

# プロパンの塩素化

石 田 権 一  
 浜 本 与 喜 雄  
 小 原 百 門

## 1. 研究目的

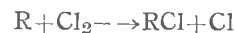
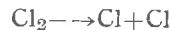
近時石油系統の炭化水素を原料とする化学工業が盛んになりつつあるが、当室に於いても塩素利用の見地よりこれ等炭化水素の中所謂 L. P. G. に属するプロパンに塩素を作用させ多塩化製造を目的とする塩素化反応の研究を始めた。

## 2. 塩素化反応の概要

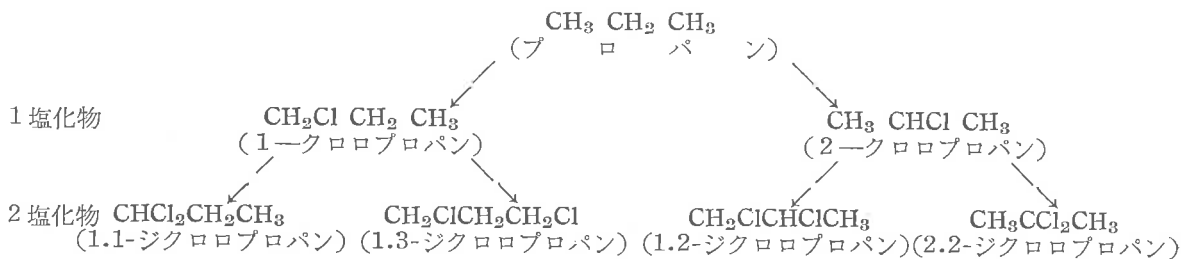
脂肪族飽和炭化水素に対する塩素化反応は置換反応で連鎖的に進行するもので、塩素化の難易はプロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)の如く炭素数の少ないもの程難しいと言われて

いる。

反応機構は次式の如く塩素分子が解離して塩素原子となり、これが炭化水素と反応して塩化水素及び遊離ラジカルをつくる。この遊離ラジカルは他の塩素分子と反応して1塩化物及び塩素原子となり、更に連鎖的に進んで多塩化物を作る。



プロパンの場合の塩化物生成経路を辿ると、



以下	3塩化物	5種
	4塩化物	6種
	5塩化物	5種
	6塩化物	4種
	7塩化物	2種
	8塩化物	1種

と塩素化の程度に従って異性体が増し、4塩化物を頂点として再び減少する。これ等塩化物相互及び異性体相互の生成割合については一種の法則的なものがある事を Hass は述べている。即ち1塩化物に対する多塩化物の生成割合は反応条件が一定ならば mol 比(塩素/炭化水素)に比例する。又異性体の生成割合に於いては1級及び2級水素の反応率は300°C以下の気相塩素化では1.00 : 3.25 の比率であり、300°C以上では1 : 1に近づくと述べている。又生成塩化物の B. P., M. P., Sp. gr. は塩素化の進むに従って上昇する。通常塩素化は塩素活性化の手段により次の如く大別され、夫々特徴を持っている。

a. 熱的塩素化 大体400°C前後に加熱反応せしめ、通常気相反応である。

b. 光化学的塩素化 3,000~5,000Åの光線により常温近くで行うもので、液相、気相共に用いられる。

両者の特徴を挙げれば、

### a. 熱的方法

- 1) O<sub>2</sub> 等の不純物により反応が抑制されない。
- 2) 分解生成物が出来る。
- 3) 設備費、運転経費が安い。

### b. 光化学的方法

- 1) O<sub>2</sub> 等に抑制される。(原料精製を要す)
- 2) 分解がない。
- 3) 経費が高い。(電力費)

等である。但し多塩素化物製造には液相光化学的方法が効果的だと言われているが、工業的には熱的方法が有利だとされている。当室では先ず基礎的な熱的塩素化の研究から着手した。尙この種の塩素化に関しては米国 E. T. McBee, H. B. Hass 両氏による多数の報文がある。

## 3. 熱的塩素化反応の問題点

熱的塩素化反応の問題点は一に発熱反応に伴う高

熱によるプロパンの爆発、分解の現象を防ぎつつ必要な反応速度を維持することである。熱による塩素活性化を行わしめるには通常 250~300°C 以上の温度を要し、且つこの反応は発熱 (約25 kcal/mol Cl<sub>2</sub>) を伴う連鎖反応故厳重な温度調節を要するわけである。従って反応をスムーズに進行させるには次の諸点の検討を行い、最適条件を究明しなければならない。

