

塩素化炭化水素のガスクロマトグラフィー： EDC, PDC の微量不純物

高木利治
相浦惇人
山田義人
斎藤光高

Analysis of Chlorine Derivatives of Hydrocarbons by Gas Chromatography: Trace Impurities in EDC and PDC

Toshiharu Takagi
Makoto Aiura
Yoshito Yamada
Mitsutaka Saito

Trace impurities in EDC (1,2-dichloroethane) and PDC (1,2-dichloropropane) were identified with the aid of gas chromatography. EDC prepared by chlorination of ethylene and PDC obtained as the byproduct of propylene oxide synthesis were used for the samples.

The impurities in EDC are found to comprise chlorine derivatives of ethylene, methane and ethane and 1-bromo-2-chloroethane which is presumed to be made by addition of bromine chloride to ethylene. It is also presumed that chlorine is contaminated with trace bromine.

PDC contains various impurities comprising chlorine derivatives and oxygen containing chlorine compounds, e. g. chloropropylethers, which are obtained by the reaction of hypochlorite on propylene and or saponification of chlorohydrins.

まえがき

工業的にエチレンの塩素化によって得られる1,2ジクロルエタン(EDC)及びプロピレンからプロピレンオキサイドを合成する際に副生する1,2ジクロルプロパン(PDC)これらを製品化したときに含まれる微量不純物をガスクロマトグラフィーによって分析した。その結果、EDC中にはエチレンの塩素付加物及び塩素置換体以外に、塩素中に微量含まれている臭素による反応生成物を、又、PDC中には、塩素化炭化水素以外に次亜塩素酸の作用やその後のアルカリ分解によって生成した塩素化ジプロピルエーテルなどの含酸素化合物を検出し、同定した。

実験 I EDCの微量不純物

EDC(1,2-ジクロルエタン)はエチレンの塩素付加によってつくられるので、次のような不純物が考えられる。

- 1) エチレンに含まれる不純物の塩素付加物及び塩素置換体
- 2) エチレンの塩素置換体
- 3) EDCがさらに塩素化されたもの
- 4) 塩素の中に含まれる不純物と反応したもの

又、水分の作用により、ビス(2-クロルエチル)エーテルが生成するという報告¹⁾がある。

著者らは不純物と推定される既知物質を試料に添加し

てガスクロマトグラムを得、添加前のそれと比較しながら、さらに分離カラムをかえ同様操作をくりかえして同定を行った。なお、これと平行して不純物の蒸留濃縮、分取ガスクロマトグラフによる分取精製を行い、単一物質として赤外スペクトルなどから不純物を分析した。分析手段を Fig. 1 に、又、代表的なガスクロマトグラムを Fig. 2-5 に示す。

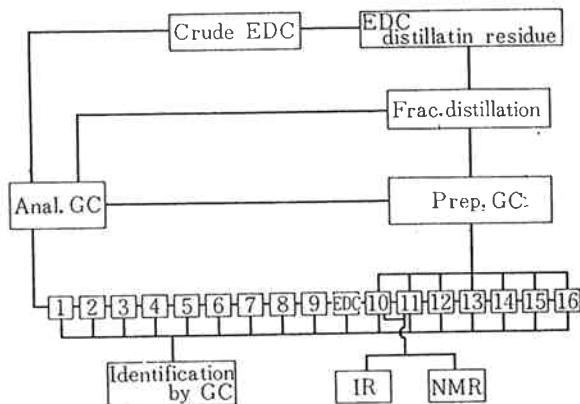


Fig. 1 Procedure of analysis

不純物として同定確認できたものは、ビニルクロライド、ジクロルエチレンなどのエチレンの塩素置換体、トリクロルエタン、テトラクロルエタンなどのポリ塩化エタン及びクロルエタン、1-1ジクロルエタン、クロロホルム、四塩化炭素、1-ブロム-2-クロルエタンなどである。1-ブロム-2-クロルエタンは塩素中に微量含まれる臭素がエチレンに作用して生成したと考えられる。

1. 試料及び試料調製

試 料

- (1) 粗 EDC
- (2) EDC 釜残（粗 EDC より EDC を留去した後の残渣）
- (3) 同定のため試料に添加した既和物質は和光、東京化成、片山化学製の試薬をそのまま用いた。

分 取

不純物 10 は、EDC 釜残を精留濃縮し、精留フラクション 105-110° のものを分取ガスクロマトグラフを用いて分取精製した。分取成分、精留フラクションの純度検定は分析用ガスクロマトグラフで行った。

装置及び操作条件

- (1) 島津分取ガスクロマトグラフ、GC-10A型
カラム：シリコン D. C 550/Shimalite B
温 度：100°C
キャリヤーガス：ヘリウム 約200ml/min
トラップ：ドライアイス-メタノールで冷却

(2) 精留塔

精留塔は塔内径約25mm高さ1mのガラス製自作のもので、充填物には外径 5mm のガラス製一重環を用いた。

2. 推定物質混合による定性分析

粗 EDC のガスクロマトグラムに於て、それぞれのピ

1. Ethylene
2. Chloromethane
3. Vinyl chloride
4. Chloroethane
5. 1,1-Dichloroethylene
6. trans 1,2-Dichloroethylene
7. 1,1-Dichloroethane
8. Carbon tetrachloride
9. Chloroform
10. 1-Bromo-2-chloroethane
11. 1,1,2-Trichloroethane

