは限らず、反応で副生した塩化水素ガスとともに未反応塩素ガスが吹き抜けてくる。

【 0 0 0 5 】塩素化反応時のこの吹き抜け塩素ガス中には、副生する塩化水素の他に不純物として反応原料、生成物および溶媒等の有機化合物が含まれ、このままでは次の塩素化反応にリサイクルして再利用することはできない。また、リサイクル利用しない場合には、吹き抜けた塩素ガスはそのまま水酸化ナトリウム水溶液に吸収させて次亜塩素酸ナトリウム水溶液とするのが常であるが、この方法では次亜塩素酸ナトリウム中に有機化合物が含まれてくるので好ましくない。従って、含窒素有機化合物を不純物として含む塩素ガスは、水酸化ナトリウム水溶液に吸収させた後、亜硫酸ナトリウムにより還元し、廃棄物として処理する以外に方法はなかった。この

処理には塩素ガスの 2 倍モル量以上の水酸化ナトリウムを必要とした。

【 0 0 0 6 】さらに、吹き抜ける塩素ガス中に有機化合物が不純物として含まれると、その濃度によっては爆発の危険性も生じてくる。特に、有機化合物が含窒素有機化合物である場合には、含窒素有機化合物が分解して生じたアンモニアと塩素ガスが反応して、さらに不安定な三塩化窒素が生成する可能性も加わり、爆発の危険性が大きくなる。そのため、塩素ガスから含窒素有機化合物を除去する必要がある。

10 【 0 0 0 7 】従来、含有される含窒素有機化合物を除去する場合、吹き抜けてきた塩素ガスを有機溶剤と接触させ、含窒素有機化合物を有機溶剤中に溶解させて除去する方法が知られている。しかしながら、通常、有機溶剤中には塩素ガスも非常によく溶け込むために、溶解した塩素ガスが有機溶剤と反応したり、気相部分においては有機溶剤と塩素が共にガス状態で存在するために爆鳴気を形成する可能性が大となり、爆発等の危険性も生じてくる。

20 【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記した状況に鑑み、塩素化反応で未反応のまま吹き抜けてきた塩素ガスを再利用できるように純粋な形で回収する方法について検討を加えた。すなわち、吹き抜けてきた塩素ガスに含まれる含窒素有機化合物を効率的に除去し、純粋な塩素ガスを回収する方法について鋭意検討を重ね、不純物を含有する塩素ガスを濃硫酸に通気する方法に思い至った。

30 【 0 0 0 9 】そして、有機化合物が含窒素有機化合物である場合には、濃硫酸中に不純物を含有した塩素ガスを通気すると、塩素ガスはそのまま吹き抜けるが、含窒素有機化合物は炭化することなく濃硫酸中に選択的に効率よく吸収・溶解されることを見いだした。さらに、含窒素有機化合物の場合は意外にも熱濃硫酸中でも安定に存在し得ること、使用する硫酸濃度については広い濃度範囲の硫酸が含窒素有機化合物を吸収・溶解する作用があることを見だし、本発明に至った。

40 【 0 0 1 0 】すなわち、本発明の要旨は、含窒素有機化合物を含む塩素ガスを硫酸と接触させ、該ガス中に含まれる含窒素有機化合物を除去することを特徴とする塩素ガスの精製方法である。

50 【 0 0 1 1 】本発明において、硫酸に効率よく吸収されて除去することが可能な含窒素有機化合物としては、非常に多くの種類の化合物が該当する。その例としては、ジフェニルアミン、2, 6 - ジメチルアニリン等のアニリン誘導体、2, 3 - ジクロロピリジン、2, 5 - ジクロロピリジン、2, 6 - ジクロロピリジン、2, 3, 6 - トリクロロピリジン、2, 3, 5, 6 - テトラクロロピリジン、2, 6 - ジメチルピリジン等のピリジン誘導体、2 - クロロキノリン、2 - メチルキノリン等のキノ

リン誘導体等が挙げられる。

【 0 0 1 2 】これら含窒素有機化合物の硫酸への吸収機構については詳らかではないが、含窒素有機化合物の窒素原子上に硫酸のプロトンが付加し、分子全体がプラスに帯電されるため効率よく吸収され、濃硫酸中においても炭化されることなく安定して存在するためと思われる。また、上記含窒素有機化合物を吸収・溶解した硫酸吸収液を中和することにより、該化合物を回収することも可能である。

