

## プロピレンの塩素化利用に関する研究 (第1報)

## プロピレンの高温塩素化

小 野 勲  
 藪 田 晃 一  
 内 田 恭 子

## Studies on Chlorine Derivatives of Propylene (1)

## High Temperature Chlorination of Propylene

Isao Ono  
 Koichi Yabuta  
 Kyoko Uchida

The high temperature chlorination of propylene was studied as a part of the research on chlorine derivatives. From the experimental results, the followings were observed :

- (1) The reaction temperature had the greatest influence on the yield of allylchloride. The optimum temperature was 550°C to 600°C.
- (2) The preheating temperature of propylene had little influence on the product composition, but the temperature over 400°C resulted in the severe formation of carbon with flame.
- (3) The suitable propylene-chlorine feed ratio was 5 to 1. The low ratio of propylene to chlorine increased the chlorination of allylchloride, which produced dichlorpropene isomers.
- (4) The space velocity of reactant and the purity of propylene had small effects on the product in the range studied.
- (5) The reactor design was important factor, especially when the preheating temperature was high.

## 1. ま え が き

プロピレンの高温塩素化によって作られるアリルクロライドは、合成樹脂の中間体であるアリルアルコール、アリルアミン、エピクロールヒドリンなどの原料として、その将来性が期待される。

わが国では未だ工業的生産は行われていないが、米国では Shell Development Co. が1940年代から合成グリセリンの中間体として製造しており、最近ではエポキシ樹脂およびポリエステル樹脂の原料として各社において計画中である<sup>1)</sup>。

したがって発表されている報文、特許はかなりあるが、ほとんど Shell の研究によるものばかりである<sup>2~11)</sup>。わが国で行われた研究は東工試の小松氏によって報告されたものがあるだけで<sup>12)</sup>、その成績は十分であるとは言えない。特に発火を伴う塩素化分解、す

なわち炭化現象については、いずれもほとんどふれていない。

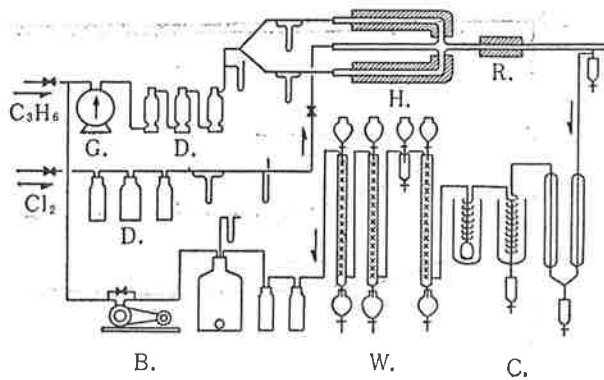
本実験はプロピレンの塩素化利用の一つとして始めたものであるが、研究の主眼点を実際に製造する場合の妥当な反応条件を求めることにおいた。

## 2. 実験方法および装置

〔1〕 原料プロピレンは市販のイソプロパノールを分解して使用した。すなわち粒状の活性アルミナを触媒として、450°Cでイソプロパノールの蒸気を通じて分解すると、プロピレンと水が生成する。この方法で作ったプロピレンの純度は極めて高く、硫酸吸収法で99%であった。

原料塩素は当社のボンベ入りの液体塩素を用いた。

〔2〕 実験方法は Fig. 1 に示したような装置を用いて、未反応プロピレンを循環して使用した。



**Fig. 1** Arrangement of experimental apparatus  
 G : Gasmeter ; D : Dryers ; H : Preheating zone ;  
 R : Reaction zone ; C : Condensers ; W : Washers ;  
 B : Blower

実験操作法を簡単に記すと、まず循環系の空気をプロピレンで置換し、プロピレンの濃度が95%以上になってから、予熱帯および反応帯の温度を予定の温度に上昇する。ついでコンデンサーおよび洗浄器の準備を終えたのち、塩素を通じて反応を開始する。反応温度および循環系の圧力は、いずれも自動的にコントロールできる。予定時間を経過したのち、塩素を止め、コンデンサーの温度を $-35^{\circ}\text{C}$ から $0^{\circ}\text{C}$ に上げて塩化物の中に溶けているプロピレンを回収する。塩化物は精留塔で次のフラクションに分ける。