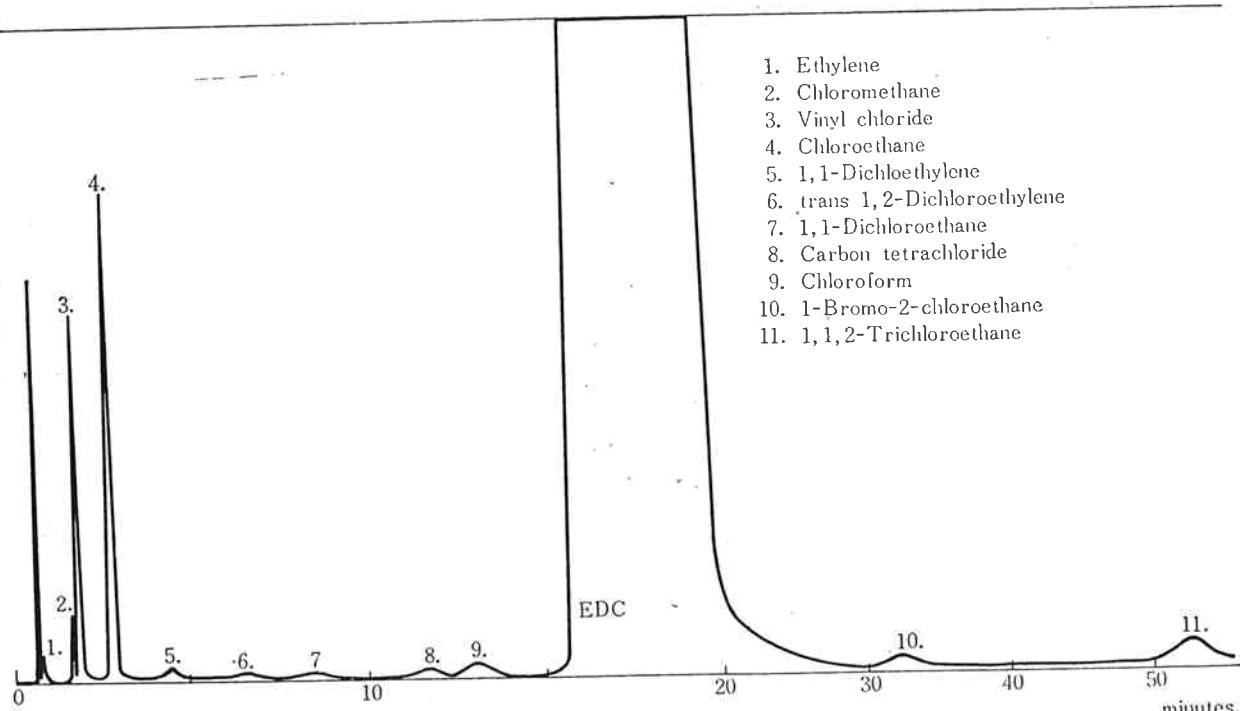
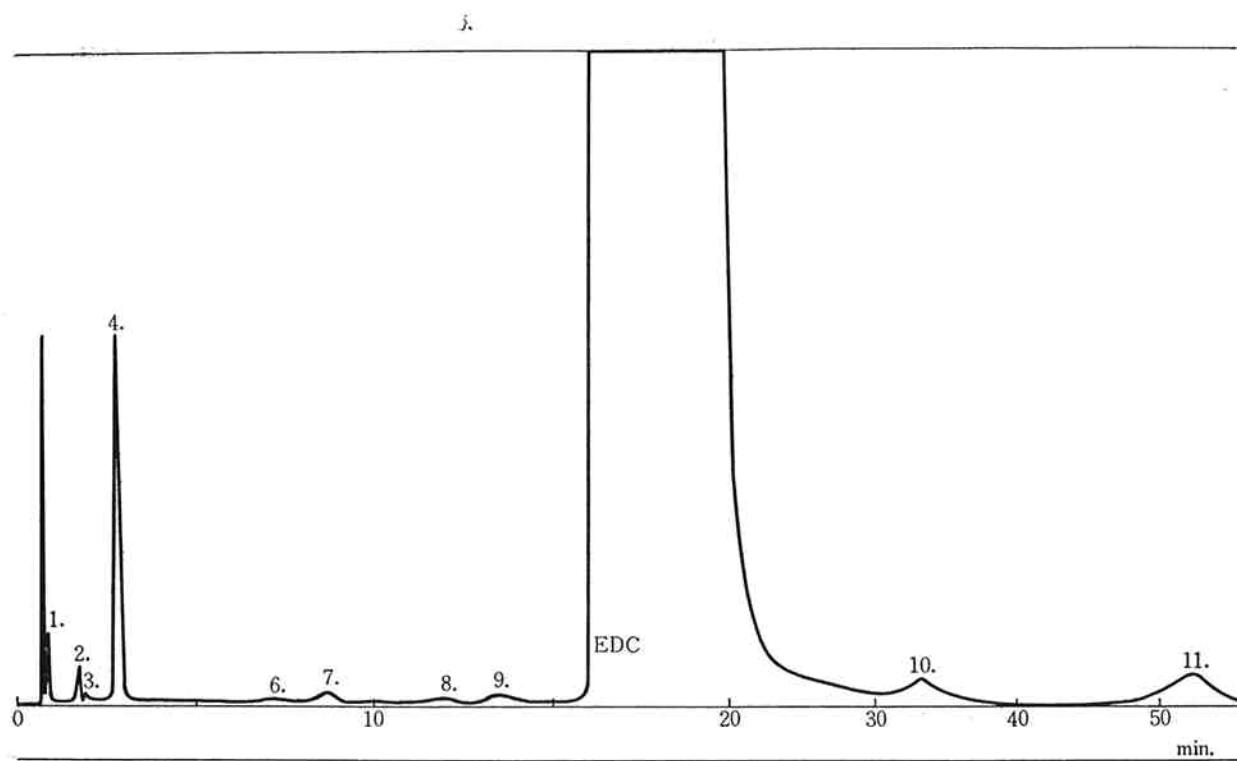