1) 反応ガスの効果的混合と塩素低濃度維持

塩素吹込みに多数のジェット型ノズルを用いて少量ずつ段階的に且つ高速 (焔の伝播速度以上) で吹込み混合を良くすると同時に塩素の瞬間的高濃度をさげる。

これに関しては次の諸点の検討が必要となる。ジェット型ノズルの形状、数、間隔、反応ガス空間速度 (従って通過時間) 反応チューブ内温度 尚ノズルの数は反応ガスの mol 比、間隔は通過時間につながるわけである。

2) 雰囲気温度の調節

塩素活性化の手段である。

3) 稀釈剤の使用

CCl<sub>4</sub>, プロパン 塩化物, HCl, N<sub>2</sub>, 水蒸気等が用いられる。

4) 触媒の使用

各種金属塩化物等。

以上列記した問題点について順次究明することとし、先ず最初に稀釈剤、触媒を用いない単純な熱塩素化から実験を始めることとする。この実験に於いては先ず初めにノズル1個を用いてノズル形状の選択、ノズル間隔の推定、mol 比、雰囲気温度、空間速度等の基礎的条件の実験を行い、これに基づいて順次ノズルの個数を増して塩素 mol 比を増してゆくこととする。

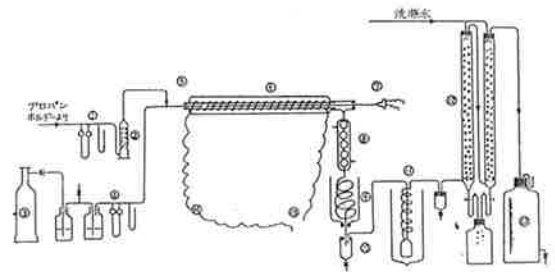
4. 実験要領

1) 原料ガス

- a. プロパン 最初N製油所のプロパンを用いた。このものの組成は C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 約 70%, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 約 20~30%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 10%以下、不飽和不含であるが、後M製油所の高純度プロパン入荷のため、これに切り換えた。このものの組成、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 93%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 7% 尚ガスは一応ホルダーに捕集し、その都度分析使用した。
- b. 塩素 当社液体塩素を用う。

2) 実験装置及び実験方法

- a. 装置は Fig. 1 の通り。

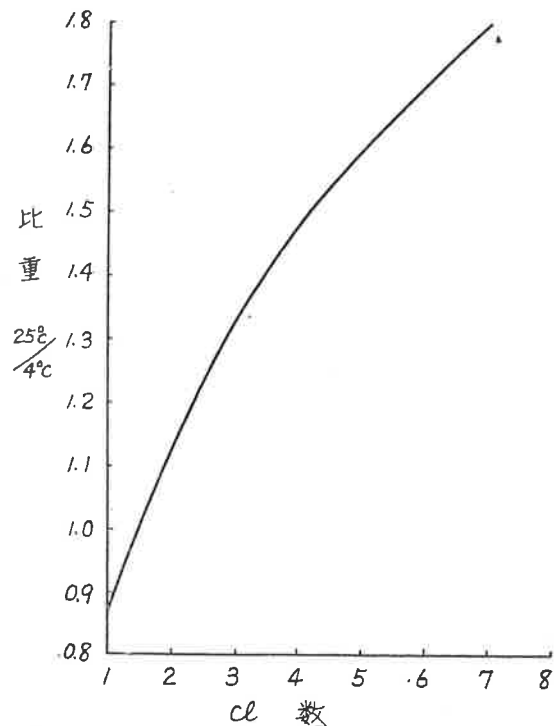


①プロパン流量計 ②CaCl<sub>2</sub> 乾燥管 ③塩素ボンベ ④塩素流量計⑤ 吹込みノズル ⑥反応チューブ (電熱保温) ⑦熱電対 ⑧クーラー (水) ⑨クーラー (氷水) ⑩受器 ⑪ジュア-瓶 (ドライアイス) ⑫HCl吸収塔 ⑬ガス捕集瓶 ⑭アンメーター ⑮スライダック

