

# 炭化水素の熱分解及びその利用に関する研究

小 野 勲  
石 田 正

## 要 旨

炭化水素の熱分解によって得られる低級オレフィン  
を各成分に分離することなくそのまま利用することが  
本研究の主眼点である。その第一報として市販プロパ  
ンガスの熱分解及び分解ガスの利用の一つとして酸化  
エチレン及び酸化プロピレンの製造について報告す  
る。

- (i) プロパンの熱分解によって収量(容量)50~  
55%濃度25~29%のエチレンを含む分解ガスを  
得た。  
(ii) 又分解ガスからのクロールヒドリンの製造は  
大体消費オレフィンに対して80~85%の収量で可能

な見透しを得た。

(iii) クロールヒドリンから酸化エチレン及び酸化  
プロピレンを得る反応は収量約70%で余り良好な成  
績ではなかった。

## 1. プロパンガスの熱分解

プロパンの熱分解については従来より多くの研究が  
報告されており特に米国においては既に確立した工業  
技術であるから、本研究においては原料オレフィンの  
製造という意味において行ったものである。

### (i) 実験装置及び実験方法

実験装置を Fig 1 に示す。

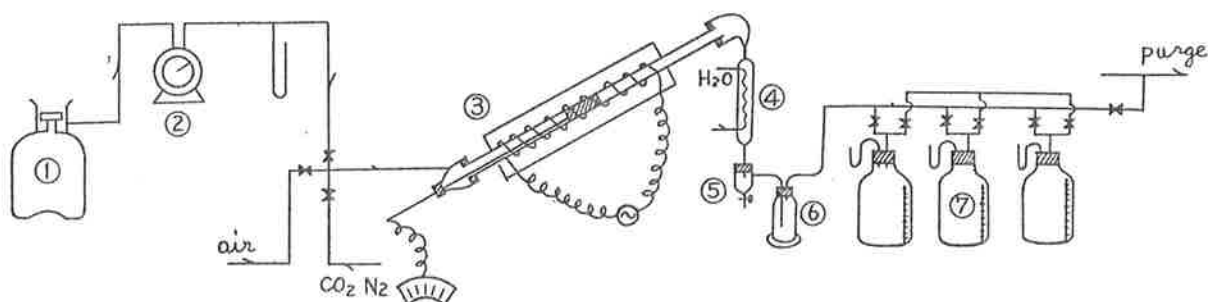


Fig 1 熱分解装置

- ①はプロパンガスのボンベ(10kg入)  
②は湿式ガスメーターでマンオメーター及び温度計を備えている(1rer=5l)  
③は磁製管(15φmm×970Lmm)にニクロム線(10番線15m)を巻いて作った分解管で中央にCr-Mg煉瓦片を充填している。温度測定のために白金-白金ロジウムのパイロメーターを附す。  
④は硝子製クーラー  
⑤はトラップ  
⑥は洗滌壺  
⑦は10l入のガラス壺でガスホルダーとして用い温度計及びマンオメーターを備えている(置換剤として飽和食塩水を使用)

分解を行うには先ず(CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>) gas を通じなが  
ら分解管を加熱して温度を上げ、所定の温度に近づ  
くと(CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>) gas を止めてプロパンガスを通  
ずる(流速はメーターの回転数をストップウォッチで  
測定しバルブを調節したがオリフィスを用いるべきで  
ある)

分解ガスは冷却及び水洗された後3個のホルダーに  
捕集する。(最初導管内の(CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>) gas をパ  
ーチするため分解ガスを数分間通ずる)捕集が終ると  
次いでプロパンガスを閉じ(CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>) gas を通じ  
て分解管内のプロパンを置換した後(CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>) gas

を閉じて、直ちに air バルブを開き、アスピレータ  
ーで air を吸引し分解管内に生成したカーボンを燃  
焼して分解操作を終了する。

次に分解ガスの分析方法について述べる。低級炭化  
水素の混合ガスの分析には Podbielniak 氏の低温蒸  
溜装置を用いるのが普通であるが簡便法としてヘンペ  
ル氏装置による吸収及び燃焼分析法を採用した。

吸収分析の順序及び吸収剤は次の通りである。

- (a) CO<sub>2</sub> KOH23%Sol.  
(b) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (HgI<sub>2</sub>+KOH)Sol.  
(c) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 87%Sol.

- (d) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 臭素水 (Br 飽和)
- (e) O<sub>2</sub> ピロガロール NaOH Sol.
- (f) CO (Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+HCl)Sol.
- (g) H<sub>2</sub> Pd 石綿による燃焼

燃焼分析にはまずパラジウム石綿による分別燃焼によって H<sub>2</sub> を定量し次いで爆発法によって残余の飽和炭化水素 (CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) を分析した。

爆発法による飽和炭化水素の分析は爆発減量 (a) 及び CO<sub>2</sub> 生成量 (b) より次式で計算した。

飽和炭化水素 (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) の平均炭素 n 及び容量百分率 (p)

$$n = \frac{3b}{2a-b}$$

$$p = b/n \div S \quad (S \text{ は Sampl 量})$$

爆発法によっては連続した 3 種の炭化水素の混合物 (例えば, (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 或は CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) の分別分析は計算不能のため算出出来ないので C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> を発煙硫酸 (30%SO<sub>3</sub>) によって吸収する方法を試みたが吸収速度が遅く実用的でないで中止した。

