

プロピレンの塩素化利用に関する研究 (第2報)

アリルクロライドの加水分解 (その1)

井	沢	正	一
小	野		勲
多	田	秀	雄
内	田	恭	子

Studies on Chlorine Derivatives of Propylene [2]

Hydrolysis of Allyl Chloride with Alkali Soln. (1)

Shoichi Izawa

Isao Ono

Hideo Tada

Kyoko Uchida

In our first report,¹⁾ manufacture of allyl chloride by high temperature chlorination of propylene was discussed.

The present paper deals with the results of researches undertaken by us on hydrolysis of allyl chloride with alkali solution.

Our experimental results showed:

1. The reaction proceeded apparently as the second order reaction, and the velocity constants obtained were 0.007 to 0.08 l/sec. mol. according to the reaction condition.
2. Reaction temperature and alkali concentration were found to have a great influence on the yield of allyl alcohol; the optimum temperature was 120 degrees C and the suitable concentration was 0.384 mol/l.
3. Volume of reactant in autoclave had considerable effect on the product, but mol ratio of alkali to allyl chloride little influence.
4. Addition of emulsifier was found to be effective, when higher concentration soln. of alkali carbonate or bicarbonate was used.
5. Use of alkali carbonate or bicarbonate resulted in high reaction pressure, and alkali hydroxyde increased the formation of diallyl ether.

1. まえがき

プロピレンの塩素化利用の一つとしてとりあげた高温塩素化によるアリルクロライドの製造実験は、すでに報告したように比較的良好な成績を示し、その工業化も可能である。¹⁾ しかしながらアリルクロライドはその構造式からもわかるようにきわめて反応性にとんでいるので、これから導かれる物資は少なくない。また、そのなかには工業的な利用価値の大きいものが多く、その有効利用をはかることはきわめて重要なことである。(Table 1 参照)

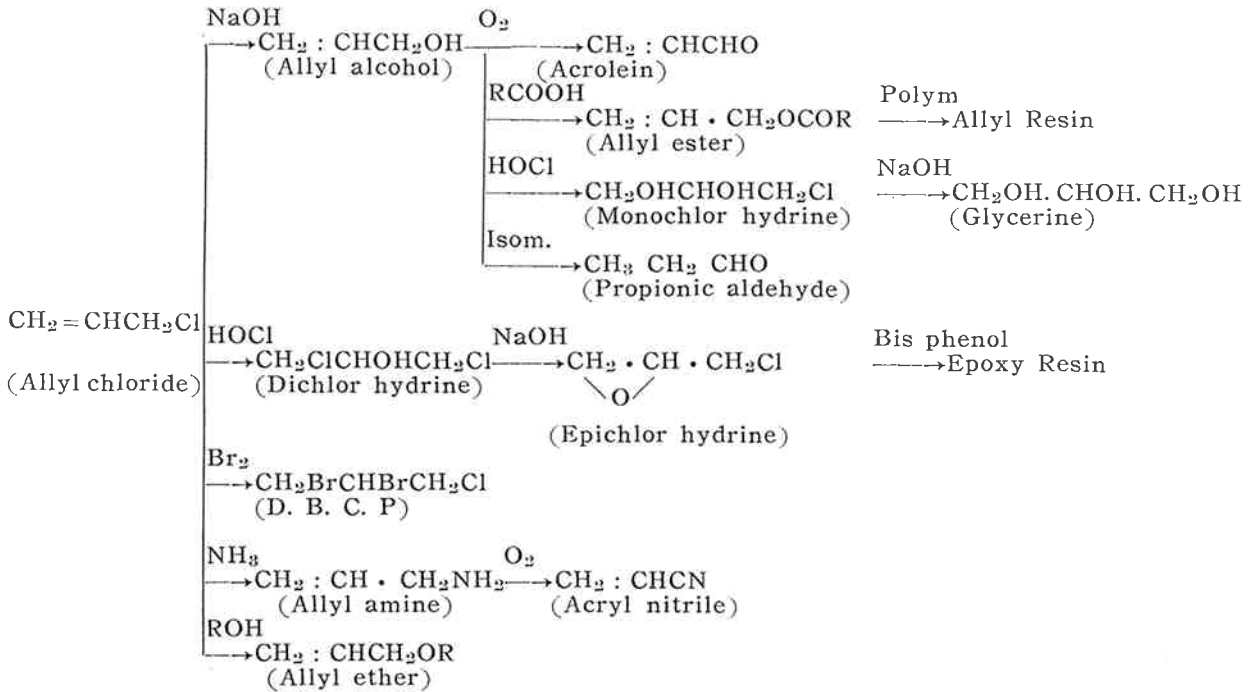
本報告はその一つとして、アリルクロライドの加水分解によるアリルアルコールの製造について検討したものである。アリルクロライドの加水分解の方法とし

ては、アルカリ性溶液において行う方法および酸性溶液で行う方法の二種類があるが、構造材料の腐食、反応の難易等の点から前者の方法を採用した。なお、この反応に関する文献としては Shell Co. その他によって発表されているものが少なくないが、²⁻⁶⁾ いずれも実験例に乏しい。本報告は前報として回分実験によって得られた結果を報告し、連続実験の成績は次報にゆずる。

2. 実験方法および装置

(1) 原料アリルクロライドはプロピレンの高温塩素化によって製造したもので、沸点範囲 44~45°C 臭素価 208 で純品と考えられるものを使用した。アルカリとしてカセイソーダ、消石灰、炭酸ソーダおよび重炭

Table 1 Important Derivatives of Allyl chloride



酸ソーダ等を使用した。これらはいずれも市販一級試薬である。

(2) 実験方法は電気加熱の攪拌式オートクレーブを用いて行った。すなわち、アリルクロライドは沸点が低いので (45°C) 常圧下では反応温度が低く、反応速度が極めて遅いので加圧下で行う必要がある。まず一定量のサンプル (10~60 g) をアンプルに採取して封入し、これをアルカリ溶液と一緒にオートクレーブに入れ、密閉後加熱する。反応温度まで上昇した後、カキマゼ翼の回転によってアンプルを破砕し、反応を開始する。反応熱が小さいので温度は $\pm 3^\circ\text{C}$ の範囲に保つことができる。一定の反応時間 (1~3 hrs) を経過すると、加熱およびカキマゼを止め、放冷する。一夜放置後、反応液をとり出し、一部を分析のサンプルとして使用し、残りを分留によって次のフラクションに分ける。