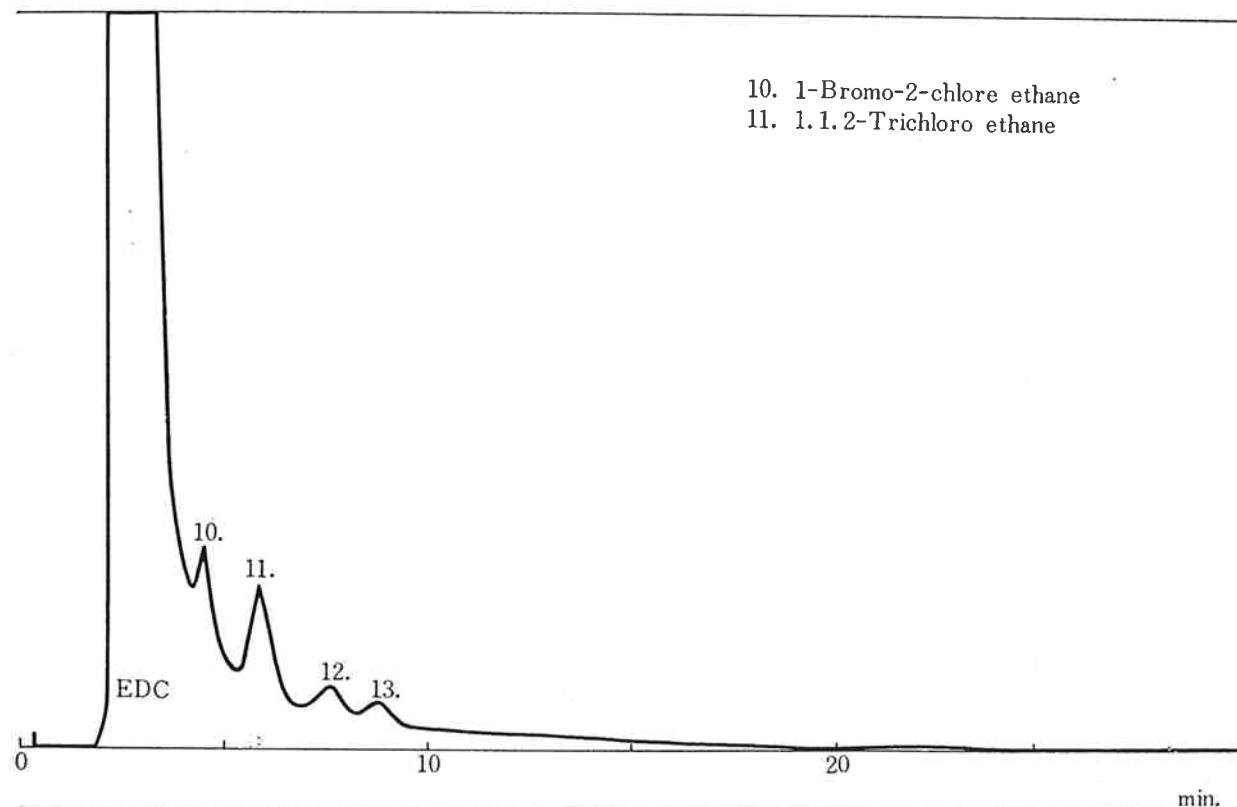