## 2. 実験結果及び考察

分解ガス中のオレフィン濃度 (主眼はエチレン) を高めるための最適条件は種々の文献によると大体温度 1,500°F (815°C) 接触時間 0.5 秒である。

接触時間を求めるためには, 分解管内の有効容積を知る必要がある。実測の結果 Fig 2 に示す様な温度勾配を得たのでこの曲線より有効容積を 26.5cc と仮定

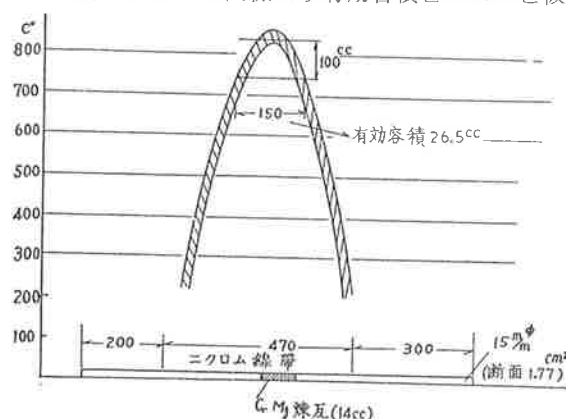


Fig 2 分解管の温度分布

Table 1 プロパンガスの熱分解成績

Exp No	プロパンガス		反応条件		分解ガス								
	ガス量 V(l)	流速 (cc/s)	温度 (°C)	接触時間 sec	ガス量 V(l)	容積増加 V/V <sub>0</sub> ×100%	成分					収量 (V%)	
							C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H.Olefine	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> H.Olefine	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>
1	19.10	19.9	745	0.305	27.35	143	0.7	20.9	17.4	9.9	n=1.92 47.0	29.9	24.9
2	19.00	19.2	845	0.228	28.40	203	2.3	4.0	25.2	21.8	n=1.16 41.3	8.1	51.0
3	14.55	14.5	835	0.302	29.20	202	2.8	4.1	27.2	21.2	n=1.18 40.5	8.3	55.0
4	15.40	36.3	805	0.140	27.10	176	2.2	8.8	29.7	16.2	n=1.70 38.6	15.5	52.3
5	14.25	28.1	850	0.157	28.50	200	3.0	6.5	27.6	21.4	n=1.30 37.4	13.0	55.2
6	14.00	6.7	810	0.695	27.60	196	2.8	5.7	26.1	※	※	11.2	51.1
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	16.00	20.9	820	0.230	29.80	185	2.2	9.2	27.9	13.2	※	17.0	51.6
9	15.85	11.3	800	0.430	29.80	187	2.0	7.6	27.2	15.6	—	14.2	51.0
10	15.85	14.6	800	0.336	27.70	190	1.9	6.8	26.2	14.4	—	12.9	49.8
11	15.10	7.00	803	0.672	13.80	197	2.5	5.5	25.9	—	—	10.8	51.0
12	14.31	13.15	847	0.331	30.20	211	1.8	2.4	23.2	26.8	—	5.1	49.0
13	14.71	6.74	800	0.690	30.10	204	1.9	3.6	25.1	24.5	—	7.3	51.1
14	14.32	12.2	800	0.352	27.40	224	3.4	3.6	22.6	25.5	—	8.1	50.5
15	15.20	26.5	800	0.179	29.80	196	2.3	10.0	21.1	24.4	—	19.6	41.4
16	15.15	17.2	750	0.300	27.50	182	1.0	15.0	15.6	22.6	—	27.2	28.3
17	14.15	8.15	755	0.585	29.90	211	0.7	8.3	18.5	21.2	—	17.5	39.0
18	4.22	4.88	805	0.880	9.60	228	1.7	3.4	20.5	22.5	n=1.05 42.1	7.8	46.8
19	4.64	4.58	750	1.100	9.00	194	1.7	11.5	22.0	—	—	22.3	42.7
20	2.5	4.15	860	0.890	6.65	262	0.1	1.6	12.2	35.7	n=1.0 38.0	4.20	32.0

備考 ① No.1~No.13までは Cr-Mg 煉瓦粒を使用, No.14~No.20は無触媒  
 ② ※ガス分析器具破損のため分析中止  
 ③ 原料プロパンガスの分析値 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=30%<sup>v</sup> C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=70%<sup>v</sup>

