

(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 - 199794

(43)公開日 平成 6 年(1994) 7 月19日

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

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4 - 360751	(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)12月28日	(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
		(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
		(74)代理人	弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 2 - クロロピリジンおよび 2 , 6 - ジクロロピリジンの製造方法

(57)【要約】

【構成】ピリジンと塩素を水を希釈剤として紫外線照射下に気相で反応させて 2 - クロロピリジンおよび 2 , 6 - ジクロロピリジンを製造する方法において、予め塩素と水を気化状態で混合して得られる希釈塩素を反応器に導入し、ピリジンを塩素化することを特徴とする 2 - クロロピリジンおよび 2 , 6 - ジクロロピリジンの製造方法。

【効果】本発明の製造方法によれば、水を希釈剤として用いるピリジンの光塩素化反応を、反応器が 1 0 0 リットル以上のような工業的規模で行っても、反応熱の除去を効率良く行うことができ、またピリジン、塩素、スチームの均一混合が可能であるため、副生成物が少なく、2 - クロロピリジンおよび 2 , 6 - ジクロロピリジンを工業的に有利に製造することが可能となった。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ピリジンと塩素を水を希釈剤として紫外線照射下に気相で反応させて 2 - クロロピリジンおよび 2, 6 - ジクロロピリジンを製造する方法において、予め塩素と水を気化状態で混合して得られる希釈塩素を反応器に導入し、ピリジンを塩素化することを特徴とする 2 - クロロピリジンおよび 2, 6 - ジクロロピリジンの製造方法。

【請求項 2】 塩素の希釈に用いる水の使用量が、気体状態の体積比で塩素に対して 1 ~ 30 倍である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 ピリジンの塩素化反応を 180 ~ 300 で行なう請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 ピリジンが予め水と気化状態で混合して希釈されたものである請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】 塩素の希釈、または塩素及びピリジンの希釈に用いる水の全使用量が、ピリジンに対して 10 ~ 30 モル倍である請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ピリジンの気相下での光塩素化による、2 - クロロピリジンおよび 2, 6 - ジクロロピリジンの製造方法に関する。2 - クロロピリジンおよび 2, 6 - ジクロロピリジンは医薬、農薬の重要な合成中間体として知られている。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】ピリジンを塩素化して 2 - クロロピリジンおよび 2, 6 - ジクロロピリジンを得る方法としては、350 ~ 420 の高温下でピリジンを塩素を用いて熱塩素化する方法、および約 160 ~ 190 の温度範囲で高圧水銀灯による光照射下に光塩素化する方法の 2 つの方法が知られている。

【0003】前者の熱塩素化法は高温下での反応であるため、生成した 2 - クロロピリジンおよび 2, 6 - ジクロロピリジンが原料のピリジンと縮合してタール化が起こり、目的とする生成物の収率が低下し、さらに反応液に多くの不純物が含まれるために反応液からの生成物の精製取得にも問題がある。また、生成物中の 1 種である 2, 6 - ジクロロピリジンは、示差熱分析によると発熱を伴った分解が 370 付近から始まり 380 では急激に分解が進むので、熱塩素化法は 2, 6 - ジクロロピリジンを選択的に得るためには決して好ましい方法とはいえない。

【0004】一方、後者の光塩素化法は一般的にはピリジン、塩素および希釈剤を気化させ、気相下に高圧水銀灯の光を照射することにより行なわれる。希釈剤としては従来よりハロゲン系溶媒を用いる場合と水を用いる場合の 2 つがある。ハロゲン系溶媒を反応の希釈剤として用いる場合には反応温度が熱塩素化法と比較して低温で

あり、一般に 160 ~ 190 であるために、先のタール化の問題も起こり難く、きれいな反応液を得ることができる。また、水を希釈剤として用いる場合には一般的な反応温度は 160 ~ 170 である。