75~85°C 初留

85~90°C 本留

90~100°C 後留

このうち初留は、アリルアルコール、チアリルエーテルおよび水の三成分の共沸混合物で、留出物は二層に分れる。上層はチアリルエーテルの多い成分、下層はアリルアルコールと水との混合物である。本留はアリルアルコールと水との共沸混合物 (b.p. 88.7°C) でアリルアルコールの濃度は 72.3 wt.% である。後留はアリルアルコールの希薄水溶液であって、アルコールの含量は非常に少ない。

一方反応液の分析用サンプルから、Cl', OH' および二重結合をそれぞれ定量し、反応率、残留アルカリ、蒸溜損失を算出した。なお二重結合の分析方法としては前報と同じく臭素価を求めたのであるが、アリルクロライドの場合とやや異っているので参考のために、その要領を述べる。

試薬 0.5N KBr+KBrO₃ soln.

6 N H₂SO₄ soln.

20% KI soln.

0.1N Na₂S₂O₃ soln.

分析方法 0.5N KBr+KBrO₃ soln. 1cc を略図に示すような三方活栓付きの共栓をもった容量 250cc の円錐フラスコに取り、フラスコの管Aを通じてアスピレーターで減圧にする。ついで付属漏斗Bから 6 N H₂SO₄ 1cc を加え 1~2分放置して臭素を遊離させる。つぎに、あらかじめ二重結合が約 0.4N 程度に調整したサンプル1cc を加え、水 10cc を 3回に分けて十分に洗浄してフラスコに入れる。

フラスコを黒布でおおい 5~7分よくフリマゼした後、20% KI soln. 3cc を加えてフラスコを更に 5分間振り、ついで、減圧を常圧にもどして共栓をとり、遊離した I₂ を 0.1N Na₂S₂O₃ で滴定する。精度はきわめてよく $\pm 0.2\%$ である。

$$\text{計算式} \frac{58.078 \times (A-B) \times n}{2000 \times S} = \text{アリルアルコール}$$

g/cc

プロピレンの塩素化利用に関する研究 (第2報)

Table 2 Apparent reaction velocity constants under various conditions

No.	Alkali used	React. Temp. (°C)	Vol. of Liquid (cc)	Kind of Stirrer	R.P.M. of Stirrer	Additive	Apparent React. Vel. Const. (1/sec. mol)
1	NaOH	140	750	B	110	—	0.010
2	Ca(OH) ₂	〃	〃	〃	〃	—	0.010
3	Na ₂ CO ₃	〃	〃	〃	〃	—	0.009
4	NaHCO ₃	〃	〃	〃	〃	—	0.010
5	NaOH	140	〃	A	〃	—	0.030
6	〃	120	〃	〃	〃	—	0.025
7	〃	160	〃	〃	〃	—	0.031
8	〃	180	〃	〃	〃	—	0.030
9	〃	140	500	〃	〃	—	0.008
10	Na ₂ CO ₃	〃	〃	〃	〃	—	0.009
11	NaOH	〃	750	〃	55	—	0.007
12	〃	〃	〃	〃	110	Na-Oleate	0.050
13	〃	〃	〃	B	〃	〃	0.018
14	〃	〃	〃	A	〃	N ₂	0.030

A : 空試験に消費した Na₂S₂O₃ soln. の cc 数

B : サンプル分析に消費した Na₂S₂O₃ soln. の cc 数

n : Na₂S₂O₃ の規定度

S : 試料 cc 数

3. 実験結果および考察

〔1〕 反応速度

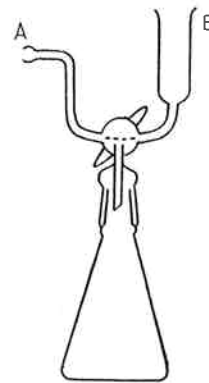
反応開始後、一定時間ごとにオートクレーブより反応液を少量ずつ抜き出して Cl' およびアリルアルコールとの濃度を分析し、反応曲線を求めた。Fig. 1 に反応曲線の一例を示す。Fig. 1 の反応条件は、温度140°C、カセイソーダ濃度 0.384mol/l アリルクロライド対モル比 1.1、回転数 110rpm であった。なお、アルカリとして炭酸ソーダを使用した場合の反応曲線は Fig. 2 に示した。この場合の反応条件はカセイソーダの場合と同様である。石灰乳および重炭酸ソーダを用いた場合も Fig. 2 とほとんど同様な曲線となったので省略する。

これらの反応曲線から次のことが観察される。

(1) 食塩あるいは塩化カルシウムの生成曲線はアリルクロライドおよびアルカリ濃度の二次反応として近似している。しかしアリルアルコールの生成曲線は食塩あるいは塩化カルシウムの曲線に一致せず、し

かも時間の経過とともに減少する傾向がある。

(2) アリルクロライドの加水分解は液液異相系反応であるから両相の混合状態によって反応速度は著しく異ってくるはずである。各種条件下における見かけの反応速度恒数を求めてみると、Table 2 のようになった。



すなわち、アルカリの種類、反応温度は見かけの反応速度恒数にほとんど影響を与えないが、オートクレーブ内の液量、スターラーの型式および回転数、乳化剤等は両相の混合状態を支配するものだけに、その影響は顕著である。

(3) 食塩の生成曲線とアリルアルコールの生成曲線の差は反応副生物の量を表わしているが、この量はアルカリの種類によってかなり差がある。すなわち、カセイソーダを使用すると副生物は20%程度にもなるが、石灰乳、炭酸ソーダおよび重炭酸ソーダを使用する場合は10%近くである。また、反応副生物の量はアルカリの種類のほか反応温度、アルカリ濃度によっても著しく変化するので項を改めて説明する。

〔2〕 反応温度

プロピレンの塩素化利用に関する研究 (第2報)