Fig. 2 Chromatogram of crude EDC (B).

**Fig. 3** Chromatogram of crude EDC (A).**Fig. 4** Chromatogram of crude EDC (B).

Conditions ; Column SE-30, 1.5M, carrier gas
He 65ml/min, temp. 74° bridge curr, 225mA.

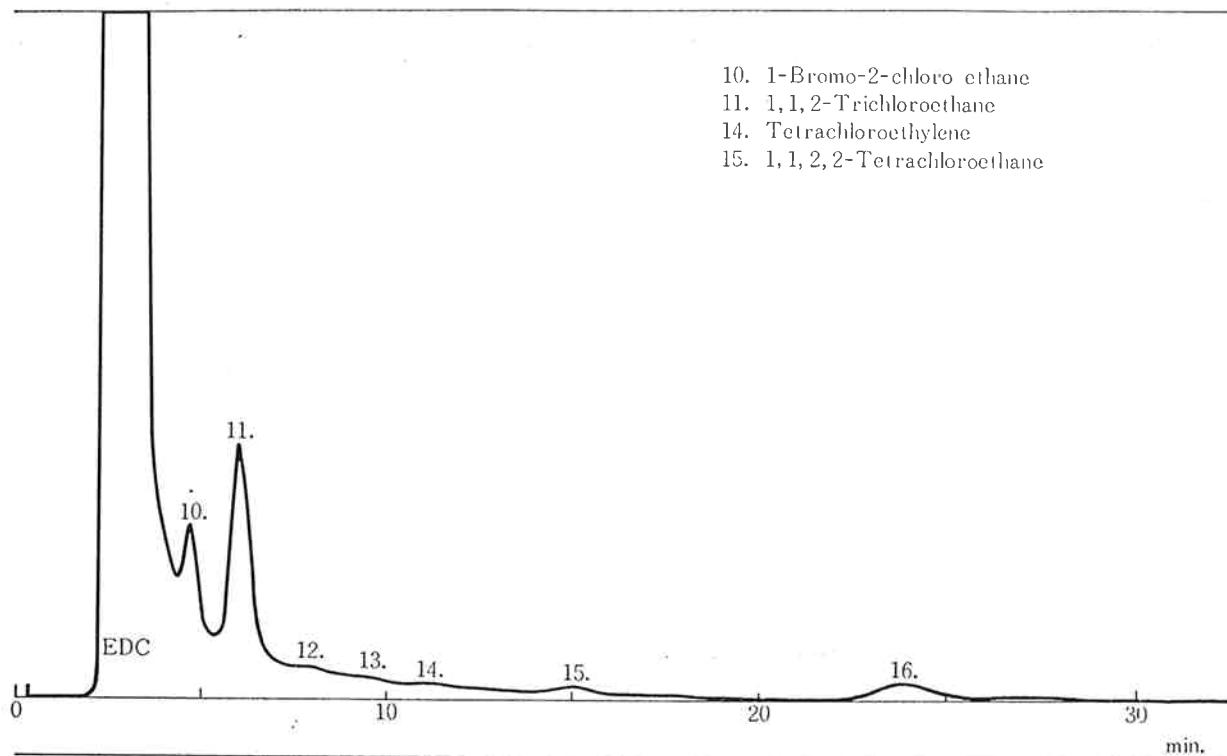


Fig. 5 Chromatogram of crude EDC (A).

Conditions ; column SE-30 1.5M, carrier gas
He 65ml/min, temp. 74°, bridge curr. 225mA.

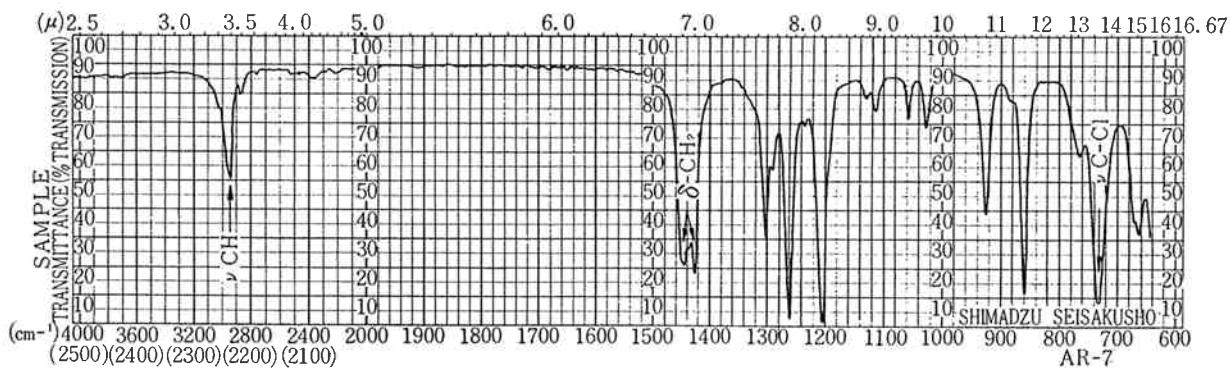


Fig. 6 The infrared spectrum of the impurity 10.

ークは、その物質をほぼ推定することができたので、試料に既知物質を添加する推定物質混合法によって同定した。その方法は、試料に推定既知物質を適量混合してガスクロマトグラムを得、添加前のそれと比較するもので、目的とするピークが高くなった場合は、推定物質の可能性が濃いと判断した。なおその場合、極性の異なるカラムを用いて同様操作をくりかえし同定した。

装置及び操作条件

島津ガスクロマトグラフ GC-113型

カラム：

Pw 3M; Paraffin wax/Shimalite B
SE-30 3M; Silicone gum rubber SE-30/Shimalite W
DNP 3M; Dinonyl phthalate/Shimalite B
TCP 3M; Tricresyl phosphate/Shimalite B
Methoxy PEG 3M; Methoxy PEG 550/Celite 545
PEG 6000 3M; Polyethylene glycol 6000/Shimalite B