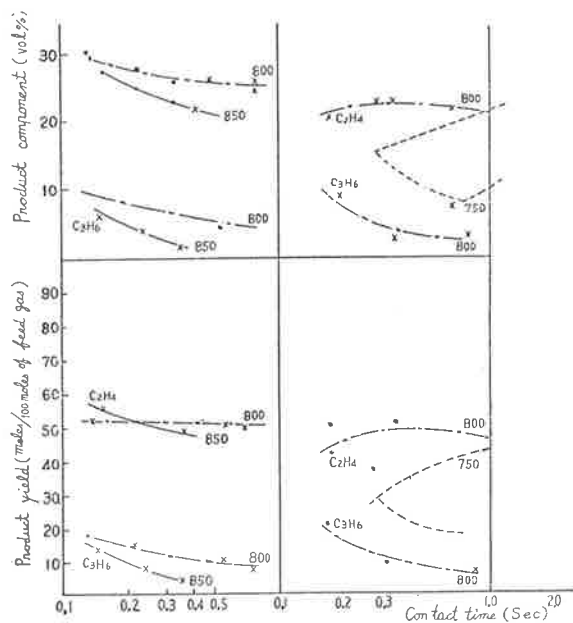


Fig 3 分解曲線

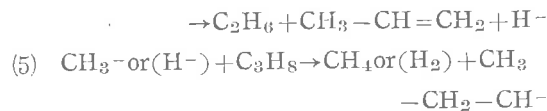
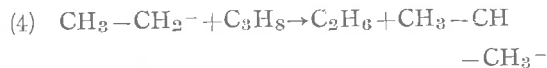
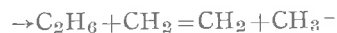
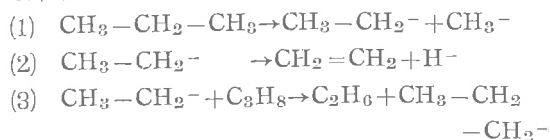
し接触時間を算出した。

分解成績は Table 1 及び Fig. 3 に示す。

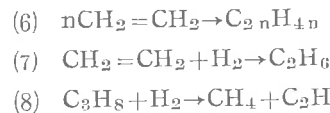
- Table 1 及び Fig 3 から明らか様にデータは可成りばらついているが大體次の様な事が云える。
- (イ) 無触媒の場合とCrMg 煉瓦粒を使用した場合とでは著しい差が有る。即ち前者の場合は分解ガス中の C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 濃度が可成り低く 反対に水素の含有が多い。この事は容積増加からも考えられることである。
  - (ロ) 何れの場合にしても分解温度は800°C 附近が好適の様である。750°C になるとエチレンの濃度及び収量共に不良となり。プロピレンが多くなる。850°C の場合は収量は変わらないがエチレン濃度はわずかに低下する。
  - (ハ) 接触時間は 0.15~0.3sec が適当の様である。但し有効容積のとりかた如何によって違って来るので絶対値とは云えない。
  - (ニ) エチレンの収量、50~55%V 濃度25~29%と云う数字は他の方文献と比較すると可成り不良である。(各種文献のうち最高のデータはエチレン収量約65%V 濃度33%程度である。この場合は触媒は使用していない。)
  - (ホ) コークス及びタールの副生成については生成量が少いので定量的なデータはとらなかった。

### 3. 反応機構の解釈

炭化水素の熱分解は典型的なラジカル反応であるために単一物質を得ることは絶対に不可能である。Rich氏によればプロパンの分解は次式で説明されている。



即ち(1)で生じた CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub><sup>·</sup> 或は CH<sub>3</sub><sup>·</sup> が基となって連鎖反応を続けるものと解される。又一方にはオレフィンに重合、水素添加及び水素分解等の第二反応を行うので反応生成物は極めて複雑なものとなる。



文献によれば第二反応を行なわず、充分な時間を与えれば原料炭化水素の組成の如何をとわず（ガス状或は液状の種類に関係せず）分解生成ガスの組成は大體一定するものであるから要はこの第二反応の抑制方法が問題となるわけである。筆者等としてはCr+Mg 煉瓦を使用する場合と使用しない場合の著しい相違の中に、この問題がひそんでいるのではないかと考える。

### 〔2〕 分解ガスの利用研究―(1)

#### クロールヒドリンの製造

酸化エチレン及び酸化プロピレンの製造を目的（前者が主眼）としてその第一段階であるクロールヒドリンの製造実験を行った。

#### 1. 実験装置及び 実験方法

Fig. 4 及び Fig. 5 に示す様な実験装置を用いた。本装置の特徴は図で明らかな様に反応液を循環せしめる様に Return column を備えているので非連続式及び連続式の何れにも簡単に操作できる点である。

ヒドリンの合成を行うにはガスホルダーの分解ガスを計量槽に導き計測した後ギャーポンプを用いて圧力120~130%Hg に高め流量計を見ながら反応管への送入を開始する。スタートの場合にはエチレンを約5 min 通じた後に塩素を通