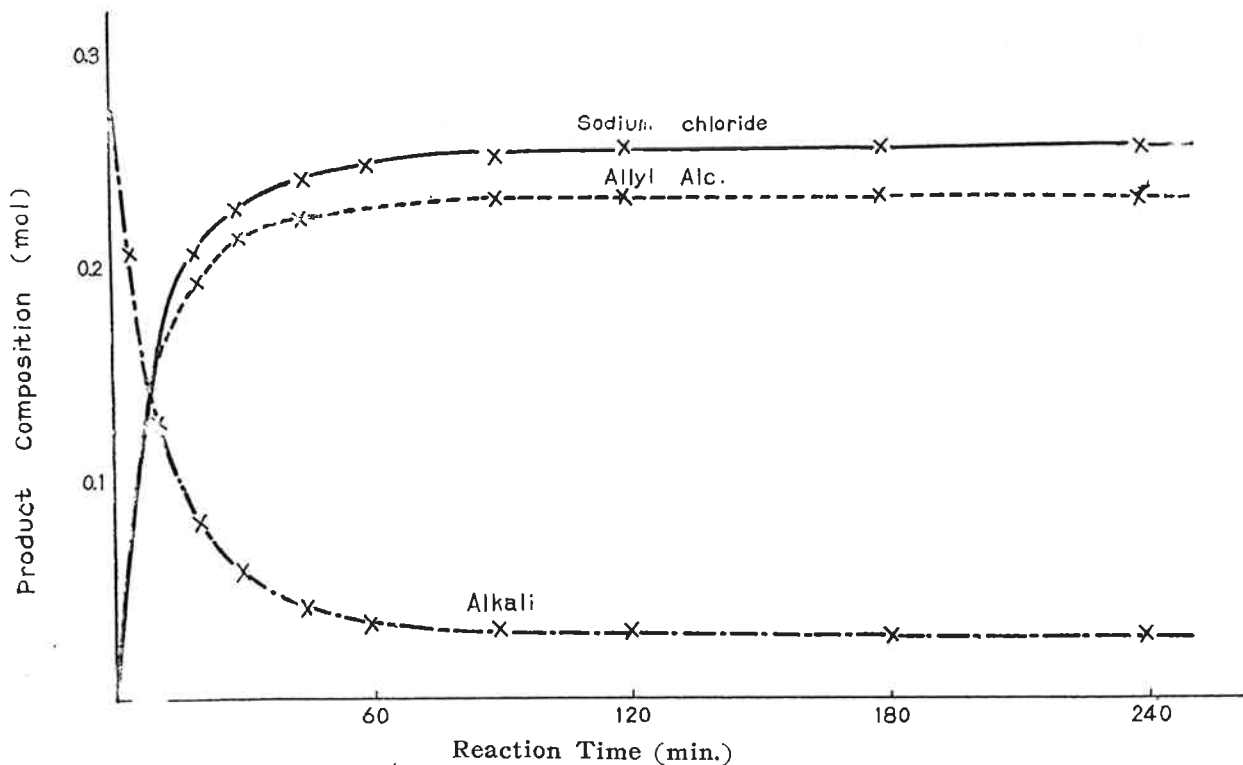


Fig. 1 Hydrolysis curve of allyl chloride with NaOH.