【0005】しかし、ピリジンから 2 - クロロピリジンが生じるときの反応熱は約 30 Kcal/mol、ピリジンから 2, 6 - ジクロロピリジンが生じるときの反応熱は約 60 Kcal/mol と両反応ともに非常に大きな発熱反応である。そのためこの反応熱を除去し、反応温度を低く保つ目的で従来はモル比熱の大きな四塩化炭素等、それ自身は塩素化を受けない化合物を希釈剤として反応に用いていた。しかしながら近年のフロン・ハロン規制および発ガン性の問題により四塩化炭素の使用はきわめて困難になりつつある。四塩化炭素に替わる溶媒として種々のハロゲン化炭化水素の使用が提案されているが、いずれもフロン・ハロン規制および発ガン性の問題等をまぬがれることはできない。従って、近年希釈剤として水を用いる方法が検討され、種々の技術が提案されている。

【0006】水のモル比熱は、四塩化炭素の気体でのモル比熱に比べてはるかに小さいため、反応熱を除去するには四塩化炭素に比べてより多くのモル数の水としてスチームを反応の希釈剤として用いる必要がある。しかし、希釈剤の量が増えると顕熱による熱除去能力は大きくなるが、ピリジンと塩素がスチームにより希釈されるために反応それ自身が遅くなり得策ではない。また、一般的に反応をガス状態で行なう場合、反応器の器壁での熱伝達が悪く、反応熱の除去が困難という問題があり、従来の光塩素化反応では、実験室的な条件をそのまま適用して、反応のスケールを大きくできないという欠点がある。このことはスチームを希釈剤とする場合ばかりではなくて、四塩化炭素を希釈剤とする場合も同じことである。すなわち、反応器を大きくすると単位体積当たりの伝熱面積が小さくなり、反応器壁から除去される全熱量が小さくなるのが問題となる。

【0007】そのようなことから水を希釈剤として用いる方法としては、特公昭 55 - 4742 号公報、特公昭 52 - 3935 号公報、特開平 1 - 207270 号公報、特開平 1 - 308256 号公報等が提案されているが、それらの方法に示された実施例においては反応器の大きさは、1 ~ 5 リットルであり、実験室的規模、あるいは中間実験的規模の域を出ない。このスケールでは反応器の単位体積当たりの伝熱面積は反応熱の除去に十分であり、外部より冷却することにより上記のように、一般的に 160 ~ 170 で光塩素化反応が行なわれている。

【0008】しかしながら、実験室的な製法とは異なって、工業的な規模で 2 - クロロピリジンおよび 2, 6 - ジクロロピリジンを製造するには、反応器の大きさは少なくとも 100 リットル以上、通常 300 リットル以上

を必要とする。このスケールでの反応熱の除去は、反応器の単位体積に対する伝熱面積が急激に小さくなるため、非常に困難となる。さらに、ピリジン、塩素、希釈剤の3種を均一に気体混合するというのも反応工学的に重要な問題となる。というのは塩素が局部的に高濃度で存在すると、その部分での反応温度が上昇し、反応器内に不均一な高温部分が生じる。また生成した2,6-ジクロロピリジンが高濃度の塩素の作用により、さらに高次の塩素化を受けて、トリクロロピリジン、テトラクロロピリジン等の副生成物の量が増加するおそれもある。