カラム温度 : 65-120°C

キャリヤーガス : ヘリウム 40-65ml/min

ブリッジ電流 : 200-230mA

検出器温度 : 120-170°C

試料気化室温度 : 240°C

試料注入量 : 50μl

以上の条件を適当に組合せた。

3. 不純物10の分析

分取によって得られた不純物のガスクロマトグラムより、98%（面積比）の純度を有していることが確認されたので、これを同定のための試料とした。

IRスペクトルからの知見 (Fig. 6)

- 1) 含酸素化合物でなく、塩素を含んだ炭化水素である。
- 2) 不飽和結合をもたない。
- 3) メチル基はないがメチレン基はある。
(このIRスペクトルは1-ブロム-2-クロルエタンのもとの完全に一致した。)

NMRスペクトルからの知見 (Fig. 7)

炭素に結合した水素は、Tiersの表より、その結合形式がC-CH₂X (XはClの可能性が強い)であると推定された。

(単純なピークを示さず、こまかく分裂しているのは、

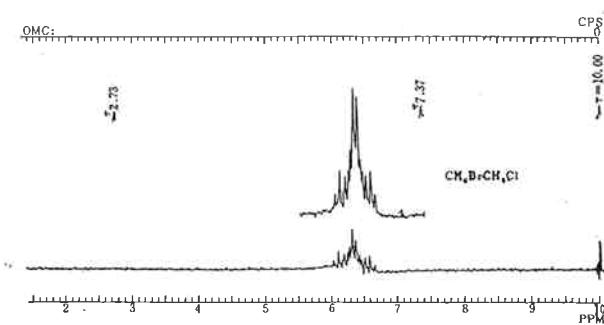


Fig. 7 The NMR spectrum of impurity 10.

CH₂BrCH₂Clのメチレンプロトンのスピン結合によるピーク分裂——Br Clの影響が加味されて対称性がくずれた——のためと考えられる。)

マススペクトルからの知見 (Fig. 8)

M/e 142, 144, 146からエチレンにBr, Clが付加したものと考えられ、フラグメントトイオンとしてM/e 63, 65の⁺CH₂CH₂Cl, M/e 93, 95の⁺CH₂Br, M/e 79, 81のBr⁺, M/e 27のCH₂=⁺CHなどがあり、これらは1-ブロム-2-クロルエタンから生じたと考えて矛盾しない。蛍光X線スペクトルからBrの存在を確認した。

以上から1-ブロム-2-クロルエタンであることが推定され、市販試薬を入手し、IRスペクトル、ガスクロマ

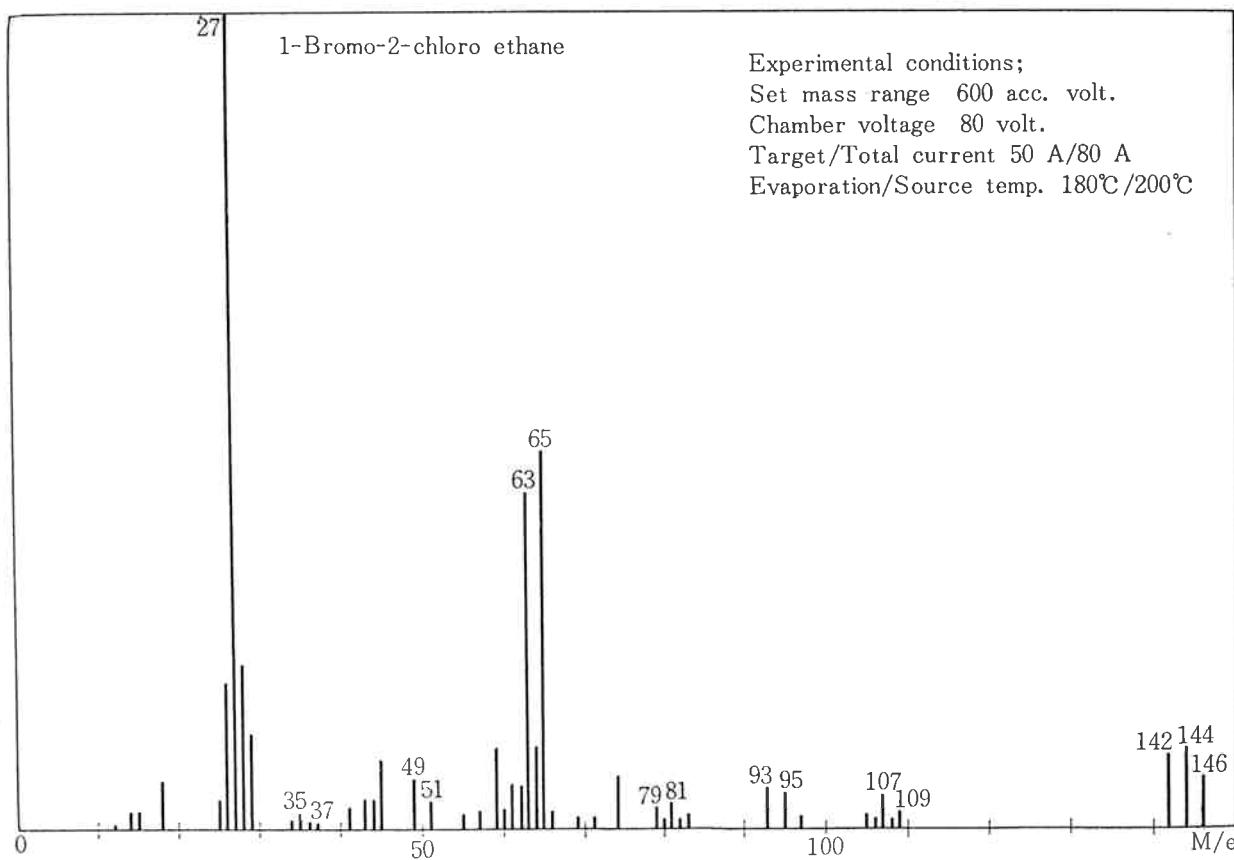


Fig. 8 The mass spectrum of impurity 10.