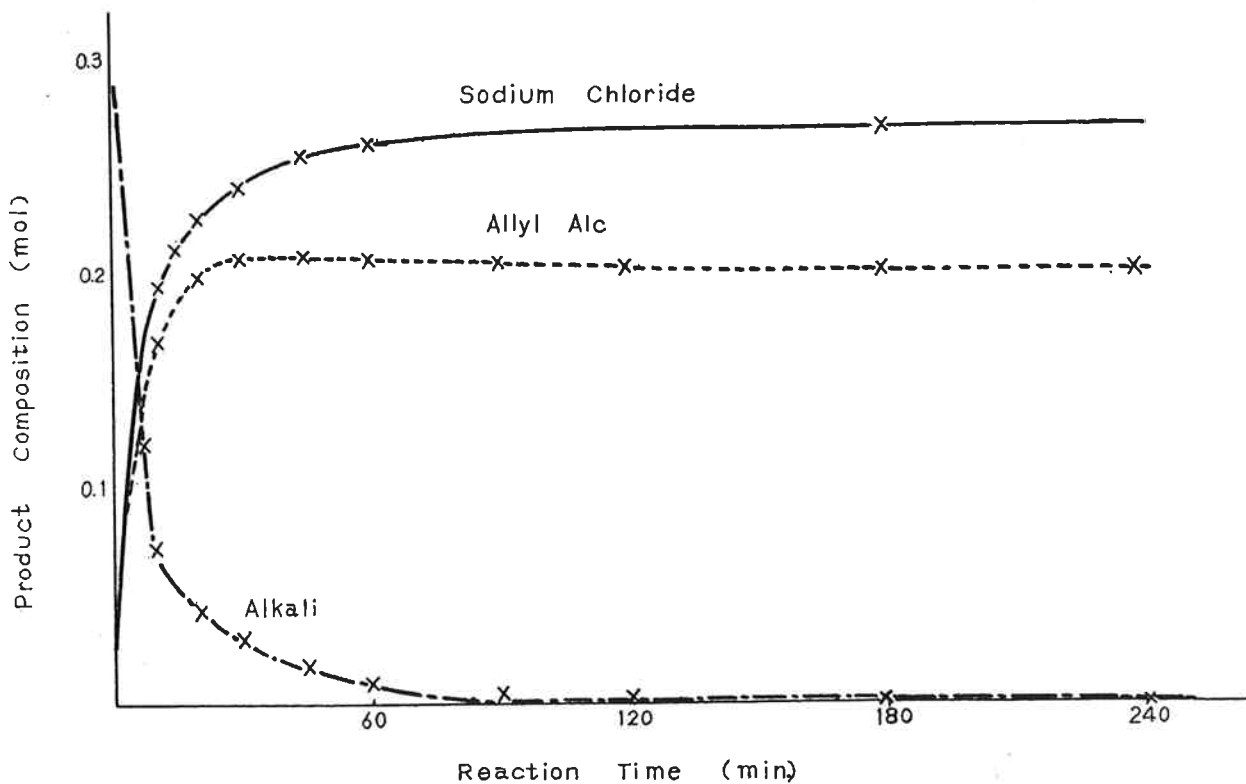


Fig. 2 Hydrolysis curve of allylchloride with Na₂CO₃

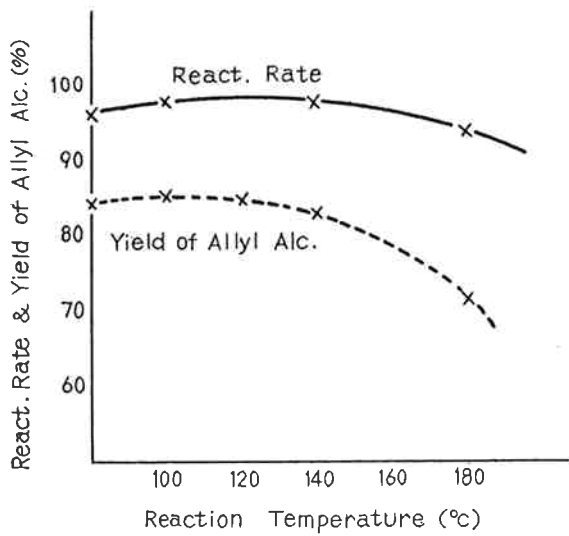


Fig. 3 Effect of react. temp. on react. rate and yield of allyl alc. when hydrolyzing with NaOH.

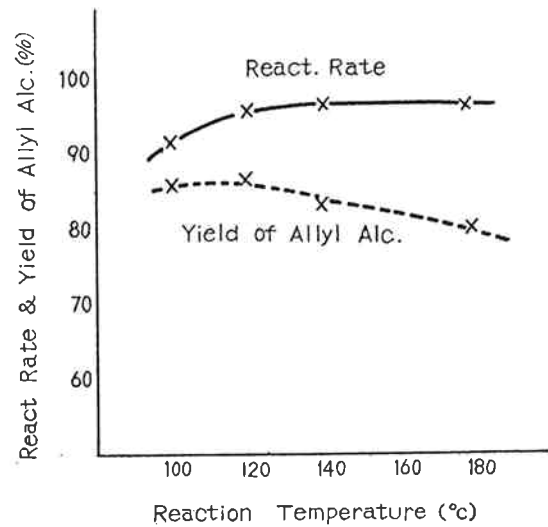


Fig. 4 Effect of react. temp. on react. rate and yield of allyl alc. when hydrolyzing with $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

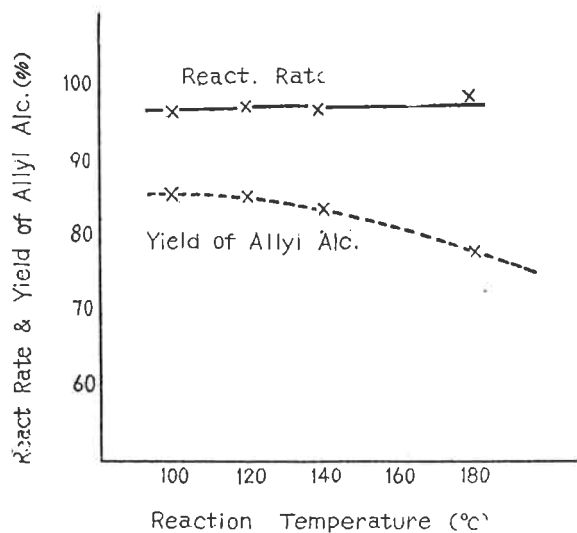


Fig. 5 Effect of react. temp. on react. rate and yield of allyl alc. when hydrolyzing with Na_2CO_3 .

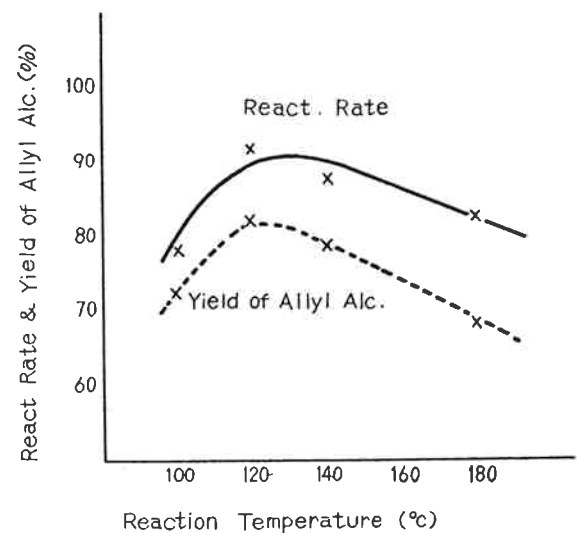


Fig. 6 Effect of react temp. on react. rate and yield of allyl alc. when hydrolyzing with NaHCO_3 .

反応温度の反応率およびアリルアルコール収量に及ぼす影響を検討した結果を Fig. 3 ~ Fig. 6 に示す。この場合の他の反応条件は、反応時間 120分、反応液量 750cc、水/アリルクロライド重量比、37.5/1、アルカリ濃度、0.383mol/l、アルカリ/アリルクロライドモル比 1.1/1、乳化剤は加えない。

これらの図から最も適当な温度はアルカリの種類を問わず 120°Cであり、140°C以上になるとだいにアリルアルコールの収量が悪くなるのがわかる。実際にも反応温度が140°C以上の場合、反応液が黒褐色となり、かつ著しく濁っている。これは粘調な重合

生成物が増加するためである。

〔3〕 アルカリ濃度

Fig. 7 ~ Fig. 10 に各種アルカリの濃度の影響を示す。これらの実験条件は、反応温度120°C (参考のためにカセイソーダおよび石灰乳の場合は 140°Cで行った結果を Fig. 7' および Fig. 8' に記載する) 反応時間 120分、反応液量 750cc、アルカリ/クロライドモル比 1.1/1、乳化剤はカセイソーダおよび石灰乳の場合は加えないが、炭酸ソーダおよび重炭酸ソーダの場合は液量の 0.01% のオレイン酸ソーダを加えた。