- 20~40 $^{\circ}\text{C}$  初留
- 40~50 $^{\circ}\text{C}$  本留 (アリルクロライド)
- 50 $^{\circ}\text{C}$  以上 後留

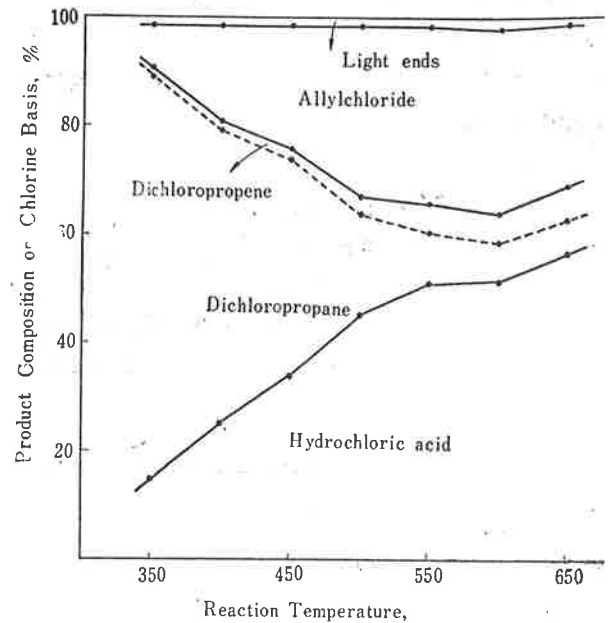
初留は1.クロールプロペン、および2.クロールプロペンで、いずれもアリルクロライドの異性体である。後留は後述するように主として、ジクロールプロパン、およびジクロールプロペンの異性体混合物である。これは蒸留では分離できないので H. Lucas 法<sup>14)</sup>でその臭素価を測定して定量する。なお洗浄器で水およびカセイソーダに吸収された塩酸ガスは硝酸銀法で定量する。また炭素の生成量は実測が困難であるから塩酸および塩化物の生成量から計算によつて求める。

### 3. 実験結果および考察

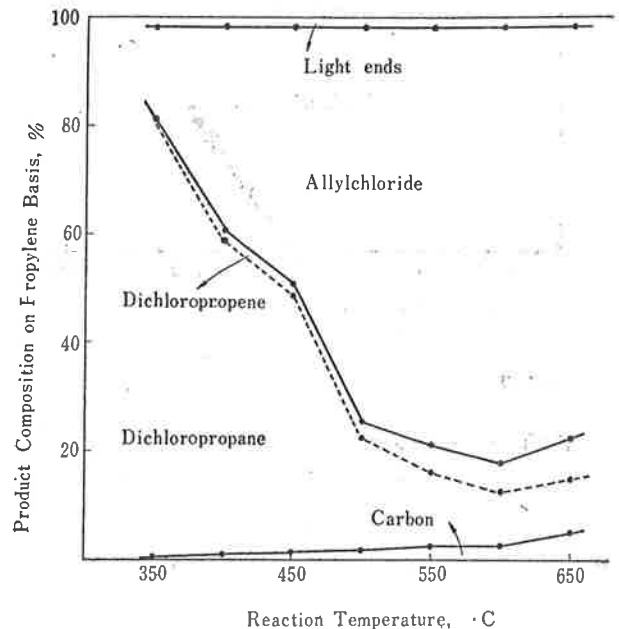
#### 〔1〕 反応温度

Fig. 2 および Fig. 2' に反応温度が生成物の組成に与える影響について示した前者は生成物の組成と、消費した塩素を基準とし、後者はプロピレンを基準として表わした。この場合の実験条件は、予熱温度、 $35^{\circ}\text{C}$ ；プロピレン→塩素混合比、99：1；空間速

度、 $2.41\text{sec}^{-1}$ であった。 $500^{\circ}\text{C}$ 以下の温度ではジクロールプロパンの生成量が多く、 $650^{\circ}\text{C}$ では炭素および塩酸が増加した。したがって、アリルクロライドを収量良く得るためには、反応温度を $55\sim 600^{\circ}\text{C}$ に保つ必要がある。