トグラフィーからそのものであることを同定確認した。

4. 結 果

原料エチレンにはプロパン-プロピレン留分が痕跡程度しか含まれてないので、その塩素化物がEDCの不純物となることはまず考えられない。(EDC釜残の精密蒸留によって濃縮したフラクション中に、ごく微量の1.2-ジクロルプロパンを検出したにすぎない。)

ガスクロマトグラフィーによって同定確認した不純物は、次の通りである。

- 不純物 1. エチレン
- 2. クロルメタン
- 3. ビニルクロライド
- 4. クロルエタン
- 5. 1.1-ジクロルエチレン
- 6. トランス, 1.2-ジクロルエチレン
- 7. 1.1-ジクロルエタン
- 8. 四塩化炭素
- 9. クロロホルム
- 11. 1.1.2-トリクロルエタン
- 14. テトラクロルエチレン
- 15. 1.1.2.2.テトラクロルエタン

不純物10は蒸留、分取によって单一物質とし、ガスクロマトグラフ以外に他の分析機器を併用して

10. 1-ブロム-2-クロルエタン

であることを同定確認した。1-ブロム-2-クロルエタンは塩素に含まれる微量の臭素により生成したものと考えられる。

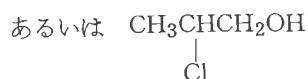
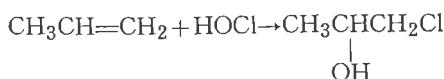
EDCの不純物として想定されるビス-(2-クロルエチル)エーテルは、カラムにSE-30、パラフィンワックスを用いたガスクロマトグラムでは不純物16のピークに一致したが、PEG 6000を用いたものでは一致せず、ビス(2-クロルエチル)エーテルのピークは不純物16のそれより遅れてあらわれた。従って、ビス(2-クロルエチル)エーテルは検出されなかった。

実験Ⅱ PDCの微量不純物

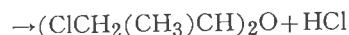
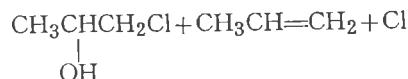
プロピレンオキサイド製造の副生成物として得られるPDC(1.2-ジクロルプロパン)は、次の様な反応工程を経てつくられる。

1. クロルヒドリンの生成反応

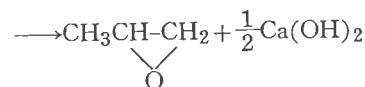
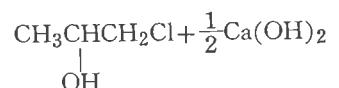
(主反応)



(主な副反応)



2. プロピレンオキサイドの生成反応



製品PDCはプロピレンオキサイドを留去した後の高沸点分を精製したものであるから、反応1、及び反応2の工程で生成した不純物を伴うということが当然予想される。²⁾

著者らはPDC中の不純物の由来を次の様に仮定し推定し得る化合物については同定を行うめやすとした。

- 1) プロピレンに含まれる不純物が、反応1、反応2で塩素、次亜塩素酸、塩酸、アルカリと反応したもの、
- 2) プロピレンの塩素置換体及びポリ塩化物。
- 3) プロピレンクロルヒドリン及び反応1で副生するエーテル類など含酸素化合物。
- 4) アルカリ処理(反応2)による反応生成物。
- 5) プロピレンオキサイドの異性化によって生じるプロピオンアルデヒド、アセトン。

尚、反応1、反応2とも水溶液中の反応であり、反応2では反応生成物が水蒸気蒸留のかたちで系外に出されるので、プロピレングリコール類の高沸点水溶性物質はほとんど混入して来ないと考えられる。

推定し得る化合物は、市販品の購入及び合成を行って標準既知物質を入手し、ガスクロマトグラフを用いて推定物質混合法により同定確認した。推定物質として混合した知物質は約40種である。又、これと平行して粗PDCの蒸留濃縮、分取ガスクロマトグラフによる分取を行い。单一物質として、赤外スペクトルなどより同定を試みた。

粗PDCを濃硫酸あるいは水と振盪してガスクロマトグラムをとり、未処理粗PDCのものと比較して、その消失ピークより不飽和化合物、アルコール類などを判定する一助とした。