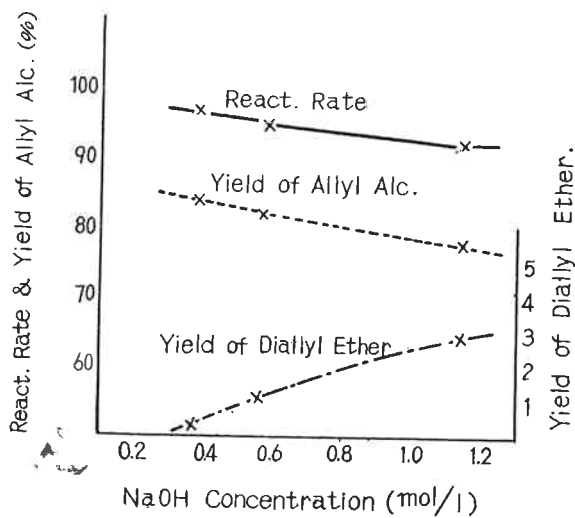


Fig. 7 Effect of NaOH concn. on react. rate, yield of allyl alc. and diallyl ether at 120°C.

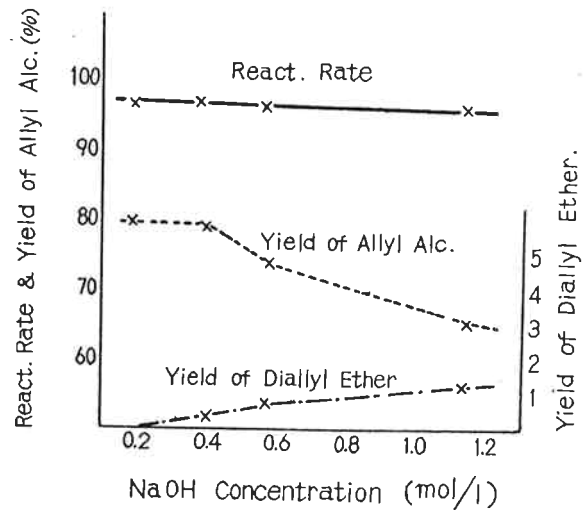


Fig. 7' Effect of NaOH concn. on react. rate, yield of allyl alc. and diallyl ether at 140°C.

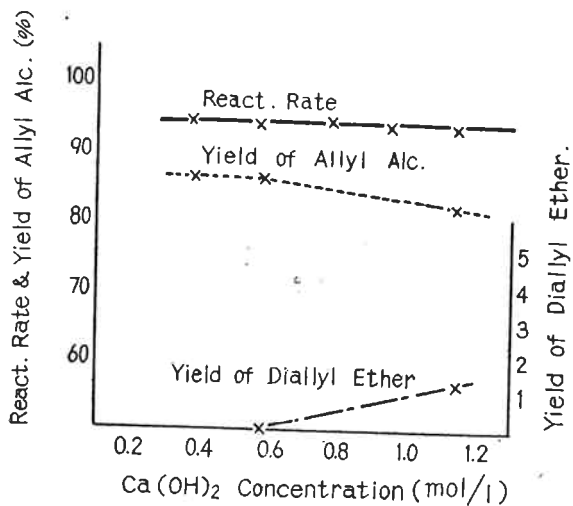


Fig. 8 Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concn. on react. rate, yield of allyl alc. and diallyl ether at 120°C.

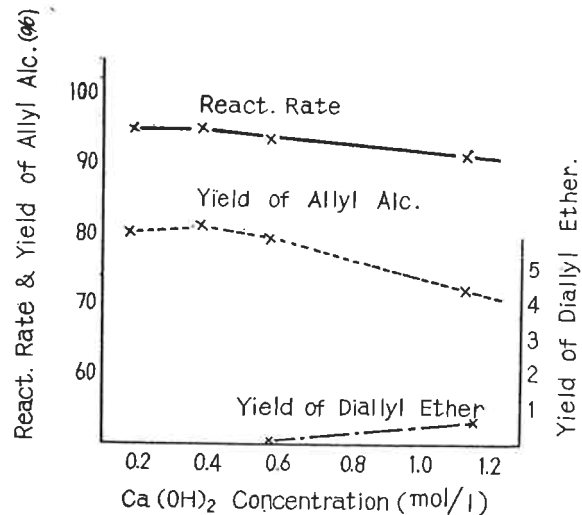


Fig. 8' Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concn. on react. rate, yield of allyl alc. and diallyl ether at 140°C.

各種のアルカリに共通して、アルカリ濃度が大きくなると反応率およびアリルアルコールの収量はしだいに減少している。これはやはり重合生成物およびジアリルエーテルの副生によるものである。特に後者はカセイソーダを使用した場合に多く、また140°Cの場合よりも120°Cの時が多いのは興味深い。炭酸ソーダおよび重炭酸ソーダの場合はジアリルエーテルの生成はほとんどない。したがってカセイソーダおよび石灰乳の場合は濃度を濃くするにしたがってアリルアルコールの収量が下がるのは、ジアリルエーテルの生成が増加するからであり、炭酸ソーダおよび重炭酸ソーダの

場合は、反応率が不良となるために、アリルアルコールの収量が低下するものと考えられる。いずれにしても本実験の範囲では0.4mol/lの濃度が最適であり、アルカリとしては乳化剤を添加した炭酸ソーダが最高で、石灰乳がこれにつき、カセイソーダおよび乳化剤を添加した重炭酸ソーダはわずかに収量が落ちていく。乳化剤の効果については別項に述べる。

〔4〕 反応液量

実験方法において述べたように本実験に用いたオートクレーブは、内容1ℓのステンレス(SUS7)製、権型カキマゼ式のものである。したがって反応液量が

プロピレンの塩素化利用に関する研究 (第2報)

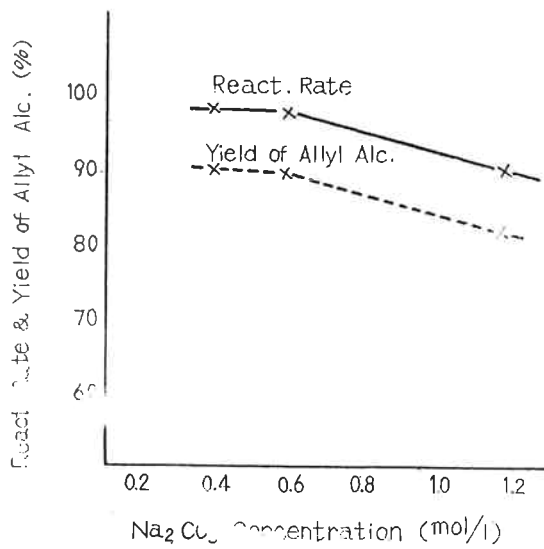


Fig. 9 Effect of Na₂CO₃ concn. on react. rate and yield of allyl alc. at 120°C.