【0009】これらの問題を解決するには小さな反応器を幾つも用いて工業的な生産を行なう方法が考えられるが、反応器の数が増えることに伴う計装、配管の煩雑さ等を考えると現実的ではない。また、反応熱の除熱及び塩素の希釈のため、スチームの量を増やす方法も考えられるが、過度の希釈により塩素、ピリジンの濃度が小さくなる結果、単位時間当たりの生産量が小さくなる。さらに、2-クロロピリジンおよび2,6-ジクロロピリジンの単離精製が困難になるばかりでなく、排水量も増えるので公害対策上も好ましくない。また、不均一な塩素濃度に起因する局部的な高温部分の発生を見込んで反応自体の温度を予め低く保持する方法も考えられるが、生産効率が低下するという欠点があり、工業的に有利な方法とはいえない。従って、本発明の目的は、水を希釈剤として用いるピリジンの光塩素化反応による2-クロロピリジンおよび2,6-ジクロロピリジンの製造方法において、工業的規模においても反応熱の除去を効率良く行うことができ、ピリジン、塩素、スチームの均一混合が可能で、副生成物の少ない工業的に有利な製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】これらの問題点は、従来技術に示された1~5リットル規模の反応器では特に顕著に現れず、反応熱の除去あるいはピリジン、塩素、スチームの均一混合といった点については特に注意しなくとも、光塩素化反応を行なうことができた。すなわち、従来技術においては、ピリジン、塩素、水を気化後に別々の導入管により反応器に導入する、あるいは予め混合してから同一の導入管より反応器に導入する、またはピリジンと水のみは混合後気化させて反応器に導入し、塩素は別の導入管より導入する等の手段がとられていた。しかし、前記したような塩素の局部的な高濃度化を防ぐという配慮はなされず、また配慮するまでもなく均一な混合が行なわれていた。そこで、本発明者等は、前記従来技術を工業的規模で実施するために鋭意検討した結果、反応に用いる塩素を予めスチームで希釈して反応器に導入し、ピリジンの塩素化を行なえば、前記問題点が排除され、工業的に有利にピリジンの光塩素化反応を行なうことができることを見出し本発明に到達した。

【0011】すなわち、本発明の要旨は、ピリジンと塩素を水を希釈剤として紫外線照射下に気相で反応させて2-クロロピリジンおよび2,6-ジクロロピリジンを製造する方法において、予め塩素と水を気化状態で混合して得られる希釈塩素を反応器に導入し、ピリジンを塩素化することを特徴とする2-クロロピリジンおよび2,6-ジクロロピリジンの製造方法に関する。

【0012】本発明の方法によると、予め塩素と水を気化状態で混合して得られる希釈塩素が反応器に導入され、次いでピリジンが希釈塩素と反応器内で比較的均一に混合する。従って、反応も反応器全体で均一に起こる。その結果、反応器内の温度の偏りが少なくなるため、予め局部反応による高温部分の発生を見込んで反応温度を低く設定する必要もなくなる。従って、反応温度を従来よりも高く設定することが可能となるが、この場合、トリクロロピリジン、テトラクロロピリジン等の高次塩素化合物の副生が考えられるところである。しかし、本発明の方法では、希釈塩素を用いる結果、選択的に塩素化反応が進み、2-クロロピリジン、2,6-ジクロロピリジンが収率よく得られ、高次塩素化合物の生成は制御される。

【0013】本発明の方法は通常、反応温度180~300で行なわれる。反応温度が180より低いと生産効率が低下して好ましくなく、また300を越えると副生物の生成が問題となる。この反応温度は前記の従来技術に記載の実施例が何れも160~170であることを考慮するとかなりの高温であることが明らかである。また、反応温度を高く設定できることの効果としては、反応器内の反応ガスの持つ顕熱を利用して、外部冷媒との温度差を大きく取り単位時間に多くの熱量を除去できることである。さらに意外にも、反応温度が上昇するに伴って反応器壁を通して外部冷媒に移動する熱量が増加することを見出した。これは反応温度が上昇するに従って熱伝導の容易さの尺度を示す総括伝熱係数(U)の値が大きくなることを意味し、これは予期せざる発見である。

【0014】例えば、後述の実施例において用いた520リットルの反応器においては、見かけの総括伝熱係数(kcal/m²/hr/deg)は170では12.4であるが、200では19.5、230では30.1、そして260では42.0と幾何級数的に大きくなった。この総括伝熱係数は反応器内を流れるガスの流速を変化させても変わらないことから、反応温度によって一義的に決まってくる数値である。従って反応温度が高くなるほど反応器壁よりの熱除去が容易になることがわかる。このことにより高い反応温度での光塩素化反応が可能となるため、生産効率の向上が期待できる。このような反応温度を保持するためには、冷媒の温度についても注意をする必要がある。本発明において、冷媒としてはスチーム、高温水、冷却用オイル等、特に