【 0 0 1 3 】例えば 2 , 6 - ジクロロピリジンの場合、これを 9 8 % 硫酸に溶解させ、1 0 0 で 4 8 時間加熱しても硫酸溶液の色に何等変化は生じず、2 , 6 - ジクロロピリジンは熱硫酸中にて安定に存在する。硫酸吸収液を中和処理することにより、2 , 6 - ジクロロピリジンを高収率で回収することができる。

【 0 0 1 4 】本発明において塩素ガスの精製に用いられる硫酸量は、塩素ガス中に含有されている含窒素有機化合物の種類、およびその含有量、その他用いる硫酸の濃度等によって異なり、一義的には定まらないが、通常、塩素ガス中に含まれる含窒素有機化合物の 1 / 2 モル量以上、より好ましくは等モル量以上の硫酸を用いる。

【 0 0 1 5 】硫酸の濃度は、含窒素有機化合物を吸収・溶解しさえすれば如何なる濃度の硫酸でも使用可能であるが、一般的には 5 ~ 9 8 % 濃度の硫酸が用いられる。濃度が 5 % 未満でも吸収効果はあるが、吸収に要する硫酸量が多くなるため吸収槽が大きくなり工業上のメリットが薄れる。硫酸濃度が 9 8 % を超える場合には硫酸量それ自体が少なくなり、接触の点で問題が生じるため好ましくない。

【 0 0 1 6 】また、回収塩素ガス中に水分が混入し、その結果、回収塩素ガスを用いる反応および機器材質に悪影響を及ぼす可能性がでてくる場合には、必要に応じて適宜乾燥を行なう。乾燥には通常の塩素ガスの乾燥に用いられる方法が適用される。

【 0 0 1 7 】塩素ガス中の含窒素有機化合物を硫酸に吸収させる際の温度としては、用いる硫酸の濃度、塩素ガスの硫酸への溶解度および含窒素有機化合物の硫酸への溶解度を考慮して、1 0 ~ 1 0 0 の温度が適当である。1 0 未満では硫酸の粘度が大きくなって好ましくなく、また 1 0 0 を超えてもそれに見合う効果は得られない。

【 0 0 1 8 】含窒素有機化合物の硫酸への吸収方式としては、容器に満たした前記濃度の硫酸中に吹き抜け塩素ガスを吹き込んでも良いし、あるいは吹き抜け塩素ガスと硫酸液を連続向流接触させ、含有される含窒素有機化合物を吸収させても良い。

【 0 0 1 9 】塩素ガスを硫酸と接触させた場合、硫酸中に溶存される塩素ガス濃度が非常に小さいため、塩素ガスによる吸収液中での異常な反応は起こらない。

【 0 0 2 0 】また、吹き抜け塩素ガス中に塩化水素が含

まれる場合は硫酸中の水分に塩化水素が吸収され除去される。しかし、硫酸濃度が高い場合は、硫酸吸収液に導入する前かまたは導入した後に、塩素ガスを水を吸収液とする吸収槽を通過させ、塩素ガス中に含有される塩化水素を水に吸収させて除去することができる。

【 0 0 2 1 】次に、本発明の実施態様をピリジンの塩素化反応を例にとって説明する。

【 0 0 2 2 】ピリジンは、液相下においてルイス酸触媒の存在の下で塩素ガスを通気しながら塩素化すると、3 - クロロピリジン、3 , 5 - ジクロロピリジン等を与え、一方、3 5 0 付近の気相下での塩素化、あるいは 2 0 0 付近の気相下での光塩素化方法においては、生成物として 2 - クロロピリジン、2 , 6 - ジクロロピリジン等を与える。

【 0 0 2 3 】前記気相下での光塩素化においては、得られる反応ガスを凝縮させ、ピリジン、2 - クロロピリジン、2 , 6 - ジクロロピリジン等を単離・精製することになる。この際、ピリジンと 2 - クロロピリジンは、各々塩素ガスと反応し、塩酸塩として凝縮液中に捕捉されるものの、2 , 6 - ジクロロピリジンは、通常の条件下においては塩酸塩となり難く、しかも昇華性も有しているので吹き抜け塩素ガス中に混入してくる。

【 0 0 2 4 】さらに、2 , 6 - ジクロロピリジンは融点が 8 7 で室温で固体であり、塩素ガスに伴われて運ばれた場合、配管内で固化して配管閉塞の問題を発生させることがある。このように、工業的プロセスを構築する上で 2 , 6 - ジクロロピリジンは非常にやっかいな化合物である。