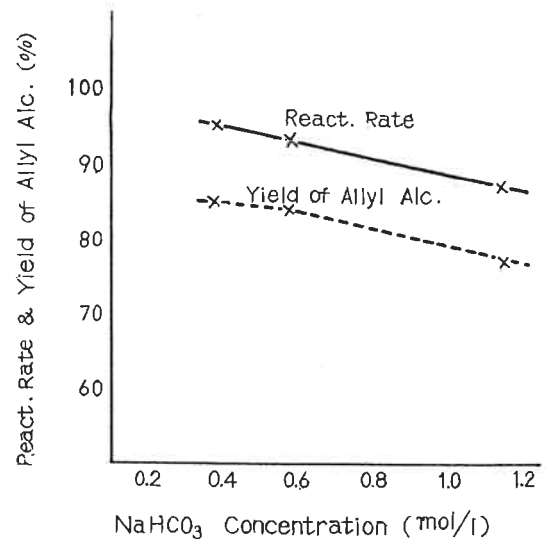


Fig. 10 Effect of NaHCO₃ concn. on react. rate and yield of allyl alc. at 120°C.

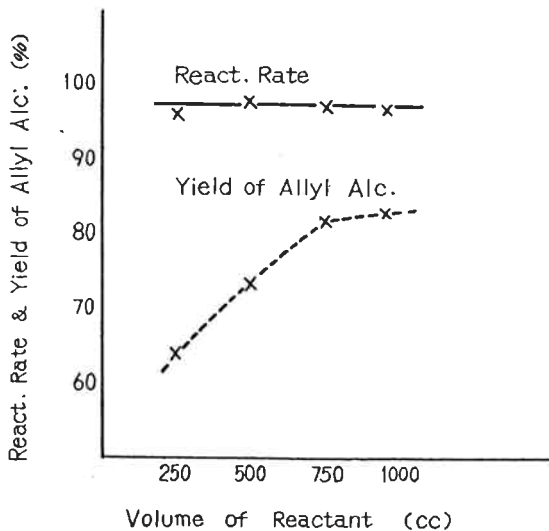


Fig. 11 Effect of volume of reactant on react. rate and yield of allyl alc.

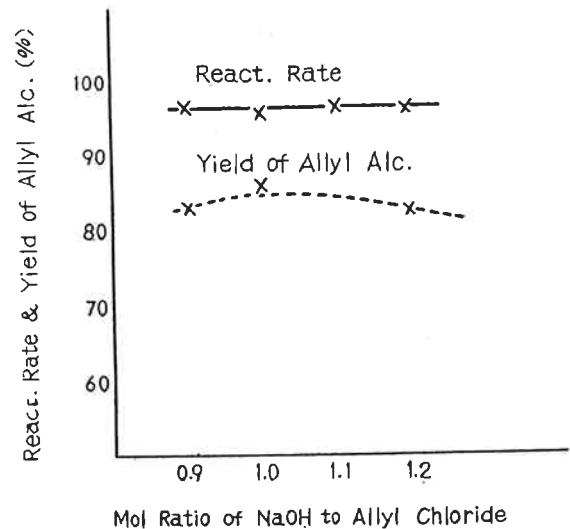


Fig. 12 Effect of mol ratio of NaOH on react. rate and yield of allyl alc.

少ない場合は、アリルクロライドの蒸気が接触する金属面が多くなり、腐食の点ばかりでなく、アリルアルコールの収量にも悪影響を及ぼすことが考えられる。Fig. 11 は反応液量の影響を検討するための実験結果であって、この場合の反応条件は、反応時間 120分、反応温度 140°C、カセイソーダ濃度 0.384mol/l、アルカリ/アリルクロライドモル比 1.1/1、乳化剤は加えない。

図より明らかなように反応液量の著しい影響が見られ、少なくとも 750cc 以上でなければアリルアルコールの好収量は期待できない。実際に反応液は液量が少ないほど着色の度合が大で、重合生成物が多くなっ

ている。この事実は前述のような金属面の影響のほか、カキマゼの不十分ということも考えられるが、同型のガラス円筒で行った実験によると液量の多少は液の混合に大きな相違が見られなかったことからして、前者の化学的効果が原因となるものと思われる。

〔5〕 アルカリのモル比

Fig. 12 にアリルクロライドに対するカセイソーダのモル比の影響を検討した実験結果を示す。すなわち反応率およびアリルアルコールの収量には大きい効果は見られない。しかし 1.0 モル以下の場合には反応液は当然酸性を示してくるから、装置材料の腐食という点から好ましくない。また 1.1 モル以上の場合も、ア

ルカリの損失となり、結局 1.0~1.1 モルの範囲が適当である。なお、Fig. 12 の反応条件は、反応時間 120分、反応温度 120°C、カセイソーダ濃度、0.314~0.402mol/l、反応液量 750cc、乳化剤は加えない。

[6] 添加剤

反応速度を増加せしめるための乳化剤として、オレイン酸ソーダの影響、また、重合反応の抑制剤として、ハイドロキノン、テトラクロールハイドロキノン、および空気の窒素置換効果等を検討した。