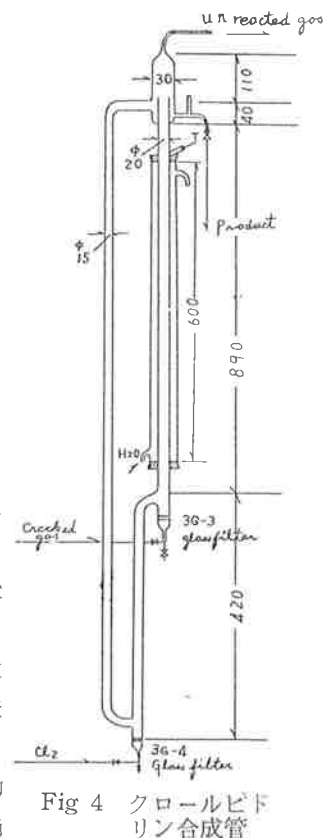


Fig 4 クロールヒドリン合成管

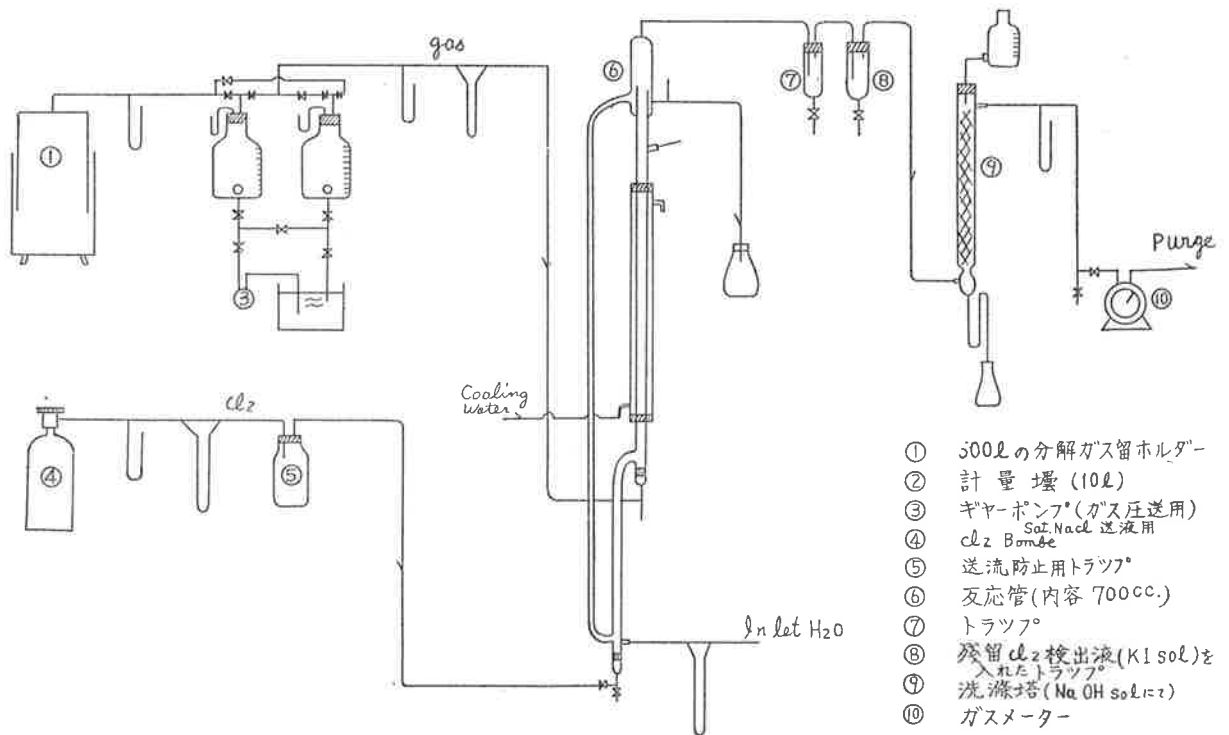


Fig 5 ヒドリン合成装置図

じ始める（塩素の圧力 290~310%Hg）非連続式の場  
合は両者を一定流速でコントロールする。又製品のヒ  
ドリン濃度及び廃ガスの分析を行って反応状況を調べ  
た。

ヒドリン濃度の分析は次の様な簡便法を使用した。  
即ち稀積試料をフェノールフタールを指示薬として  
NaOH で中和し（着色しない程度で止める）普通の  
mohr 法で滴定して HCl の濃度を算出す、一方別試  
料に過剰の重曹を加えて還流冷却器のもとで約10分間  
煮沸することによってヒドリンを加水分解し、冷却後  
稀硫酸で中和した後 mohr 法で 定量し 前者との差か  
らヒドリン濃度を算出する。分析の精度を検討するた  
めに純エチレンクロールヒドリンから水溶液を作って  
分析した結果99%の結果を得たので大体使用できる分  
析法であると思われる、又ジクロールの如き副生物の  
溶解量を知るために苛性ソーダによって加水分解する  
方法を行った。

2. 実験結果及び考察

ヒドリンの製造で最も重要なことは塩素及びオレフ  
インガスの気泡を出来るだけ小さくし塩素の溶解速度  
及びオレフィンとの反応速度を大にすることである。か  
くして始めてオレフィンと塩素の直接接触によってジ  
クロールの生成を押しえヒドリンの取量を 増加 出来  
る。

本実験においては気泡の大きさはスタートの場合  
は分解ガス及び塩素共に大きく、大体 3~5 %及び 1~

3 %であるがヒドリンの濃度が高くなるにつれて次第  
に微細となり前者は 0.5~1 φ% 後者は 0.2φ% 以下程  
度となる。問題となった点は反応管上部の気液分離部  
が小さすぎたために充分に廃ガスと液を分離すること  
が出来ず、液が溢液することがしばしばであった。又  
油状物も完全に 分離出来ず Return Column を 下降  
して再塩素化される機会が多く塩素の取量に悪影響を  
与えたものと思われる。