【 0 0 2 5 】この他に、ピリジン誘導体には、1 分子中に塩素を 3 ~ 5 個含むものや、ピコリンの塩素化物等のように、2 , 6 - ジクロロピリジンと同様の挙動を示すものが多くあり、工業上の取扱いがやっかいな化合物群である。

【 0 0 2 6 】本発明の塩素ガスの精製方法は、前記のような室温で固体で、昇華性を有する含窒素有機化合物を含有する吹き抜け塩素ガスから該含窒素有機化合物を除去するのに特に好適に用いられる。

【 0 0 2 7 】上述のように、含窒素有機化合物を含む吹き抜け塩素ガスを硫酸と接触させると、塩基性の含窒素有機化合物は硫酸中に吸収される。ここで、塩素ガスと同時に吹き抜けてくる副生した塩化水素は、硫酸濃度が低い場合には硫酸中に溶解する。しかしながら、塩化水素は濃度 9 0 % 程度の濃硫酸中には約 0 . 1 % 程度しか溶解しないので、硫酸に吸収されずに吹き抜ける。したがって、濃硫酸による吸収工程を通過した時点では塩素ガスと塩酸ガスのみが吹き抜けてくることになる。このガスを前述のように水で洗浄すると、塩化水素のみを選択的に取り除くことができるので、高濃度の塩素ガスを回収することができる。必要に応じてこの塩素ガスを再び濃硫酸で処理すると、無水の塩素ガスが得られ、再使

用できる。

【0028】場合によっては、この塩素ガスを苛性ソーダ水溶液に吹き込むことにより、次亜塩素酸ナトリウムとすることもできる。塩素ガス中に塩化水素が含まれていないので、塩化水素との反応に苛性ソーダが消費されることなく、次亜塩素酸ナトリウム合成に必要な所定量の苛性ソーダを用いれば良い。

【0029】

【実施例】以下に実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何等限定されるものではない。

【0030】実施例 1

図 1 に示した光反応装置 1、冷却器 2、受器 3、硫酸吸収槽 4、アルカリ吸収槽 5 からなる装置を用いて、気相下でピリジンの光塩素化反応を行なった。

【0031】すなわち、100W の高圧水銀灯を備えた 2.3 リットルの光反応装置 1 を用いて、ピリジン / 塩素 / 水のモル比を 1 / 1.98 / 7.01 とし、185 で 2 時間反応を行なった。反応時の平均滞留時間は、24.8 秒（標準状態の体積で計算）であった。反応ガスは、反応器出口に直結した長さ 30 cm、内径 2.5 cm の冷却器 2 に 90 の熱湯を循環させることにより凝縮させた。凝縮反応液は冷却器 2 の下に設けた容量 2 リットルの受器 3 に導いた。吹き抜けガスは、受器 3 の上部より硫酸吸収槽 4 中の 60% 硫酸 300 g に導かれ、ここでガス中の有機化合物が吸収され、さらにアルカリ吸収槽 5 中の 20% 水酸化ナトリウム水溶液 2500 g に導かれ、ここで塩素ガスが吸収された。

【0032】受器 3 と硫酸吸収槽 4 の間の配管は 90 の熱湯で保温した。

【0033】反応時間 2 時間でピリジン 236.1 g（2.99 モル）、塩素 421.0 g（5.93 モル）および水 376.9 g（20.94 モル）を反応させた。

【0034】受器 3 に凝縮反応液 924.1 g が得られ、その中にピリジン 33.3 g（0.42 モル）、2-クロロピリジン 66.1 g（0.58 モル）、2,6-ジクロロピリジン 288.1 g（1.95 モル）、塩素 3.7 g（0.05 モル）、塩酸 163.8 g（4.49 モル）および水 347.1 g が含まれていた。

【0035】反応率はピリジンを基準として、2-クロロピリジン 19.5%、2,6-ジクロロピリジン 65.2% であった。

【0036】硫酸吸収槽 4 中の吸収液を分析すると、硫酸中に 4.0 g の 2,6-ジクロロピリジン、0.1 g の塩素ガスおよび 1.7 g の塩化水素が含まれていた。アルカリ吸収槽 5 中の吸収液には塩素ガス 95.0 g が含まれていたが、2,6-ジクロロピリジンやその他の有機化合物は含まれていなかった。すなわち、硫酸吸収槽 4 から吹き抜けるガスは、高純度の塩素ガスで