**Fig. 2** Effect of react. temp. on product composition. (chlorine basis)



**Fig. 2'** Effect of react. temp. on product composition (propylene basis)

#### 〔2〕 予熱温度

反応温度が低い場合には、附加反応によってジクロールプロパンの量が多くなったことから、塩素とプロピレ

ンとが混合する部分をできるだけ反温温度に近づけることが望ましいと考えられた。Fig.3 はプロピレンの予熱効果を表わしたもので、この場合の実験条件は、反応温度、55.°C；プロピレン—塩素混合比、99：1；空間速度、 $2.41\text{sec}^{-1}$ であった。この図によると、プロピレンの予熱温度を高くすることは、アリルクロライドの生成に有利であるが、その効果はH. Groll<sup>4)</sup>が述べているような大きなものではなかった。特に予熱温度を400°C以上に上げると、必ず混合部で発火し炭素ばかりを生成する結果となった。この事実はH. Groll<sup>4)</sup>の実際結果と著しく相違する点であって、その原因については項を改めて考えよう。また、塩素だけを予熱する場合の影響、および塩素とプロピレンとをそれぞれ別に予熱した場合の効果も検討したが、いずれも発火する傾向を助長するような結果であった。

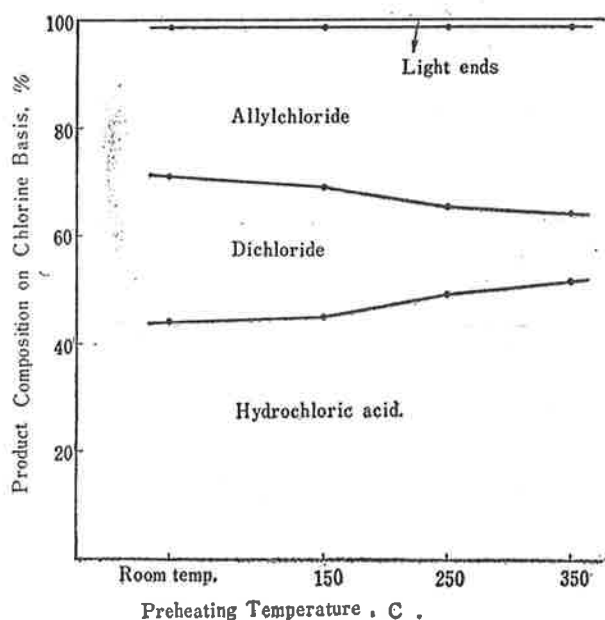


Fig. 3 Effect of preheating temp. on product composition.

### [3] プロピレン—塩素混合比

炭化水素の塩素化反応は動力学的に二分子逐次反応であると一般に理解されている。すなわち、炭化水素—塩素混合比を大とすればするほどモノ置換体の生成に有利となる。

Fig. 4 はプロピレン—塩素混合比の効果を示したもので、この場合の実験条件は、反応温度、550°C；予熱温度、350°C，空間速度、 $2.47\sim 2.65\text{sec}^{-1}$ であった。図に明らかなように混合比は5：1が適当で、それ以上は効果なく、またそれ以下ではアリルクロライドの取量は次第に減るようになった。これはシクロロールプロパンが増加するためである。

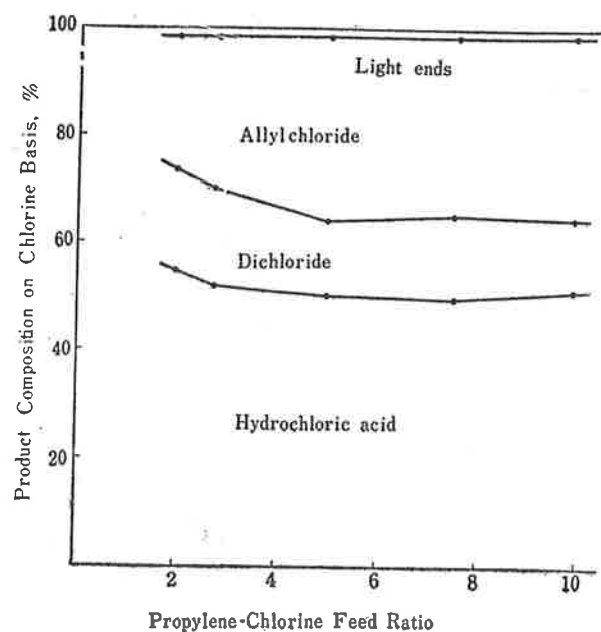


Fig. 4 Effect of propylene-chlorine feed ratio on product composition.