第一図 塩素化反応装置

b. 実験方法

先ず反応チューブ雰囲気温度を上げる。簡単に bath が設備出来ないので電熱で代用したが、この場合予めチューブ内温度と電流量の関係を測定しておいて反応時その温度に相当する電流を一定にして雰囲気温度条件を維持する。次に所要のプロパンを流し、その後望む所の mol 比の塩素を流して反応せしめる。反応時内部温度は熱電対で読む。反応生成物は先ず水及び氷水クーラーで比較的高沸点分を凝縮せしめて受器に採る。次に比較的低沸点分及び未反応塩素、プロパン等をジュア-瓶に捕集し、HCl 及び若干の分解ガスは HCl 吸収塔と捕集瓶に夫々捕集する。ジュア瓶に捕



第2図 プロパン塩化物の Cl 数と比重の関係

集したものの、分離はアルコールを媒体としたドライアイス冷却による精溜管を附して精溜し、プロパン塩化物と未反応プロパン、塩素を分離し塩素は NaOH 水溶液に吸収せしめ、プロパンは別に捕集する。

### c. 反応生成物の処理及び分析

分離したプロパンの塩化物は  $\text{NaHCO}_3$  水溶液で洗滌し、 $\text{HCl}$  及び  $\text{Cl}_2$  を除去し、比重測定及び蒸溜試験によりその組成を推定する。又捕集ガスの分析はヘンペル装置による吸収及び燃焼分析法により行った。 $\text{HCl}$  及び  $\text{Cl}_2$  の分析も行い、 $\text{HCl}$  は分解程度を目安とした。

Fig. 2 はプロパン塩化物の Cl 数と比重の関係を示す。

但し同一 Cl 数でも多くの異性体がある故概略の数値である。

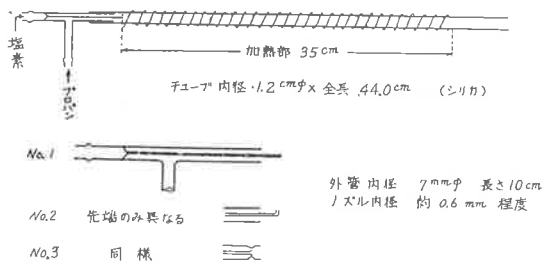
## 5. 実験及び考察

### 1) ノズル 1 個使用の場合の基礎実験

反応チューブを Fig. 3 に示す。

#### a) 塩素吹込みノズルの比較試験

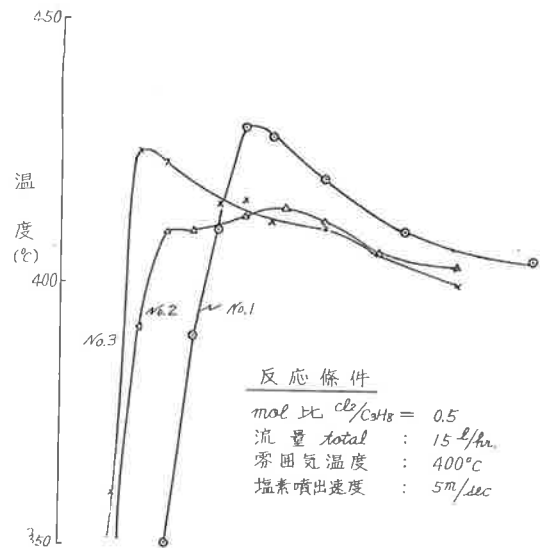
効果的に反応ガスの混合を行わせる目的で Fig. 3 に図示した 3 種のノズルを用いて定性的に比較して見た。比較の目安としては、プロパンの一定流量に対し塩素流量を徐々に増して行き、遂に分解を起して遊離炭素の黒煙を生ずるに至った場合の mol 比  $\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  を比較すると同時に温度分布を測定して参考とした。温度分布を Fig. 4 に示す。結果は No. 1 ノズルが最も混合が良好と認められた。3 種のノズルの上記 mol 比はそれぞれ No. 1 2.4 No. 2 0.8 No. 3 1.0 であり、温度分布より見ても No. 1 がその山が最も高い。



第3図 ノズル 1 個使用の場合の反応チューブ及び各種ノズル

尚、次図の分布の前後の隔りは反応の遅速を示すものでなく、ノズルの位置の前後した関係による。No. 2 の分布はチューブ内壁に塩素が直角に吹き当たる故分布は若干前が出る傾向にある。

