

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—99545

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 47/14  
45/63

識別記号

庁内整理番号  
7824—4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ クロロアセトアルデヒドの製造法

加古川市新神野8丁目11—7

⑮ 特 願 昭55—176177

⑯ 発 明 者 加藤邦興

明石市魚住町西岡714—1

⑰ 出 願 昭55(1980)12月12日

⑯ 発 明 者 木村成夫

⑱ 発 明 者 畑啓之

姫路市飾磨区今在家1044

加古川市上荘町国包189—1

⑰ 出 願 人 製鉄化学工業株式会社

⑲ 発 明 者 河村昌男

兵庫県加古郡播磨町宮西346番  
地の1

明石市東朝霧丘18—10

⑳ 発 明 者 西忠昭

明 細 書

1. 発明の名称 クロロアセトアルデヒドの製造法

の範囲(1)記載の方法。

2. 特許請求の範囲

(1) アセトアルデヒドまたはパラアセトアルデヒドを塩素と反応させてクロロアセトアルデヒドを製造するに際し、副生する塩化水素をアルカリで中和することを特徴とするクロロアセトアルデヒドの製造法。

(7) アルカリを塩化水素に対して0.7～1.2倍当量添加して中和する特許請求の範囲(1)記載の方法。

(2) アルカリがアルカリ金属化合物である特許請求の範囲(1)記載の方法。

(8) 添加した塩素のモル数を越えない当量数のアルカリを連続して添加する特許請求の範囲(1)記載の方法。

(3) アルカリ金属化合物が水酸化ナトリウムである特許請求の範囲(2)記載の方法。

(9) 添加した塩素のモル数を越えない当量数のアルカリを分割して添加する特許請求の範囲(1)記載の方法。

(4) アルカリがアルカリ土類金属化合物である特許請求の範囲(1)記載の方法。

(10) アルカリで中和した後蒸留して高濃度の製品を得る特許請求の範囲(1)記載の方法。

(5) アルカリ土類金属化合物が水酸化カルシウムである特許請求の範囲(4)記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアセトアルデヒドまたはパラアセトアルデヒドを塩素化してクロロアセトアルデヒドを製造する方法の改良に関するものである。

(6) アセトアルデヒドまたはパラアセトアルデヒドと塩素との反応を水溶液中で行なう特許請求

クロロアセトアルデヒドは有機工業薬品あるいは医薬品の原料として用いられる有用な物質である。

従来クロロアセトアルデヒドを製造する方法としては、アセトアルデヒドまたはパラアセトアルデヒドを塩素化する方法が知られている。〔特公昭24-1982, Ann. 611, 121 ~ 131(1958)〕ところがこれらの方法で生成したクロロアセトアルデヒドを含む反応液は常温で放置したりすると生成したクロロアセトアルデヒドが変質して収率が低下してしまう。

このような現象について本発明者らはその原因について種々検討を加えた結果、次の表1の知見を得た。試験 NO. 1 ~ NO. 4 は 40℃において7時間クロロアセトアルデヒドと他の物質を共存させ、その影響を調べたものである。

表 1

試験 No.	クロロアセトアルデヒド (g)	水 (g)	塩化水素 (g)	食塩 (g)	クロロアセトアルデヒド残存率 (%)
1	10.0	19.7	4.7	0	62
2	10.0	21.1	3.3	0	83
3	10.0	24.4	0	0	100
4	10.0	16.9	0	7.5	100

これらアルカリ化合物の中では取扱いおよび経済性を考慮すると水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムの使用が望ましい。

アルカリの添加量としては、塩化水素に対して0.7 ~ 1.2倍モル、好ましくは0.85 ~ 1.0倍モル用いる。この添加量以下の量ではクロロアセトアルデヒドの収率低下をきたし、これ以上多く添加しても不経済である。

アセトアルデヒドまたはパラアセトアルデヒドを塩素とを反応させる場合、溶媒中、好ましくは水溶媒中で塩素化反応を行うこともできる。

アルカリを添加する方法としては、連続あるいは分割のいずれの方法でもよく、たとえば、塩素化反応終了後に添加する方法、あるいは塩素化反応時に導入された塩素のモル数を越えない当量数のアルカリを連続あるいは分割して添加する方法で中和することができる。

本発明ではアセトアルデヒドまたはパラアセトアルデヒドと塩素とを反応させてクロロアセトアル

デヒドに与える影響については塩化水素の存在がクロロアセトアルデヒドに影響を与え、その残存率を低下させることがわかり本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、 $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{CHO} + \text{HCl}$  の式に示すように、アセトアルデヒドまたはパラアセトアルデヒドを塩素と反応させてクロロアセトアルデヒドを製造するに際し、副生する塩化水素をアルカリで中和することを特徴とするクロロアセトアルデヒドの製法である。

本発明で使用するアルカリとは、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物から選ばれた少なくとも1種であり、それらの具体例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム等である。

ルデヒドを生成させ、副生する塩化水素を速やかに除去するためにアルカリを添加して塩化水素を中和してアルカリの塩化物とすることによりクロロアセトアルデヒドの変質による収率低下を防止することができる。