### [4] 空間速度

Fig. 5 に空間速度の影響を示した。この程度の空間速度では未反応塩素はほとんど無く、また生成物の組成にも、その影響はほとんど見られなかった。空間速度の小さい場合、すなわち滞留時間が比較的長い実験において、シクロロールプロパンの分解によって、アリルクロライドの生成量が増加することが期待されたが、その結果は以下のものであった。なお、実験条件は反応温度、550°C；予熱温度、350°C；プロピレン—塩素混合比5～7でであった。

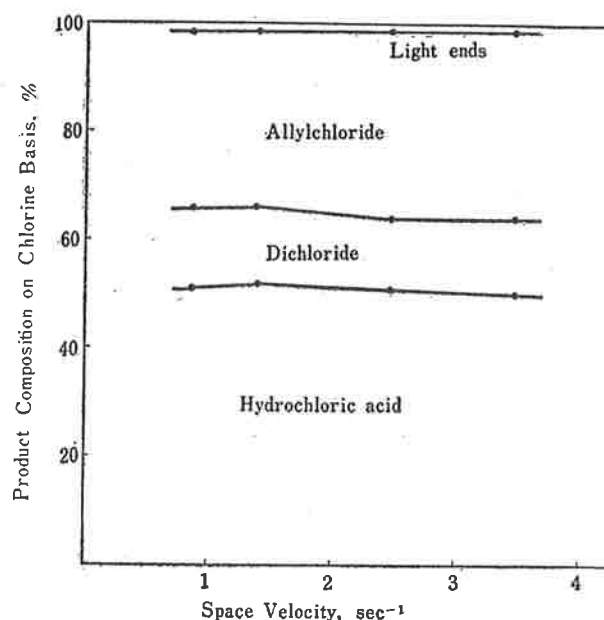


Fig. 5 Effect of space velocity on product composition.

〔5〕プロピレンの純度、および反応帯の充てん物

(1) プロピレンの純度の影響を検討するために、プロピレンを窒素で希釈して95%~80%の濃度範囲で実験を行ったがその効果は極めて小であった。

(2) 反応帯の充てん物としてニクロム線を用いた実験によると、反応帯の温度を50~70°C 低下するのに役立った。すなわち充てん物を使用しない場合の最適反応温度は Fig. 2 で明らかなように600°Cであったが、充てん物を用いた場合は550°Cでアシルクロライドの最高収量を示した。この原因は接触面積が増加したためと考えられる。

〔6〕反応器の構造

以上の実験はいずれも Fig. 6 の (A) に示すような反応装置で行ったものであるが、そのほかに (B) (C), (D) のような反応器を用いて実験した。その結果によると、予熱温度および反応温度がいずれも低い場合、すなわちジクロールプロパンを製造するような

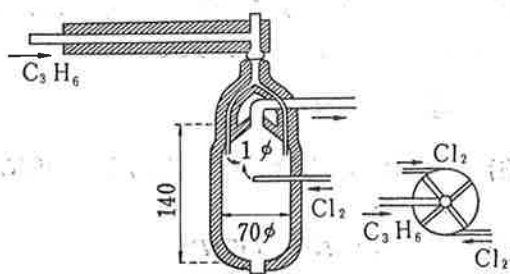
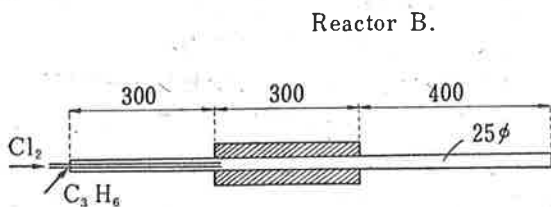
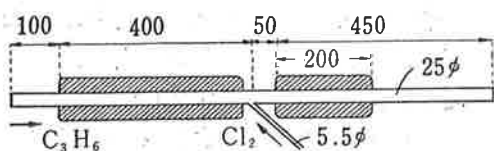
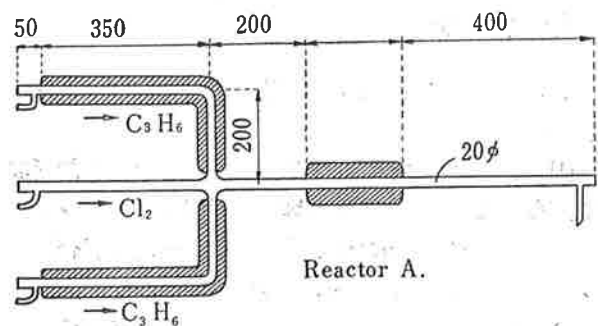
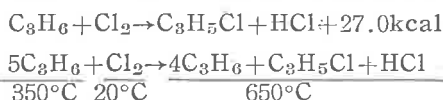


Fig. 6. Four types of Reactors.