No. 2 はこの様に壁に直に当たる事により、又 No. 3 は両反応ガスの相対速度が比較的小なる故混合



第4図 ノズル比較試験の温度分布

が良くないものと推定する。

以上の実験結果より今後の実験に於いては No. 1 の型を用いる事とする。

尚塩素流速は出来るだけ早いことが望ましいが、ノズル口径に限度があり且つ塩素ガスに相当の圧力をかけなくてはならないので一応 5m/sec で行った。

#### b) 反応チューブ Capacity の検討

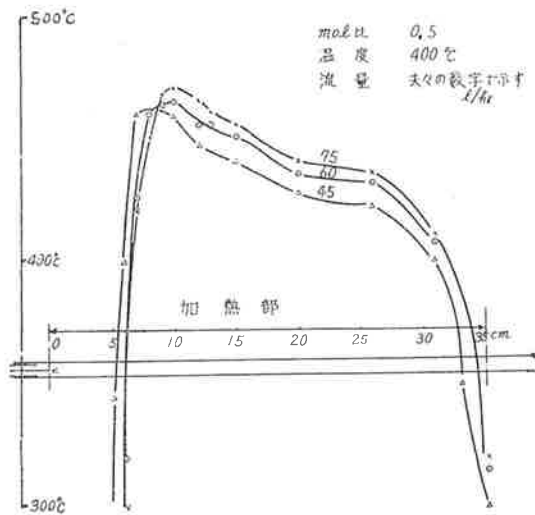
一応ノズル一個を用いた場合、mol 比  $\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 0.5$  雰囲気温度約 400°C を大体の標準と推定して、未反応塩素が出なくなる限界の流量を測定して見た。これは後にノズル数を増す場合の基礎資料となるものである。

未反応塩素は KI 澱粉紙で定性的に行ったが、結果は 75 l/hr. で顕著な未反応塩素を認め、60 l/hr. では trace 程度、45 l/hr. では認められなかった。依ってこの場合に於ては一応 60 l/hr. がこの反応チューブの Capacity と見る。それぞれの温度分布を Fig. 5 に示す。

この場合のチューブ内通過時間を計算してみると、温度 300°C 以上を採った場合の有効チューブ長さ 30 cm 反応ガス温度平均 430°C より、39 cm/sec (線速度) 通過時間 0.77 sec となる。

尚この時間は E. T. McBee 辺りの文献所載の数値と比較して見ると比較的長い様である。

この一因として塩素吹込み速度の相違が考えられる。McBee 等は塩素圧力 3~5 kg/cm<sup>2</sup> で吹込速度 20~50 m/sec 程度の実験を行っている。本実験ではせいぜい 20 m/sec 程度である。従って上記通過時間もこの点より反応速度の小なる事に起因するものと考えられる。



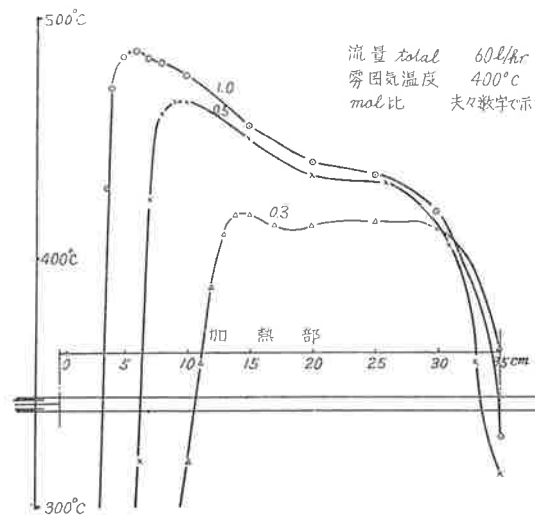
第5図 反応チューブ Capacity 検討、温度分布  
c) 反応諸条件の検討

反応条件としては mol 比, 雰囲気温度, 流量 (通過時間) の三つが考えられる。Exp. No. 3~No. 10迄の実験はこれ等の関係を実験検討したものである。mol 比は0.3~1.0雰囲気温度は 300~400°C, これに伴うチューブ内温度はmaxで400~485°C を示している。

流量は totalで 15~60l/hr. で行った。これ等一連の実験に於けるノズルからの塩素噴出速度は 5~30m/sec. 尚 塩素化反応の程度は生成塩化物の比重測定により推定出来, 又分解 (脱塩酸) の程度は HCl 過剰率により判定出来る。