あることがわかった。

【0037】硫酸吸収槽 4 中の硫酸吸収液を中和することにより、3.8 g の 2,6-ジクロロピリジンが回収された。

【0038】比較例 1

実施例 1 と同様の装置および反応条件でピリジンの光塩素化反応を行なった。ただし、60% 硫酸 300 g の入った硫酸吸収槽を設けず、吹き抜けガスを直接に 20% 水酸化ナトリウム水溶液 2500 g の入ったアルカリ吸収槽 5 に導いた。

【0039】アルカリ吸収槽 5 中の吸収液の塩素イオン量、酸化当量およびピリジン量を定量したところ、吸収液中には、塩素ガス 96.4 g（1.36 モル）および塩化水素 1.2 g（0.03 モル）が含まれ、ピリジンはまったく含まれず、2-クロロピリジンも無視できる量であったが、2,6-ジクロロピリジンは 3.9 g（0.03 モル）含まれていることがわかった。また、受器 3 とアルカリ吸収槽 5 の間の配管に 2,6-ジクロロピリジンの付着・固化が見られた。

【0040】実施例 2

攪拌機、温度計、還流冷却器、塩素ガス吹き込み管およびガス排出管を備えた 2 リットルフラスコを用い、2,6-ジクロロピリジンを反応温度 200、液相下で塩素化して 2,3,5,6-テトラクロロピリジンとした。ガス排出管には 70% 硫酸 200 g の入った硫酸吸収槽を接続し、その硫酸吸収槽を通ったガスの排出管に 20% 水酸化ナトリウム水溶液 15000 g の入ったアルカリ吸収槽を接続した。前者のガス排出管と硫酸吸収槽の間の配管は 90 に保温した。

【0041】2,6-ジクロロピリジン 592.0 g（4.00 モル）、無水塩化鉄 12.6 g および沃素 0.6 g を反応容器（フラスコ）に仕込み、温度を 200 とした。この温度で 2,6-ジクロロピリジンは溶融し液化している。この溶液の温度を 200 に保ちながら、塩素 2387 g（33.6 モル）を 4 時間かけて通気した。

【0042】反応容器内には 2,3,5,6-テトラクロロピリジン 749.5 g（3.45 モル）が生成した。

【0043】この間、硫酸吸収液には、2,6-ジクロロピリジン 41.6 g（0.28 モル）、中間体の 2,3,6-トリクロロピリジン 26.8 g（0.15 モル）および 2,3,5,6-テトラクロロピリジン 23.3 g（0.11 モル）が捕捉された。

【0044】アルカリ吸収槽中の吸収液には塩素ガス 1857.1 g（26.2 モル）が吸収された。また、アルカリ吸収槽中の吸収液には有機化合物の含有は認められなかった。

【0045】

【発明の効果】本発明により、含窒素有機化合物を含有

する塩素ガスから含窒素有機化合物を除去して、純粋な塩素ガスを回収することができる。

【0046】特に、吹き抜け塩素ガスを精製回収し、これを反応にリサイクル使用あるいは他の塩素化反応に利用できることは、塩素ガスの廃棄処理が不要となるだけでなく、資源の有効利用の見地からも好ましいことである。

【0047】さらに、本発明によれば、塩素ガス中に不純物として含まれていた含窒素有機化合物は、吸収された硫酸中において安定に存在するので、回収が可能である。

【0048】従って、本発明の塩素ガスの精製方法を実施することの工業的な意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の塩素ガスの精製方法に用いる装置の1例を示す概略図である。

【符号の説明】

1光反応装置

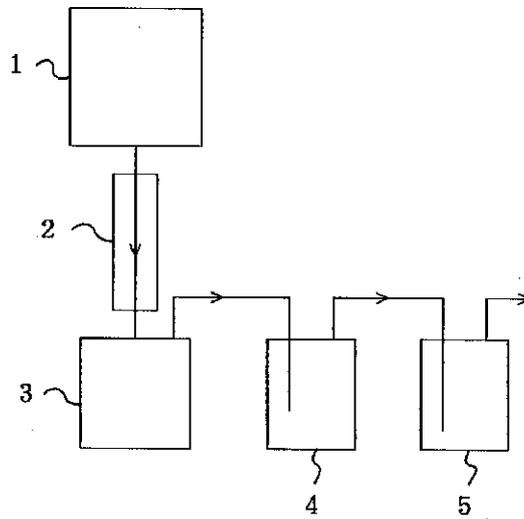
2冷却器

3受器

10 4硫酸吸収槽

5アルカリ吸収槽

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 畑 啓之

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住
友精化株式会社製造所別府工場内