条件では、塩素化はスムーズに進むが、アシルクロライドを作るような条件では、反応開始後直ちに、あるいは数分後に塩素化分解が起つて満足な結果が得られなかった。

その原因としてはいろいろな因子が考えられるが、おそらく混合部の温度が部分的に極めて高くなったためであろう。すなわち次次に示すようにアシルクロライドの生成反応熱は 27.0 kcal/mol であるから、熱収支から計算すると、5倍のプロピレンを使用した場合でも約300°Cの温度上昇は避けられない。



もちろんこの数字は完全断熱の状態を考えた場合の値であるが、混合部の構造如何によつてはあるいはこれ以上の温度が部分的に生じることが考えられる。

次に塩素化分解の際の反応熱は 40.0kcal/mol で、同様な計算からその温度上昇は800°Cになる。したがって一度塩素化分解が起ると正常の置換反応にかえることは不可能で、このことは実験結果の教えるとおりでである。

以上の理由から反応装置を設計する場合、均一な混合が行われるように工夫するとともに<sup>13)</sup> 反応熱の影響を混合部に及ぼさないような装置を考える必要がある。

〔7〕後留分の検討

後留分を精留塔(理論段数30段)で精留した結果を Fig. 7 に示した。大部分は90°~120°Cの範囲で留出したが、この留分はその沸点、屈折率、比重、臭素価などの測定結果から1,2ジクロールプロパン、シス1,3

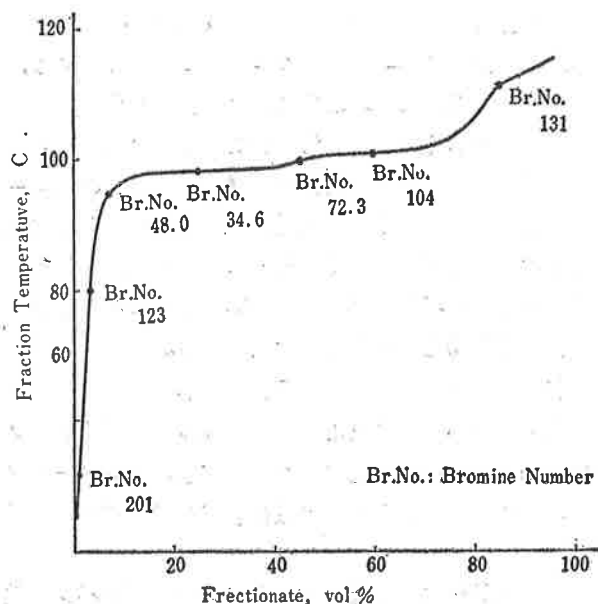


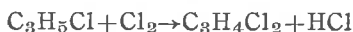
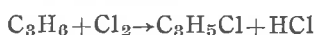
Fig. 7. Distillation curve of heavy ends.

ジクロールプロペン, および, トランス1,3ジクロールプロペンの混合物であることがわかった。45°~90°Cの中間留分は, 沸点および臭素価から2.3.ジクロールプロペン, 3,3ジクロールプロペンなどと考えられるが, その確認は行っていない。なお, トリクロールプロパンの量は微量であった。

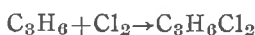
[8]  $C_3H_5Cl + HCl \rightleftharpoons C_3H_6Cl_2$  の平衡