中和により生成した塩化物は汙別により分離し、汙液を蒸留することにより高収率で高濃度のクロロアセトアルデヒド水溶液が得られる。

以下実施例により、本発明を詳細に説明する。

#### 実施例 1

アセトアルデヒド 4.4 g (1.0 モル)、水 120 g および規定の塩酸 1.5 g を 500 ml 容積の四つ口フラスコに仕込み、10℃に冷却して攪拌下に塩素 7.1 g (1.0 モル) を 1.5 時間に亘って導入した。

得られた反応液 236 g の中に、クロロアセトアルデヒド 69.1 g (0.88 モル)、塩化水素 35.4 g (0.970 モル) およびアセトアルデヒド 4.0 g (0.09 モル) が含まれていた。

表 3

実施例	中和剤	クロロアセトアルデヒド 残存率(%)
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99
3	NaHCO <sub>3</sub>	96
4	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	97
5	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	98
6	MgCO <sub>3</sub>	95
7	CaCO <sub>3</sub>	96
8	NaOH	100
9	Ca(OH) <sub>2</sub>	99
10	KHCO <sub>3</sub>	96

この反応液をそのまま使用した試料をAとする。

試料Aに含まれる塩化水素と当量の水酸化ナトリウムで中和した液を試料Bとする。試料AおよびBを使用して加熱実験した結果を表2にこの結果から試料BはAにくらべて熱安定性が良いのわかる。

表 2

試料	加熱条件		クロロアセトアルデヒド 残存率(%)
	温度(°C)	時間(h)	
A	常温	480	60
A	60	10	70
B	常温	480	100
B	60	10	100

## 実施例2~10

実施例1と同様にして得た反応液を反応液中に含まれる塩化水素と当量の中和剤で中和した液を60°Cで10時間加熱処理した結果を表3に示す。

モル)を徐々に滴下し生成した食塩を分別した。

母液中のクロロアセトアルデヒドは342g(4.35モル)であつた。この母液を単蒸留(浴温60°C, 150mmHg)して、食塩および水を除くか減少させた後、30mmφ×900mmヒーター付蒸留カラム(4φ×6φ×6mmの磁性ラシヒリング充填)を使用して、還流比5で150mmHgの減圧下に蒸留してbp54~56°Cの留分364gおよびbp

6~58°Cの留分114gを得た。  
前者は75%クロロアセトアルデヒド水溶液であり、後者は45%クロロアセトアルデヒド水溶液であつた。

クロロアセトアルデヒドの純分換算収率はアセトアルデヒドに対して82.6%であつた。

## 比較例1

33%NaOH水溶液を添加しなかつたことおよび反応生成液を16時間放置したこと以外は実施例11と同様の操作によりアセトアルデヒドを塩素化して330g(4.20モル)のクロロアセトアルデ

## 実施例11

アセトアルデヒド220g(5.0モル)、水600gおよび1規定の塩酸7.5gを2ℓ容積の四つ口フラスコに仕込み、実施例1と同様に操作して塩素355g(5.0モル)を7時間に亘つて導入して反応液1180gを得た。

この反応液に33%NaOH水溶液585g(4.8

モル)を含む溶液を得、これを蒸留してbp54~56°Cの留分272gおよびbp56~58°Cの留分71gを得た。

この反応におけるクロロアセトアルデヒドの純分換算収率はアセトアルデヒドに対して60.2%であつた。

## 実施例12

実施例11と同様にして得られた母液を実施例11と同じ蒸留カラムを使用して還流比2で150mmHgの減圧下bp54~60°Cの留分615gを取り、この留分をさらに、同じ蒸留カラムを使用して150mmHgの減圧下還流比5でbp54~56°Cの留分405gを得た。

得られた留分は75%クロロアセトアルデヒド水溶液であり、クロロアセトアルデヒドの純分換算収率はアセトアルデヒドに対して77.4%であつた。

## 比較例2

実施例12において33%NaOH水溶液を使用

特開昭57- 99545 (4)

しなかつたことおよび塩素化により生成した反応液を16時間放置したことを除いて実施例12を同じ操作をしてbp54～56℃の留分260gを得た。この留分は7.5%クロロアセトアルデヒド水溶液であり、クロロアセトアルデヒドの純分換算収率はアセトアルデヒドに対して50%であつた。

実施例13

33% NaOH 水溶液 585g (4.83 モル) を塩素導入開始後1時間経過した後7時間に亘つて滴下した以外は、実施例11と同様に操作してbp54～56℃の留分370g (75%クロロアセトアルデヒド水溶液) およびbp56～58℃の留分120g (45%クロロアセトアルデヒド水溶液) を得た。

クロロアセトアルデヒドの純分換算収率はアセトアルデヒドに対して84.5%であつた。

実施例14

原料にパラアセトアルデヒド220g (アセトア

ルデヒド換算5.0モル)を使用した以外は実施例11と同様に操作してbp54～56℃の留分364gおよびbp56～58℃の留分114gを得た。

前者は7.5%クロロアセトアルデヒド水溶液であつた。後者は45%クロロアセトアルデヒド水溶液であつた。

クロロアセトアルデヒドの純分換算収率はパラアセトアルデヒドに対して82.6%であつた。

出願人 製鉄化学工業株式会社

代表者 松本 盛