(i), mol 比の関係  $Cl_2/C_3H_8$

mol 比の増加は塩素化の度合を増すが, 同時に HCl 過剰率も増す傾向にある。勿論温度, 流量にも左右されるが大體 mol 比 1.0 でHCl 過剰20~30%, 0.5 で HCl 過剰 15%程度である。(Exp. No. 3, 4, 7) 尚, mol 比の分解に対する影響は他の二者の条件よりも大である。



第6図 各種 mol 比に於ける温度分布

塩素活性化の最低限の温度 250~300°C に於ても mol比を増せば炭素を遊離して分解するのが見られた。

第6図は各種 mol 比に於ける温度分布である。mol 比増加と共に発熱の程度も増し, 温度分布は上昇する。

(ii), 雰囲気温度の関係

やはり mol 比と略同様な傾向の影響を与えるもので Exp. No. 6 と No. 9 の結果に現れている。尙定性的な実験をした結果では 250°C では塩素化反応は行われるが, 200°C では相当に低下する傾向が見られた。

(iii), 流量 (通過時間) の関係

流量増加も又温度分布の上昇とこれに伴う反応の進行と同時に分解の度合の増すことが考えられる。反面通過時間の長過ぎる事も又分解の傾向を増すこと勿論である。(Exp. No. 5 と No. 10)

以上の三つの条件は相互に関連を持つもので塩素化の度合を高め, 且つ分解を少なくするという見地から色々の組合せが出て来るわけである。例えば同一 mol 比でも温度と通過時間の組合せが色々出て来るわけである。更に又根本的には混合の問題にさかのぼる事になる。ここでは取敢えず次のノズル個数増加による多塩素化実験の予備的なものとして1個のノズルに就いて前記実験及びその他の文献から条件を選べば,

1. ノズルの型は前述の No. 1 型を用う。
2. mol 比は 0.5  $Cl_2/C_3H_8$  以下  
この場合の HCl 過剰率約15%
3. 雰囲気温度350~400°C
4. 通過時間 0.8 sec 程度
5. 塩素吹込み流速は出来るだけ早くする。

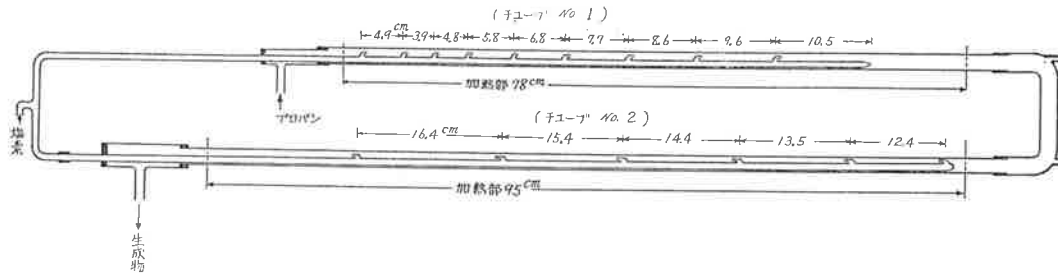
となる。尚, 本実験の塩素化物の組成は原料に若干のブタン, エタンを含有且つ不飽和塩化物の生成もあるので精溜によるも正確な組成はつかみ得ないので一応比重から平均 Cl 数を推定するに止めた。

2) 塩素吹込みノズル個数増加による多段塩素化実験

上述実験に基づいて Fig. 7 の如き塩素吹込みノズル10~16個を有する塩素化装置を組立て実験を行った。各ノズルの間隔は反応ガス通過時間が同一になる様にとりつけ, 又各ノズルより吹出す塩素量は略等しくなる様ノズル口径を調整した。この調整は水を噴出せしめその噴出量を等しくする様にした。通過時間はガス温度約400°C流量 30l/hr. で各ノズル間約1.0秒程度。

反応後件としては total mol 比 4~10, 各ノズル当り 0.4~0.6  
 雰囲気温度 300~400°C この場合の反応温度 max. 330~430°C  
 流量 30~45l/hr.