プロピレンの塩素化には次の4種の反応が起っている。

(1) 塩素置換反応



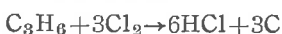
(2) 塩素附加反応



(3) 塩酸附加・脱離反応



(4) 塩素化分解反応



これらのうち, (1), (2), (4), はいずれも不可逆反応と考えられるから, 平衡論的に問題となるのは, (3)に属する反応である。

いま, 次式の平衡反応において, 平衡定数を  $K$ , ジクロールプロパンとアリルクロライドとのモル比を  $r$ , とすると



$$K = r \left( \frac{P}{2+r} \right)^{-1} \quad P \text{ は反応圧力 (atm)}$$

である。したがって, ネルンストの近似式から反応温度,  $t$  と  $K$  との関係を求めると,  $r$  は  $t$  の関数となる。一例として  $P=1 \text{ atm}$ ,  $t=500^\circ\text{C}$  における  $r$  は, 0.0003 と計算された。このことは高温塩素化においては平衡は著しく左辺にかたよっていることを示すものである。しかるに実験結果では同条件において  $r=0.29$  であるから, この塩酸脱離の反応速度は塩素化速度に比較して極めて遅く, そのため, 一度生成したジクロールプロパンはほとんど分解することなくそのまま反応生成物となるものと考えられる。

[9] アリルクロライドの生成機構

前項において述べたように, アリルクロライドはプロピレンの直接塩素化によつて生成し, ジクロールプロパンの熱分解によるものは極めてわずかであると推定した。

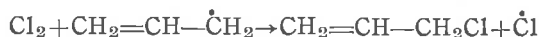
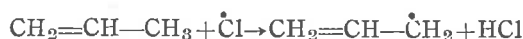
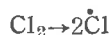
H Groll<sup>4)</sup> によると, 1,2ジクロールプロパンの熱分解による脱塩酸生成物はアリルクロライド, 1ク

ロールプロペン, および2クロールプロペンの混合物で, その混合比は

(55~70) : (30~40) : (<5) である。したがって, プロピレンの高温塩素化によつて生成するこれらの異性体の混合比とは非常に差があるので, アリルクロライドの生成はプロピレンの直接置換塩素化によるものであると断定した。

G. Hearne<sup>11)</sup> はアリルクロライドおよび1クロールプロペンの高温塩素化を行つた結果, 生成したジクロールプロペンの組成はいずれも全く同じであつたことから, ラチカルの平衡機構を報告している。

以上の考え方からアリルクロライドの生成機構を導けば, 極めて一般的な次式のようになる。



## む す び

プロピレンの高温塩素化の実験を行い, 次の結論を得た。

(1) アリルクロライドを収量よく得るための最適な反応条件は, 反応温度, 550~600°C; プロピレンの予熱温度, 300~350°C; プロピレン-塩素混合比, 5:1; 空間速度, 1~2 sec<sup>-1</sup> であつた。

(2) 最適反応条件におけるアリルクロライドの収量は塩素基準で70%, プロピレン基準80%であつた。

(3) 反応条件のなかで最も大きい影響を持つものは反応温度であつた。アリルクロライドを収量よく得るためには, 500~600°Cが必要であつた。500°C以下ではジクロールプロパンの主成が多くなり, また600°C以上では塩素化分解が盛んとなつた。

(4) プロピレンの予熱温度, プロピレン-塩素混合比, 空間速度, プロピレン純度, などの効果は, いづれも反応温度の効果に比較すると小であつた。

(5) 混合部において発火を伴う塩素化分解はアリルクロライドの製造を著しく困難にした。反応器の構造がその重要な因子と考えられたが, さらにその化学工学的な検討を十分行う必要がある。

## 参 考 文 献

- (1) Industrie Chimique Belge, Sep. 1957, p. 1045.
- (2) U. S. P. 2077382 (1937)
- (3) U. S. P. 2130084 (1938)
- (4) H. Groll: Ind. Eng. Chem. 31, 1530 (1939)
- (5) F. Rust: J. Org. Chem. 5, 472 (1940)

- |   |  |
|---|--|
| <p>(6) E. Williams : Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 37, 157 (1941)</p> <p>(7) U. S. P. 2321472 (1943)</p> <p>(8) U. S. P. 2410647 (1946)</p> <p>(9) A. Fairbairn : Chem. Eng. Prog. 43, 280 (1947)</p> <p>(10) Shell Chem. Corp. "Allyl Chloride" (1950)</p> | <p>(11) G. Hearme : J. Am. Chem. Soc. 75, 1392 (1954)</p> <p>(12) 小松和 : 東工試 1951年 239</p> <p>(13) T. Chilton : Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 25, 102 (1930)</p> <p>(14) H. Lucas : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10, 140 (1938)</p> |
|---|--|