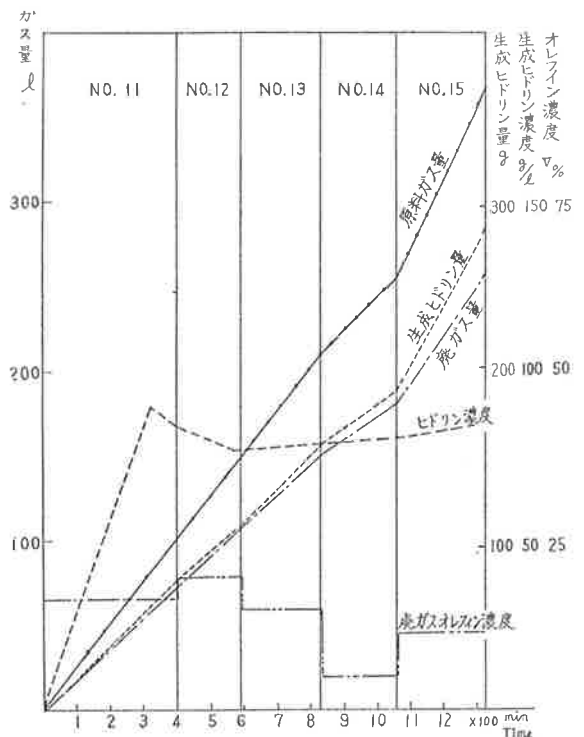


Fig 6 反応進行状態図 (ExpNo.11~15)

Table 2 クロロホルヒドリン合成試験成績

実験番号	分解方法		塩素		反応条件		反応生成物液量			廃方			消費オレン		収量											
	流量 Vol	流速 cc/s	濃度流 %	オレフィン流量 l	流速 cc/s	温度 °C	反応度 %	オレフィン塩素 %	ヒドリン初濃度 g/l	ヒドリン終濃度 g/l	ヒドリン生成量 g	シクロロ生成量 g	塩生成量 g	酸生成量 %	ヒドリン/塩	流量 l	容積減少率 V/Vo %	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Vol% Vol%	オレフィン #	消費量 l	消費率 %	ヒドリンオレフィン %	オレフィン塩素 %	オレフィン塩素量		
1	26.6	7.78	34.8	9.25	2.7	1.13	10~17.5	239	0	600	19.3	11.6	—	5.25	100	21.2	79.8	24.0	3.05	7	3.57	38.6	90.5	9.5		
2	26.1	7.25	31.5	8.20	2.29	1.18	17~21	193	19.3	#	37.2	10.75	—	5.45	90	19.4	74.5	20.3	3.04	5.2	3.68	44.9	81.4	75.1		
3	27.55	5.7	25.9	7.15	1.48	5.65	15~20	125	37.2	#	57.2	12.00	—	8.10	83	17.0	61.5	16.4	1.33	0.1	4.14	58.0	80.5	59.0		
4	27.7	4.76	25.6	7.10	1.22	6.46	14~19.5	106	57.2	#	80.7	14.10	—	7.50	86	19.6	70.7	10.1	0.82	1.4	4.96	70.0	79.0	60.5		
5	27.7	5.25	28.7	7.95	1.51	5.85	10~18	131	80.7	650	100.0	16.60	—	9.30	81	18.5	66.8	10.2	0.62	2.00	5.95	75.0	80.4	79.0		
6	34.1	4.74	36.9	12.60	1.75	8.52	10	152	0	#	37.9	24.6	4.5	11.2	100	22.2	65.1	15.4	5.64	6.6	7.94	63.0	86.0	83.0	12.6	12.3
7	120.0	4.34	#	4.43	1.60	27.2	1.00	160	37.9	#	135.1	63.1	17.0	34.6	83	87.0	72.6	16.0	6.2	19.3	25.0	56.5	70.2	64.5	15.4	14.2
8	95.7	4.23	#	34.3	1.56	25.4	1.15	135	135.1	615	110	-20.1	18.5	-9.6	83	67.0	70.0	15.5	5.3	14.9	20.4	58.0	68.7	68.0	18.8	15.1
9	80.0	4.13	#	33.0	1.53	21.7	#	133	110	640	126	12.9	21.5	6.4	80	55.1	69.0	13.2	4.1	19.4	23.6	71.5	69.6	57.7	20.6	22.4
10	67.7	4.13	#	24.6	1.53	18.1	#	133	126	615	84.5	-21.6	7.0	-10.7	93	47.9	71.8	11.2	2.5	6.56	18.0	73.2	76.4	76.0	8.8	8.7
11	100.0	4.22	36.5	36.5	1.54	26.6	#	138	0	645	84.5	54.5	1.5	27.6	95	71.9	71.9	13.3	3.2	18.5	24.65	67.6	87.5	81.2	1.4	1.3
12	50.	4.29	#	18.25	1.57	11.5	1.00	157	84.5	660	77.1	-3.6	1.0	-2.2	94	37.8	75.5	14.3	5.7	75.6	10.69	58.5	83.5	77.5	2.0	2.0
13	60.	4.22	#	21.9	1.54	17.3	1.25	123	77.1	630	79.5	-1.0	3.0	0.2	86	41.9	71.5	11.9	3.0	58.3	16.07	73.5	81.6	75.5	4.2	3.9
14	45.	3.36	#	16.4	1.19	15.4	1.15	103.5	79.5	560	80.5	-5.0	7.5	-2.4	87	28.4	63.2	4.6	0.2	13.6	15.04	91.5	62.3	60.5	11.2	11.0
15	120.0	7.22	#	43.8	2.64	42.4	1.53	173	80.5	585	85.0	0.8	7.5	2.4	95	83.5	70.0	10.6	0.9	9.55	34.25	78.1	81.7	66.1	5.0	4.0