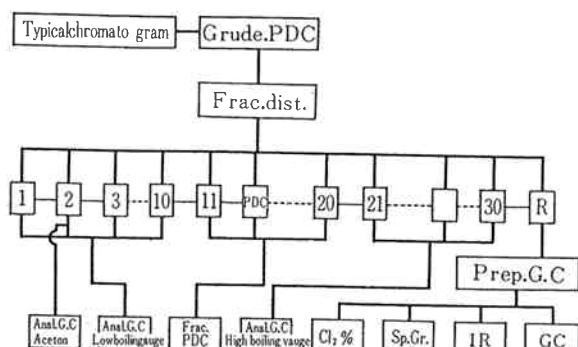


Fig. 9 Procedure of analysis

分析手段を Fig. 9 に代表的なガスクロマトグラムを Fig. 10 に示す。

不純物として同定確認できたものは、1-クロルプロペン-1, プロピレンオキサイド, アセトン, イソプロピルクロライド, 2-クロル2-メチルプロパン, 2-クロルブタン, 3-クロル2-メチルプロペン-1, 1-クロルブタン, クロロホルム, EDC, トリクロルエチレン, エピクロルヒドリン, 1,3-ジクロルプロパン, 1,2,3-トリクロルプロパン, $\beta\beta'$ -ジクロルプロピルエーテルなどである。

1. 試料及び試料調製

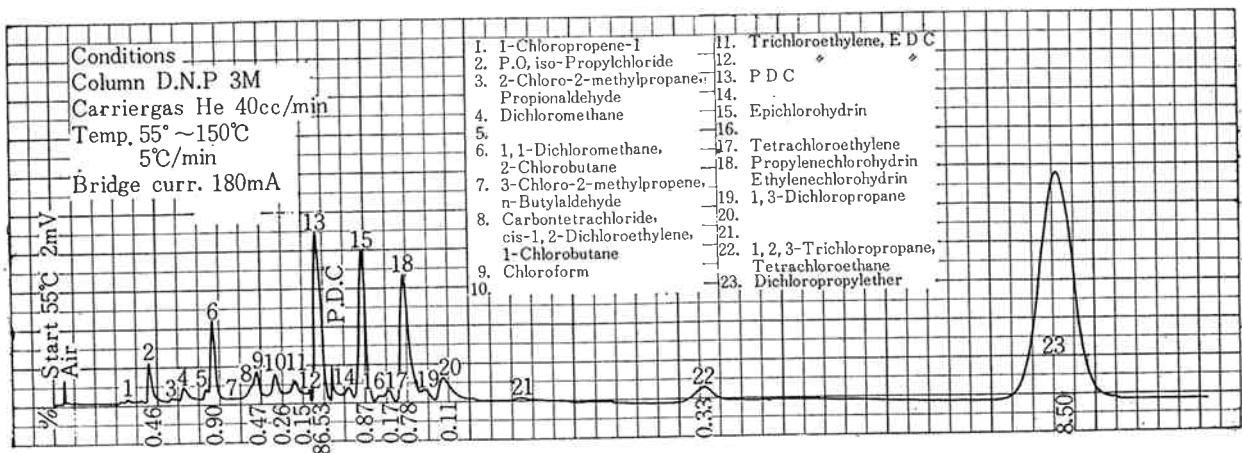
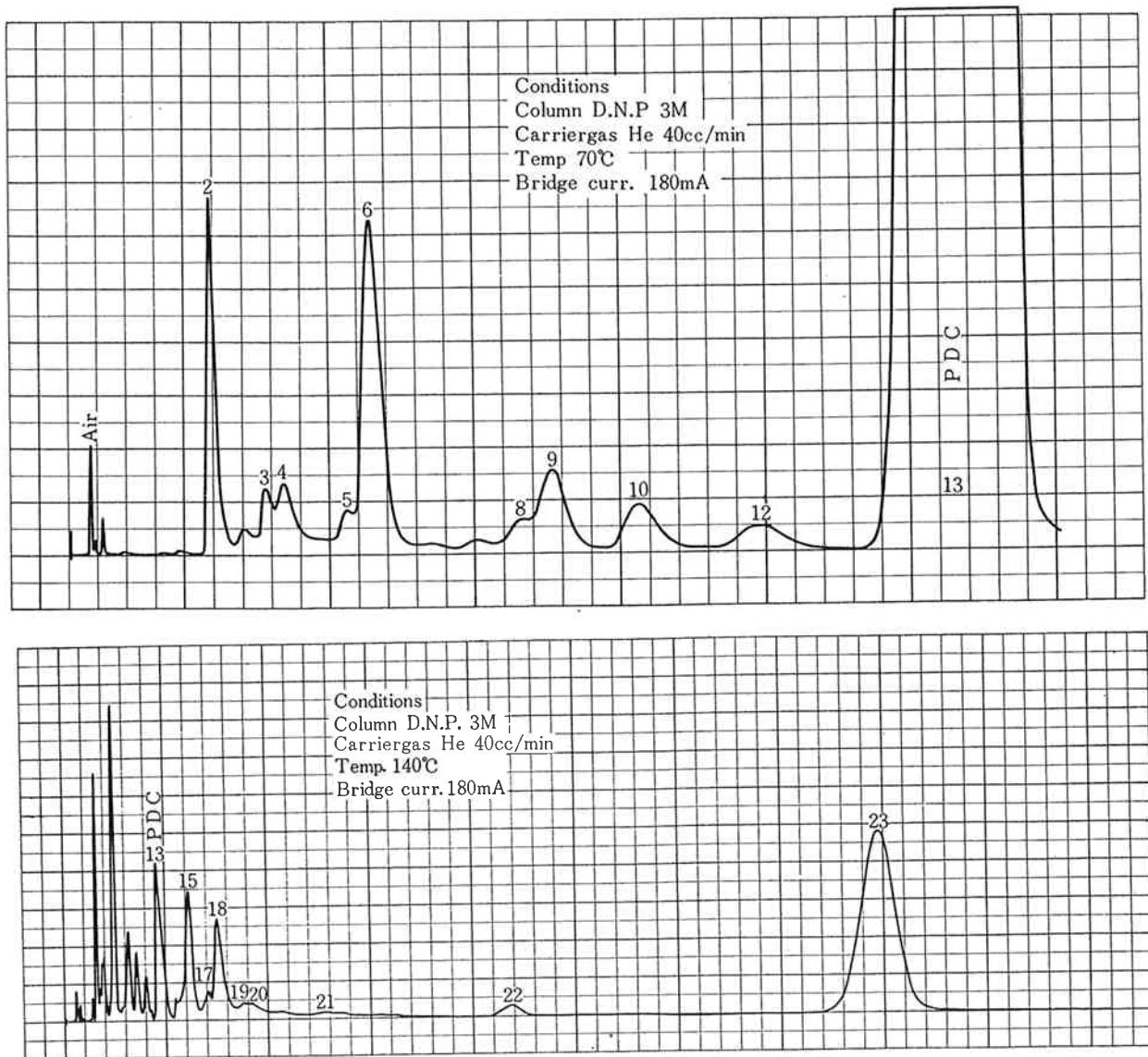
試 料