(1) 乳化剤の効果

Table 2 に記したようにオレイン酸ソーダを微量添加すると反応速度は2倍近くになる。したがって反応系がよくなることは当然考えられるが、その外にアリルクロライドが急速に消費されるので、ジアリルエーテルの生成が少なくなり、アリルアルコールの収量が向上することが期待される。実験の結果によるとアルカリ濃度が 0.384mol/l の場合には、ほとんど乳化剤の影響を認めることができないが、アルカリ濃度が 0.576mol/l の炭酸ソーダおよび重炭酸ソーダの場合には、著しく収量の向上が見られた。しかしながら、カセイソーダを使用する場合にはほとんどその効果は認められない。アルカリ濃度が 0.576/l の場合の実験結果を図示すれば、Fig. 13 のとおりである。この場合の実験条件は、反応時間 120分、反応温度120°C、反応液量 750cc、アルカリ/アリルクロライドモル比 1.1/1 である。

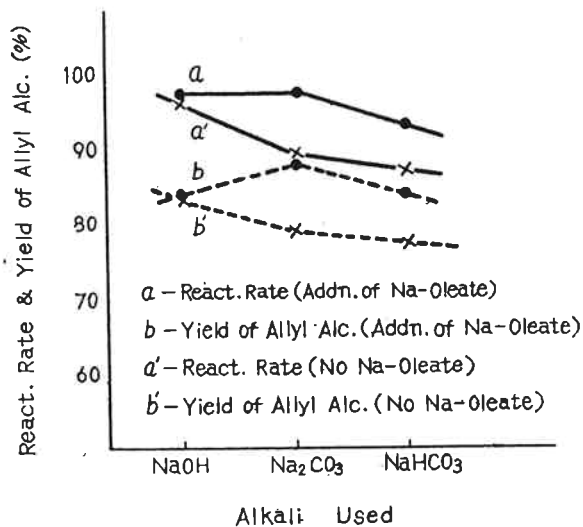


Fig. 13 Effect of Na-oleate on react rate and yield of allyl alc.

(2) 重合抑制剤の効果

反応率に比べてアリルアルコールの収量が小さいのは、ジアリルエーテルの生成のほか、アリルアルコ

ールの重合反応が起るためである。したがって重合抑制剤の添加が好影響をもたらすことが考えられたが、実験の結果はほとんど効果なく、かえってマイナスの影響を与えたものが多かった。実験に使用した抑制剤は次のとおりである。

- 1) ハイドロキノン (20mg)
- 2) テトラクロールハイドロキノン (20mg)
- 3) 塩基性炭酸銅 (200mg)
- 4) 硫酸水銀 (200mg)
- 5) 窒素 (オートクレーブ中の空気を完全に置換)

[7] 反応圧力

反応圧力は使用するアルカリの種類によって著しく異なる。すなわち、炭酸アルカリを使用すると炭酸ガスの発生のために、圧力は著しく高くなる。参考のために、その圧力変化を図示すれば、Fig. 14 のとおりである。すなわち、カセイソーダと石灰乳はほとんど同一の曲線を見せているが、炭酸ソーダおよび重炭酸ソーダは非常に高い圧力を示している。この場合の反応条件は、反応温度 120°C、反応液量 750cc、アルカリ濃度 0.384mol/l、アルカリ/アリルクロライドモル比 1.1/1 であるが、反応温度が高くなり、かつアルカリ濃度を増加すればするほど、発生炭酸ガスおよ

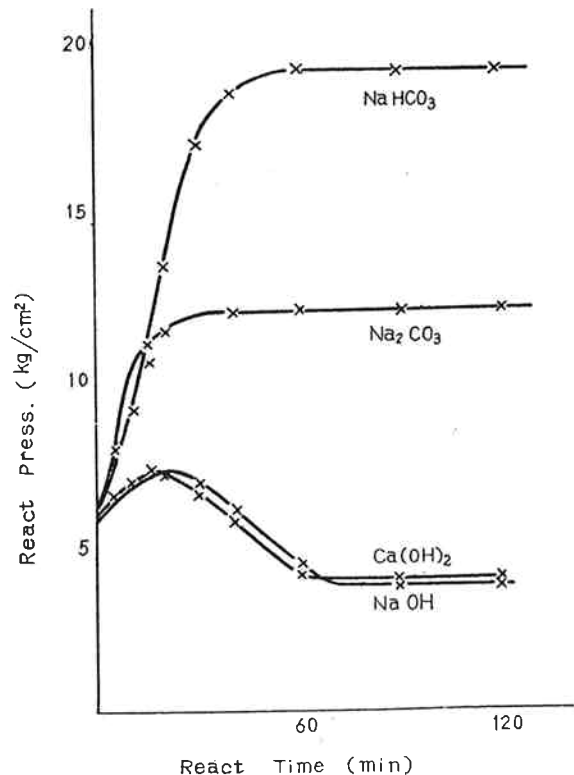


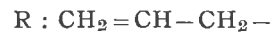
Fig. 14 Changes of react. press. with various alkali at 120°C.

プロピレンの塩素化利用に関する研究 (第2報)

び生成物の蒸気圧が大となるため、圧力は幾何級数的に上昇する。たとえば、反応温度 180°C、カセイソーダ濃度 0.384mol/l の場合は、最終圧力は 12kg/cm² であり、反応温度 120°C、重炭酸ソーダ濃度、1.152mol/l の場合は 65kg/cm² となる。そしてこの指示圧力は生成物の蒸気圧および発生炭酸ガス量から計算した数字に良く一致する。また、この曲線は当然のことながら、反応曲線によく比例しているから、反応の状態を圧力の観察から判断することができる。

〔8〕 副反応について

アリルクロライドのアルカリ性加水分解を一般式で表わせば (i) 式のとおりであり、その反応機構は Andrews⁹⁾ Hughes¹⁰⁾ 等によって研究され、いわゆる SN₂ 反応として知られている。



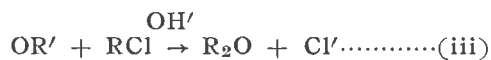
しかしながら実際の反応においては、この主反応のほか次に次の三つの副反応が起ることが考えられる。