Table 2 に表示した実験成績によれば次の事が明らかである。

- (イ) ヒドリン濃度の低い程収量は良好である。12%以上になると油状分の生成が顕著である。実際的には8%程度が適当ではないかと思う(油状分外観は淡黄褐色比重>水)
- (ロ) オレフィン/塩素のモル比は120%以上にすべきで換言すれば廃ガス中に未反応のオレフィンを10~15%程度残留せしめることが必要である。(オレフィン消費率から云えば70~75が適当)
- (ハ) 温度の影響は明らかでないが本装置を使用する場合においては常温よりも30°Cに於ける場合が上部

の気液の分離に好都合である。

(ニ) ビドリンの収量は消費オレフィンに対して80~85%塩素に対して60~75%と見れば妥当と思われる。

参考として反応の進行状態を図示したグラフを Fig 6 に示す。

### 3. 酸化エチレン及び酸化プロピレンの製造

前実験によって得られたヒドリン溶液を石灰乳及び苛性ソーダで加水分解して酸化エチレン及び酸化プロピレンを製造しその収量を検討した。

#### (1) 実験装置及び実験方法

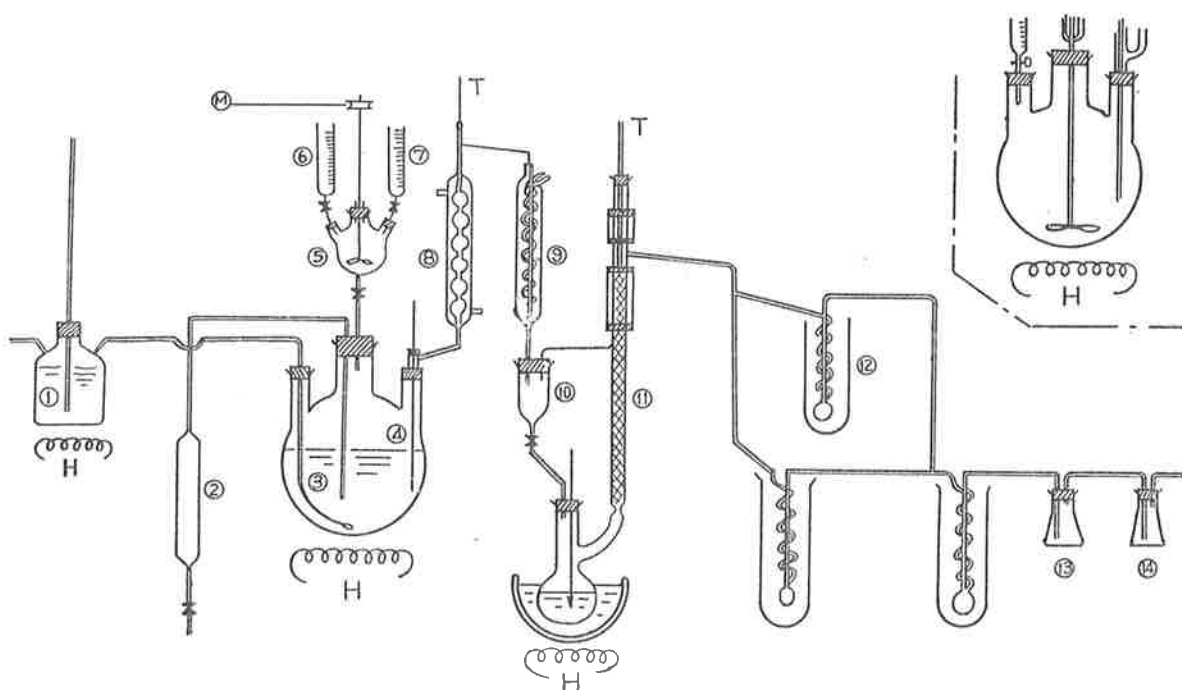


Fig 7 酸化エチレン酸化プロピレン実験装置

(装置説明)

- |                 |             |
|-----------------|-------------|
| ① 1ℓ 銅製ボイラー     | ⑧ 分縮用冷却器    |
| ② 蒸留廃液抜出し管      | ⑨ 冷却器       |
| ③ 蒸気吹込管         | ⑩ 気液分離器     |
| ④ 1ℓ 三ツロコルベン    | ⑪ 精留管       |
| ⑤ 100cc 三ツロコルベン | ⑫ デュワー瓶     |
| ⑥ ヒドリン溶液添加コンテナ  | ⑬ 逆流防止用トラップ |
| ⑦ 石灰乳液添加用コンテナ   | ⑭ 洗滌瓶(食塩水)  |