限定されないが、その温度を 1 0 0 以上に保持して反応を行えば良好な結果が得られる。

【 0 0 1 5 】塩素の希釈に用いる水の使用量は、気化状態で体積に換算して塩素の 1 ~ 3 0 倍の範囲で任意に用いることができる。即ち、スチーム量が塩素に対して 1 倍より小さい時は塩素ガスの希釈効果が現れず、また 3 0 倍より大きい場合は生産効率が低下し、後処理が繁雑となるため好ましくない。なお、スチームは、塩素のみならずピリジンの希釈にも用いることができる。即ち、反応条件によっては塩素のみならず、ピリジンが予め水と気化状態で混合して希釈されたもの（希釈ピリジン）を使用する方法により良い結果が得られることがある。このような塩素の希釈、または塩素及びピリジンの希釈に用いる水の全使用量は、容積効率の点からピリジンに対して 1 0 ~ 3 0 モル倍が適当である。

【 0 0 1 6 】反応器への試剤の導入管はピリジン導入管（ピリジンまたは希釈ピリジン）と塩素導入管（希釈塩素）の 2 種類となる。各導入管は各々 1 本であっても良いが、各々複数個にすると反応をより均一に行なわせることができる。ガスの吹き込みにあたっては反応器の器壁に平行、円周方向に吹き出すようにすると反応器内で均一な混合が起こり反応が円滑に進む。

【 0 0 1 7 】反応後の反応ガスは反応器の下部より抜き出され、冷却を受けて凝縮後、生成物の単離・精製工程へと供される。得られた 2 - クロロピリジン、2 , 6 - ジクロロピリジンの単離・精製は、特開平 3 - 5 8 9 7 1 号公報に記載の方法により容易に行うことができる。

【 0 0 1 8 】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例および比較例等によりなら限定されるものではない。

実施例 1

5 2 0 リットルのグラスライニングした反応器に高圧水銀灯を取り付け反応温度 1 9 4 でピリジンの光塩素化反応を行なった。ピリジン吹き込み管、塩素吹き込み管各 2 本を反応器壁に交互に対称の位置になるように取り付け、各導入ガスの吹き込み方向を同一に円周水平方向とした。ピリジン：塩素：水 = 1 : 1 . 5 8 : 1 8 . 9 のモル比で反応を行い、ピリジンは 1 6 . 0 k g / h r の割合でピリジン吹き込み管から導入した。一方、2 . 7 k g / h r の塩素に 6 8 . 9 k g / h r の水を気化させて混合、希釈し、塩素吹き込み管から導入した。上記の条件で反応ガス滞留時間を 1 9 . 2 秒として反応を行なったところ、2 - クロロピリジンが反応器容積 1 リットル当たり 1 時間 1 9 . 4 g (以下 g / リットル / h r で示す。)、2 , 6 - ジクロロピリジンが 2 7 . 9 g / リットル / h r で生成した。2 - クロロピリジンは 1 0 . 1 k g / h r (対ピリジン収率 4 3 . 9 %、以下同様に示す。)、2 , 6 - ジクロロピリジンは 1 4 . 5 k g / h r (収率 4 8 . 3 %) 得られた。ピリジンの

塩素化率は 9 2 . 5 % でトリクロロピリジンの副生率は 0 . 3 % であった。

【 0 0 1 9 】実施例 2

ピリジン：塩素：水 = 1 : 1 . 3 9 : 1 6 . 2 のモル比とし、反応温度を 2 0 0 とした以外は、実施例 1 と同様にして光塩素化反応を行なった。2 7 . 4 k g / h r の塩素に 2 7 . 8 k g / h r の水を気化させて混合、希釈し、塩素吹き込み管から導入した。また塩素の希釈に用いた以外の水 5 3 . 1 k g / h r を上記と同様に気化させて 2 1 . 9 k g / h r のピリジンと混合してピリジンの吹き込み管より反応器に導入した。上記の条件で反応ガス滞留時間を 1 6 . 2 秒として反応を行なったところ、2 - クロロピリジンが 3 4 . 4 g / リットル / h r、2 , 6 - ジクロロピリジンが 2 5 . 8 g / リットル / h r で生成した。2 - クロロピリジンは 1 7 . 9 k g / h r (収率 5 6 . 8 %)、2 , 6 - ジクロロピリジンは 1 3 . 4 k g / h r (収率 3 2 . 7 %) 得られた。ピリジンの塩素化率は 8 9 . 7 % でトリクロロピリジンの副生率は 0 . 2 % であった。