- (1) エーテルの生成反応
- (2) 重合反応
- (3) オレフィンの生成反応

これらのうち、最後のオレフィンの生成反応は本実験の場合はほとんど皆無であるから問題はなく、(1)および(2)の反応について考えてみよう。

(1) エーテルの生成反応

(i) 式で生成した ROH は過剰の OH' によって (ii) 式、さらに (iii) 式の反応を行い、結局、R₂O すなわち、ジアリルエーテルとなる。



すなわち、エーテル化反応は反応液中の OH' の濃度によって進行するものであるから、できるだけ反応液の OH' は小さく、すなわち中性にすべきである。しかし本実験のような回分式反応の場合には反応液を中性にすることは絶対に不可能で、わずかに反応終了後の OH' をアルカリ/アリルクロライドモル比によってコントロールできるだけである。したがって、カセイソーダや石灰乳を用いた場合、特に高濃度で使用する場合は、ジアリルエーテルの生成が増加し、また重炭酸ソーダを用いた場合は高濃度でもジアリルエーテルの生成が少ないという実験結果は、これによってよく説明することができる。

(2) 重合反応

アリルアルコールはその構造式から明らかなように、分子内に二重結合を有しているの、これを高温

に加熱すると次式のように重合してポリ(アリルアルコール)となる。

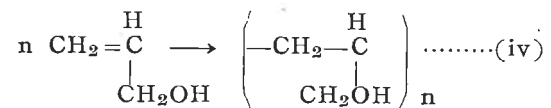


Fig.15 は、アリルアルコール 0.324mol/l の反応液を還流冷却器の下で煮沸して、その重合率を臭素価の測定によって検討したものである。すなわちアリルアルコールの水溶液は 100°C においても 5 時間の煮沸で約 10% が重合することがわかる。この結果から前述の反応条件の検討の場合の実験結果を再検討してみると、ジアリルエーテルの生成が少ない場合でも反応率とアリルアルコールの収量にはかなりの差があること、また反応温度が高くなると、その差はますます大きくなること等の原因は、この重合反応によるアリルアルコールの消費にあることがわかる。さらに分別蒸留の際のアリルアルコールの損失が常に 3~6% あることもよく説明できる。したがって、重合反応を抑制する添加剤の撰択が問題となるわけであるが、今までの実験では十分効果のあるものを発見できなかった。

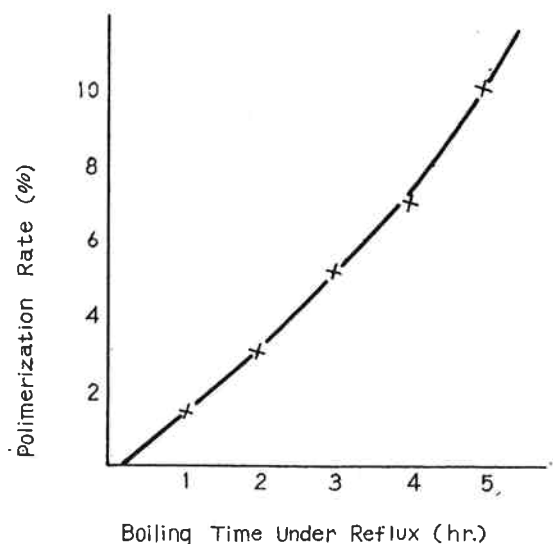


Fig. 15 Polymerization of dil. allyl alc. under reflux.

4. む す び

アリルクロライドのアルカリ溶液による加水分解を行い、アリルアルコールを好収量で得るための反応条件を検討した。その要点は次のとおりである。

(1) アリルクロライドの加水分解速度はアリルクロライドとアルカリ水溶液との混合状態を左右する因子、たとえば攪拌速度、反応液量、乳化剤等によってかなり影響されるが、ある一定の反応条件では見かけ

プロピレンの塩素化利用に関する研究 (第2報)

上、二分子反応として進行する。

(2) アリルアルコールの最高収量は、次の反応条件によって89.5%であった。反応温度 120°C, 反応時間 120分, アルカリ濃度 Na_2CO_3 0.384mol/l 反応液量750cc, アルカリ/アリルクロライドモル比1.1/1, 乳化剤添加。

(3) アリルアルコールの収量に最も影響を与える反応因子は、反応温度およびアルカリ濃度である。前者は 120°Cが適当で、後者は 0.384mol/l が好収量を与えた。

(4) アルカリの種類は反応速度にはあまり影響がないが、それぞれ次のような特徴をもっている。

- 1) 炭酸アルカリを使用すると、ジアリルエーテルの生成が少ない利点があるが、炭酸ガスのために反応圧力がきわめて高くなる。また濃度が高い場合は乳化剤の添加が必要である。
- 2) 石灰乳は、本実験のような回分式装置の場合は、カセイソーダに比較して、ジアリルエーテルの生成が少なくて有利なアルカリ剤であるが、連続式加水分解の場合は高圧スラリーポンプの問題を解決しなければならない。
- 3) カセイソーダは以上の欠点がないかわりに、濃度が高い場合にはジアリルエーテルの生成が著しく大となる。カセイソーダを用いた場合の最高収量およびその時の反応条件は次のとおりである。

反応温度 120°C, 反応時間 120分, アルカリ濃度 NaOH 0.384mol/l, 反応液量 750cc, アルカリ/アリルクロライドモル比 1/1, アリルアルコール収量 86.5%

(5) 反応液量は750cc以上がよい。アルカリ/アリルクロライドモル比はほとんど影響がない。乳化剤は炭酸アルカリを使用する場合に効果がある。

文 献

- 1) 小野, 藪田, 内田: 東洋曹達研究報告, 2, 2 13 (1958)
- 2) U.S.P. 2072016 (1937)
- 3) E. Williams: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 37, 157 (1941)
- 4) M. Tamele: Ind. Eng. Chem., 33, 115 (1941)
- 5) U. S. P. 2313767 (1943)
- 6) U. S. P. 2318033 (1943)
- 7) U. S. P. 2323782 (1944)
- 8) A. Faubairn: Chem Eng. Prog., 43, 280 (1947)
- 9) L. Andrews: J. Am. Chem. Soc., 70, 3456 (1948)
- 10) E. Hughes: Trans. Faraday., 34, 185 (1938)