最初は Fig. 7 参考図に示す様な反応コルベンを使用した実験を重ねるうちに次第に改良を加え、最終的には上図の様な構造とした。この装置の特徴と考えられることは反応コルベンと蒸留コルベンを別にしたことと精留器を備えたことである。前者は酸化プロピレン全量の収率を向上させるため、後者は両者の分離効果をねらったものである。

エチレンクロールヒドリンより酸化エチレンを得る

方法については先に井沢、松本両氏が詳細に研究されている。即ち両氏は酸化エチレンの収量を増すために実験装置、アルカリの種類及び濃度、ヒドリン対アルカリのモル比、反応温度、吸収剤の種類、触媒の効果等々と条件を変えて実験を行っておられ、結論的には酸化エチレンの収量は大体80%と報告されている。したがって筆者等はこれらの実験データを参照するとともに最近の文献⑥を検討することによって主とし

て反応装置の改良による収量の増加を期待し乍ら実験を行った。

先づ最初は Fig. 7 の参考図に示す様な簡単な攪拌器附の三ツロコルベンに原料ヒドリンを入れ、攪拌し乍ら石灰乳を滴下する。滴下後徐々に温度を上げると内温約 90°C 位から反応生成物が還流冷却器及び冷却器を通して留出して来る。還流冷却器⑧の上部の温度は大体 50~55°C に保って (60°C の温水を循環せしめる) 水分を出来るだけ除去する (酸化エチレンの気液平衡データ参照) 精留管の下部に貯えられた生成物は水浴の温度を徐々に上げて蒸溜し大体 25°C までを酸化エチレン、25°C~35°C を酸化プロピレンとしたが、実験成績に述べる様に両者の分溜がうまく行かず結局特別の分溜管を造り各実験の生成物の含量を蒸溜

して収量を算出しなければならなかった。その外反応方法を次の様に変えて実験を行った。

- ① 原料ヒドリンと石灰乳を予め混合しておきこの混合液を攪拌し乍ら熱水中に添加する方法。
- ② 上記方法に水蒸気蒸溜を行って反応生成物の追出しを計る方法。
- ③ 石灰乳にヒドリン液を添加して行く方法。
- ④ ①の方法を減圧下で行う方法 (但し攪拌器の代りに空気を毛細管によつて導入する)
- ⑤ USP 2417685 に記述してある様な二段反応を行う。

参 考

- ① 酸化エチレンの気液平衡に関する数値 [Encyclopedia 5 P910]

沸 点 °C	100	70	57.5	45	33	25.5	21.7	19.3	15.3	10.7
液 相 wt %	0	3	5	10	20	30	40	50	70	100
気 相 wt %	5	92.5	96	98	100	—	—	—	—	—

② 実験に關係する諸物質の物理的性質

[Beilstein]

	融 点	沸 点 (°C)	密 度	屈 折 率	水に対する溶解度	水との共沸点
酸化エチレン	—	12.0	d <sub>6</sub> <sup>20</sup> 0.8896	n <sub>D</sub> <sup>7</sup> 1.35965	∞	
エチレンクロールヒドリン	-67.5	128.7	d <sub>20</sub> <sup>20</sup> 1.2019	—	∞	97.8°C(42.3%)
エチレンクロライド	-35.3	83.5	d <sub>17</sub> <sup>20</sup> 1.2576	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.44443	0.87	71.6°C(91.8%)
エチレングリコール	-11.2	197.0	d <sub>20</sub> <sup>20</sup> 1.1131	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.43063	∞	
酸化プロピレン	—	33.9	d <sub>25</sub> <sup>25</sup> 0.826	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.363	∞	
プロピレンクロールヒドリンβ	—	133.5	d <sub>20</sub> <sup>20</sup> 1.103	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4362	∞	95.0°C(54.2%)
〃 α	—	127.4	d <sub>20</sub> 1.111	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4392	∞	
プロピレンチクロライド	1.2	96.8	d <sub>14</sub> <sup>20</sup> 1.1656	—	0.28	
プロピレングリコール	1.2	188.0	d <sub>19</sub> <sup>20</sup> 1.0403	—	∞	
〃	1.3	214.0	d <sub>20</sub> <sup>20</sup> 1.060	—	∞	

2 実験結果及び考察

結論を先に述べると予期した成績は達成できなかった。即ち目標収量 80% に対して 70% の成績に留った。次に Table 3 に表示した実験結果に基づいて二三の考察を述べてみる。

- ④ No3 No4 No9 は備考に記した如く純エチレンクロールヒドリンを用いて加水分解を行ったもので他のデータに対して著しく収量が良い、特に No3 No9 は 85% の収率を示しているので実験技術としては不良とは思えない。
- ⑤ 反応方法としては原料ヒドリンと石灰乳とを予

め混合して置きこの混合液を水蒸気蒸溜に附して反応生成物を追出すのが一番良い様である。文献に記載されている工業的製造法は何れもこの様なプロセスを採用しており収量 90~95% を出している。

- ⑥ 純エチレンクロールヒドリンに比してプロパンより導いた原料を用いるときは収量が 10% 程度低下している。この原因は不明であるが原料ヒドリンの濃度の分析法を再検討する必要があると思われる。
- ⑦ 期待した USP の二段反応による酸化エチレンと酸化プロピレンの分別製造法は良好な成績ではなかった。しかしこのアイデアは極めて興味があると