【 0 0 2 0 】実施例 3

ピリジン：塩素：水 = 1 : 0 . 7 3 : 1 3 . 8 のモル比とし、反応温度を 1 8 4 とした以外は、実施例 1 と同様にして光塩素化反応を行なった。1 9 . 9 k g / h r の塩素に 9 5 . 5 k g / h r の水を気化させて混合、希釈し、塩素吹き込み管から導入した。ピリジンは 3 0 . 4 k g / h r をピリジン吹き込み管より反応器に導入した。上記の条件で反応ガス滞留時間を 1 4 . 0 秒として反応を行なったところ、2 - クロロピリジンが 4 5 . 0 g / リットル / h r、2 , 6 - ジクロロピリジンが 7 . 4 g / リットル / h r で生成した。2 - クロロピリジンは 2 3 . 4 k g / h r (収率 5 3 . 6 %)、2 , 6 - ジクロロピリジンは 3 . 9 k g / h r (収率 6 . 8 %) 得られた。ピリジンの塩素化率は 6 0 . 4 % でトリクロロピリジンの副生は認められなかった。

【 0 0 2 1 】実施例 4

内容積 1 0 0 0 リットルの反応器を用いた。ピリジンおよび塩素吹き込み管を各 3 本備えた反応器を用いて光塩素化反応を行なった。反応温度を 2 3 0 とした以外は実施例 2 と同様にして反応を行なった。上記の条件で反応ガス滞留時間 1 1 . 5 秒として反応を行なったところ、2 - クロロピリジンが 4 6 . 1 g / リットル / h r、2 , 6 - ジクロロピリジンが 3 5 . 8 g / リットル / h r で生成した。2 - クロロピリジンは 4 6 . 1 k g / h r (収率 5 6 . 3 %)、2 , 6 - ジクロロピリジンは 3 5 . 8 k g / h r (収率 3 3 . 5 %) 得られた。ピリジンの塩素化率は 9 0 . 0 % で、トリクロロピリジンの副生率は 0 . 2 % であった。

【 0 0 2 2 】比較例 1

実施例 1 において塩素を希釈せずに塩素吹き込み管より反応器に導入し、気化した水は全量をピリジンに混合し

てピリジン吹き込み管より反応器に導入した。ピリジン：塩素：水のモル比は実施例 1 と同様にしたが、ピリジンは 8.3 kg/hr で仕込んだ。反応温度 170、反応ガス滞留時間を 43.0 秒として光塩素化反応を行なったところ、2-クロロピリジンが 10.5 g/リットル/hr、2,6-ジクロロピリジンが 11.2 g/リットル/hr で生成した。2-クロロピリジンは 5.5 kg/hr (収率 46.0%)、2,6-ジクロロピリジンは 5.8 kg/hr (収率 37.5%) 得られた。ピリジンの塩素化率は 85.1% でトリクロロピリジンの副生率は 1.6% であった。

【0023】比較例 2

比較例 1 においてピリジン：塩素：水 = 1 : 0.70 : 14.4 のモル比とし、反応ガス滞留時間を 23.0 秒とした以外は同一の条件で光塩素化反応を行なった。そ

の結果、2-クロロピリジンが 19.5 g/リットル/hr、2,6-ジクロロピリジンが 8.4 g/リットル/hr で生成した。2-クロロピリジンは 10.1 kg/hr (収率 39.5%)、2,6-ジクロロピリジンは 4.3 kg/hr (収率 13.0%) 得られた。ピリジンの塩素化率は 52.9% でトリクロロピリジンの副生率は 0.4% であった。

【0024】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、水を希釈剤として用いるピリジンの光塩素化反応を、反応器が 100 リットル以上のような工業的規模で行っても、反応熱の除去を効率良く行うことができ、またピリジン、塩素、スチームの均一混合が可能であるため、副生成物が少なく、2-クロロピリジンおよび 2,6-ジクロロピリジンを工業的に有利に製造することが可能となった。

フロントページの続き

(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