通過時間 ノズル10ケの場合10~13秒, ノズル当り 1~1.3秒, ノズル16ケの場合 19~22秒, ノズル当り 1~1.3秒  
 塩素吹込み速度 約2.5 m/sec.  
 実験結果を Exp. No. 11~No. 20 に示す。



第7図 ノズル10ケ及び16ケ使用の場合 (ノズル10ケの場合はチューブNo.1のみ用う)

- No. 1 チューブ ノズル 10ケ チューブ 内径1.8cm φ × 長87cm (チューブ, ノズル共硬質ガラス)
- No. 2 チューブ ノズル 6ケ チューブ 内径1.8cm φ × 長104cm  
 ノズル取付け管外径 9mm φ ノズル内径 0.6~0.8mm φ  
 尚ノズル取付け位置は一直線上ではなく30°宛交互に位置をかえて居る。

a) 反応諸条件の関係検討

(イ), mol 比関係

mol 比 5 の場合生成物は平均比重 1.45, Cl 数にして 3.7程度まで到達出来る。この場合プロパンの炭化は少く, HCl 過剰率は大体20~25%でノズル 1 個の場合に比し約10%高い。

未反応塩素は回収するものとして塩化物として置換された塩素の利用率を計算すると約70~80%である。

この程度までは比較的塩素化も容易であるが, これ以上になると容易でない。Exp. 17以後に於いて見られる如く, mol 比を 8~10まで上げてようやく Cl 数が 1 程度上昇するのみである。又 mol 比の増加はやはり分解を増す傾向がある。

(ロ), 雰囲気温度の関係

Exp. No. 11~No. 14 に見られるごとく, 400°C 以上になると分解が激しくなり遊離炭素が相当出来る。又温度が低いと反応速度がにぶり塩素利用率 (input Cl<sub>2</sub>基準) が低下する傾向がある。

一応 350~380°C がこの反応条件には適している。ノズル 1 個の場合に比し複雑化するに従って管理が厳しくなるわけである。

(ハ), 流量及び通過時間

これは塩素噴出速度が遅いため前述の 0.8秒は保てなかった。この程度まで流量を増すと分解が激しくなる故出来ない。Exp. No. 13と14には通過時間の差による分解の差が見られる。

b) その他

反応チューブ内温度分布は大体ノズル 1 個の場合の温度分布の連鎖状と思って間違いない。唯正しくノズル間隔を採らないと局部的に塩素の高濃度の部分が出来そこで過度の温度上昇となり分解を促進することになる。

尚, 生成塩化物の組成は多量の不飽和塩化物を含有し且つ多種の塩化物及びその異性体を含む故正確な蒸溜曲線は得難いが一例を示す (wt %)

Exp. No. 15 塩化物組成 (平均塩素数 3.50)

2 塩化物	3 塩化物	4 塩化物	5 塩化物	6 塩化物
11.7	29.7	27.7	23.4	7.6

尚, これ等の点については McBee 及び Hass の法則とも考え合せて更に今後精しく検討する予定である。

6. 今後の問題点

以上未だ実験の途中であるが, 単純な熱塩素化反応の out line をつかんだので報告する。

この度の実験は分解 (脱塩酸) の度合が相当大であったが今後はこの点に関して以下の諸点について検討をする。即ち, この度のノズルは通過時間, 塩素吹込み量を全部等しく調整したが, 今後はこれ等及び雰囲気温度勾配を色々と変えて見る事と, 塩素吹込み速度を増して混合を良くした場合の実験, 更には稀釈剤の効果等について順次進める予定である。

参考文献

Chlorination of Saturated Hydrocarbon  
 I. E. C. Vol. 41, p. 2749.  
 Chlorination and Chlorinalysis of propane  
 I.E.C. Vol. 41, p. 803.  
 Chmeistry of Petroleum Derivatives p. 749