思うので再検討する価値が充分あると思われる。特に蒸留による両者の分別が割合困難なので実験技術の方面からの解決が望まれる。

④ アルデヒド及びグリコール等の副生物の生成を

考えて前者はフクシン溶液で定性的に確認し、後者は  $\text{KMnO}_4$  酸化法によって定量した結果 2~4% のグリコールを検出した。

Table 3 酸化エチレン酸化プロピレン製造実験成績

実験 番号	原料ヒドリン			アルカリ			反応条件			収量⑤		
	使用量 CC	ヒドリン 濃度 g/l	HCl 濃度 g/l	使用量 (100%) 換算 g	濃度 g/l	モル比	温度 °C	時間 hr	反応方法	酸化エチレン g	酸化プロピレン g	計 g(%)
3	500	88 <sup>①</sup>	46.5	47.9	100	1.2	103	2.5	ヒドリン溶液に石灰乳を添加する	14.3	7.7	22.0 (83.7%)
4	500	88	46.5	47.9	100	1.2	103	2.0	同上	13.0	7.0	20.0 (76.3%)
2	500	80	0 <sup>②</sup>	22.1	100	1.2	103	2.0	ヒドリン溶液と石灰乳を混合したものを熱水の中に添加す	19.0	—	19.0 (87.0%)
1	300	100	0 <sup>②</sup>	16.6	100	1.2	103	2.5	ヒドリン溶液に石灰乳を添加す	12.5	—	12.5 (76.3%)
5	350	88	46.5	33.7	100	1.2	103	2.5	石灰乳中にヒドリンを添加す	6.2	2.8	9.0 (49.5%)
6	350	88	46.5	33.7	100	1.2	103	2.5	ヒドリンと石灰乳の混合物を添加す	7.2	3.8	11.0 (59.7%)
7	350	88	46.5	33.7	100	1.2	103	2.5	ヒドリンと石灰乳の混合物を水蒸気、蒸溜しながら添加す	7.8	4.2	12.0 (65.2%)
8	350	88	46.5	33.7	100	1.2	103	2.5	同上	8.5	4.5	13.0 (70.2%)
9	300	100	0 <sup>②</sup>	16.6	100	1.2	103	2.5	同上	14.0	—	14.0 (84.7%)
10	300	84.5	46.5	30.0 <sup>③</sup> (NaOH)	300 <sup>③</sup>	1.2	70 103	1.0 1.0	二段反応④	5.5	3.0	8.5 (56.2%)
11	300	84.5	46.5	30.0 <sup>③</sup> (NaOH)	300 <sup>③</sup>	1.2	60	2.0	ヒドリン苛性液の混合物を減圧(150~200%)の下に添加す	5.2	2.8	8.0 (50.2%)
12	1300	84.5	46.5	122.0	100	1.2	103	7.5	No. 7 に同じ 但し連続式	29.9	16.1	46.0 (70.0%)

備 考

- ① 原料ヒドリンは純エチレンクロールヒドリンの場合を除いてはエチレンクロールヒドリンとプロピレンクロールヒドリンとの混合物であるが、ヒドリン濃度としては純エチレンクロールヒドリン溶液として換算してある。
- ② 市販エチレンクロールヒドリンを精留して得たもので純品である。
- ③ アルカリとして苛性ソーダ液を使った。
- ④ USP 2417685 を参照して行ったもので先づ原料ヒドリン溶液中に存在する塩酸及びプロピレンクロールヒドリンの合計に当量なアルカリを加えて酸化エチレンを得る方法である。
- ⑤ Fig. 7 に示したような精留管では、酸化エチレン (bp 12°C) と酸化プロピレン (ap 34°C) とを完全に分離することが出来ず、大体15°位から35°C位までに留出するものを集めて合計の収量とした。酸化エチレン及び酸化プロピレンの各々の収量を算出する必要があるため、特別な精留管によって分留して両者の組成は65:35であることを確かめたのでこの係数によって計算して求めた。(酸化エチレン 10~15°C酸化プロピレン 30~34°C)



## 〔参考文献〕

- (1) Science of petroleum P1994~2045
- (2) Pyrolysis of  $C_2$  and  $C_3$  Hydrocarbons  
I. E. C. 1954 Vol 46 P258
- (3) Encyclopedia of chem. tech V P910
- (4) 世界化学〔I〕 P223
- (5) Vapor-Liquid equilibria  
I. E. C. 1950 Vol 42 P1434
- (6) エンタルピー濃度線図  
I. E. C. 1950 Vol 42 P373
- (7) Handling に関するもの  
I. E. C. 1950 Vol 42 P1251
- (8) エンタルピー圧力線図  
I. E. C. 1950 Vol 42 P2125
- (9) Synthesis of Ethylene chlorohydrin  
I. E. C. 1954 Vol 46 P680
- (10) Manufacture and Uses of Ethylene  
Oxide and Ethylene glycol  
I. E. C. 1950 Vol 42 P2402
- (11) The Industrial production of Ethylene  
Oxide  
I. C. 1952 June P259
- (12) エチレンオキシドの製造  
科研報告第30輯第2号