7. 実験結果

Exp. No.	反応条件			反応生成物			HCl 過剰率 %	Cl <sub>2</sub> 利用率 %		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 利用率 %	備考								
	時間 (hr)	温度(°C)	MoI 比 Cl <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	流量 Total 時間 l/hr. sec.	流量 Cl <sub>2</sub> (gr.)	流量 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (gr.)		未反応 Cl <sub>2</sub> gr.	HCl gr.			塩化物 gr.	Cl <sub>2</sub> 未反応 Cl <sub>2</sub> 基準 as (HCl + chloride) as chloride	input Cl <sub>2</sub> 基準 as (HCl + chloride) as chloride					
															霧囲気 内部	max	分解生成炭素 gr.	計	
3	5.00	340	1.0	15	3.1106.0	59.8165.8	55.5	67.5	0	26.0	0	149.089.80	99.5	1.4	30	89.3	62.5	46	使用ノズル1個
4	5.00	340	1.0	15	3.1106.0	59.8165.8	60.7	63.6	0	23.3	0	147.689.20	99.0	1.3	26	87.0	64.5	53.6	//
5	6.50	370	0.5	15	3.0	98.0104.1	197.7	68.6	55.0	63.0	0	186.694.40	91.5	1.2	19.6	91.5	73.5	36.0	//
6	1.17	400	0.5	60	0.8	69.0	91.3160.3	56.0	39.6	59.2	0	154.696.50	90.4	1.15	15.2	93.7	79.5	33.0	//
7	1.28	400	1.0	60	0.8111.0	73.2184.2	68.8	68.4	0	35.6	0	172.893.50	96.2	1.3	23.0	90.9	67.3	49.7	//
8	1.00	400	0.31	60.5	0.8	42.0	94.0136.0	38.3	24.6	64.3	0	127.293.50	90.3	1.15	14.2	98.7	84.6	22.0	//
9	1.33	300	0.5	60.0	0.8	77.7105.0	182.7	72.9	42.1	61.9	0	176.996.70	89.1	1.1	8.0	95.7	88.0	37.0	//
10	3.83	400	0.5	15	1.5	55.8	75.5131.3	43.1	32.6	44.7	0	120.491.80	90.7	1.15	16.4	93.0	69.5	31.0	//
11	1.50	400	5.0	30	10.4109.2	14.8124.0	41.3	63.2	3.2	0	1.6109.388.3	1.457	3.7	24.4	87.1	65.7	76.2	使用ノズル10個	
12	1.37	400	4.0	30	10.4	96.2	16.3112.5	44.6	61.3	0	1.2107.195.31	3.783	3.2	27.0	95.5	69.6	83.0	//	
13	1.27	310	5.0	30	11.8	96.4	12.4103.8	36.1	44.8	17.8	0	98.794.51	4.493	3.7	21.0	96.0	77.3	78.5	//
14	3.47	310	5.0	18	19.7150.0	20.2170.3	59.5	79.6	20.9	0	1.0161.094.31	4.133	3.4	24.6	93.9	70.8	85.5	//	
15	2.25	310	4.6	28	13.0153.0	20.0173.2	66.0	72.1	30.3	0	trace168.497.21	4.313	3.5	15.6	98.3	83.0	88.5	//	
17	2.50	No.1 340 No.2 350 No.3 340	7.8	43.4	20.2280.0	22.1302.1	72.3	95.5	118.0	0	0.2286.094.61	5.284	1	19.4	92.6	74.6	43.1	78.0	使用ノズル16個
18	2.50	No.1 350 No.2 330 No.3 450	7.8	43.4	18.6280.0	22.1302.1	83.5	127.5	60.6	0	0.2276.891.71	5.854	6	20.4	83.2	71.0	55.7	87.4	//
20	2.46	//	9.6	42.4	18.6276.2	17.5293.7	79.6	81.6	107.9	0	trace269.191.81	5.794	6	2.4	85.7	84.0	52.2	98.5	//

備考: (1) HCl 過剰率 =  $\left( \frac{2Cl_2 \text{ as HCl}}{\text{反応 } Cl_2} - 1 \right) \times 100$

(2) Cl<sub>2</sub> 利用率 例えは input Cl<sub>2</sub> 基準の場合  

$$\text{as (HCl+chloride)}\% = \frac{\text{as(HCl+chloride)}}{\text{input Cl}_2} \times 100$$

(3) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 利用率は炭素基準で表した。  

$$\text{(as chloride)}\% = \text{as(HCl+chloride)}\% \times \frac{100 - \text{HCl 過剰率}}{100}$$

(4) 尚、利用率は実験損失を加味している。Exp. No. 3 ~ 10 は未反応 Cl<sub>2</sub> は 0 である故一応利用率100%であるべきだが、この意味で 100 以下となっており、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 利用率 Exp. No. 11 ~ 20 も同様遊離炭素生成のない場合は一応 100 であるべきだが 100 以下となっている。

(5) (input Cl<sub>2</sub>-未反応 Cl<sub>2</sub>) 基準は未反応 Cl<sub>2</sub> 回収の場合を意味し (as chloride) %は脱塩酸による利用率の低下を計算に入れて塩化物中に置換ええられた Cl<sub>2</sub> の利用率を計算したもの。