(1) 粗PDC,

(2) 同定のため試料に添加した既知物質は約40種, 和光, 東京化成, 片山化学製の試薬をそのまま用い

Table 1 Lists of standard commercial reagents which Adding in PDC

Components	bp.°C	Components	bp.°C
Propyleneoxide	33	n-Butylaldehyde	75
Allylchloride	45	1, 1-Dichloropropene-1	79
Aceton	56	2-Chloro-2-methylpropane	52
n-Propylchloride	46	1-Chloro-2-methylpropane	68
Propionaldehyde	49	3-Chloro-2-methylpropene-1	44
2, 3-Dichloropropene-1	94	1-Chloropropene-1	35
iso-Propylalcohol	82	trans-1, 4-Dichloro-2-butene	145
Trichloroethylene	86	Pentachloroethane	162
n-Propylalcohol	96	Tetrachloroethane	141
1-Chloro-2-propanol	125	Tetrachloroethylene	121
Ethylenedichloride	83	2, 2-Dichlorodiethylether	178
1, 1-Dichloroethane	57	1, 1, 2-Trichloroethane	113
Chloroform	60	1, 3-Dichloropropane	119
cis-1, 2-Dichloroethylene	60	1, 3-Dichloro-2-propanol	175
Carbontetrachloride	76	1, 2, 3-Trichloropropane	156
β -Propylenechlorohydrin	126	1, 4-Dichlorobutane	155
1-Chlorobutane	78	Ethyleneclorohydrin	128
1, 1, 1-Trichloroethane	74	Epichlorohydrin	117
2-Chlorobutane	68	1, 3-Dichloropropene-1	110
Dichloromethane	41	2, 3-Dichloropropanol-2	182
iso-Propylchloride	36	1, 3-Dichloropropanon-2	173
trans-1, 2-Dichloroethylene	48		

**Fig. 10** Typical Chromatogram of Crude P.D.C.**Fig. 11** Chromatogram of the Sample after fractional distillation

た、その他当研究室にて合成したものを蒸留精製して使用した、その明細を Table 1 示す。

分取

不純物23は、粗PDCを精密蒸留しその釜残を分取ガスクロマトグラフを用いて分取精製した。分取成分の純度検定は分析用ガスクロマトグラフで行った。

装置及び操作条件

(1) 島津分取ガスクロマトグラフ GC-10A型

カラム：シリコン D. C 550/Shimalite B

温度：180°C

キャリヤーガス：ヘリウム 約500ml/min

トラップ：ドライアイス-メタノールで冷却

(2) 精密蒸留塔

協和科学製：コールパック充填塔、理論段数50段

2. 推定物質混合による定性分析

粗PDCのガスクロマトグラム Fig. 10 からわかる様に不純物の数が非常に多いので粗PDCに1つ1つ推定物質を添加してその物質の同定を行うことは混乱をまねきやすいので、粗PDCを精密蒸留によって前留、主留、後留の3つのフラクションに分留し、前留、主留分の2つの留分にそれぞれ推定物質を添加して EDCの場合と同様に同定を行った。(Table 2 Fig. 11)

装置及び操作条件

島津ガスクロマトグラフ GC-1B型

カラム：

DNP 3M : Dinonylphthalate/Shimalite B

PEG1000 3M : Polyethyleneglycol 1000/Shimalite

B

P. W 3M : Paraffine wax/Shimalite B

S. P 3M : Succinate Polyester/Shimalite B

Methoxy PEG 3M : Methoxy PEG 550/Celite 545

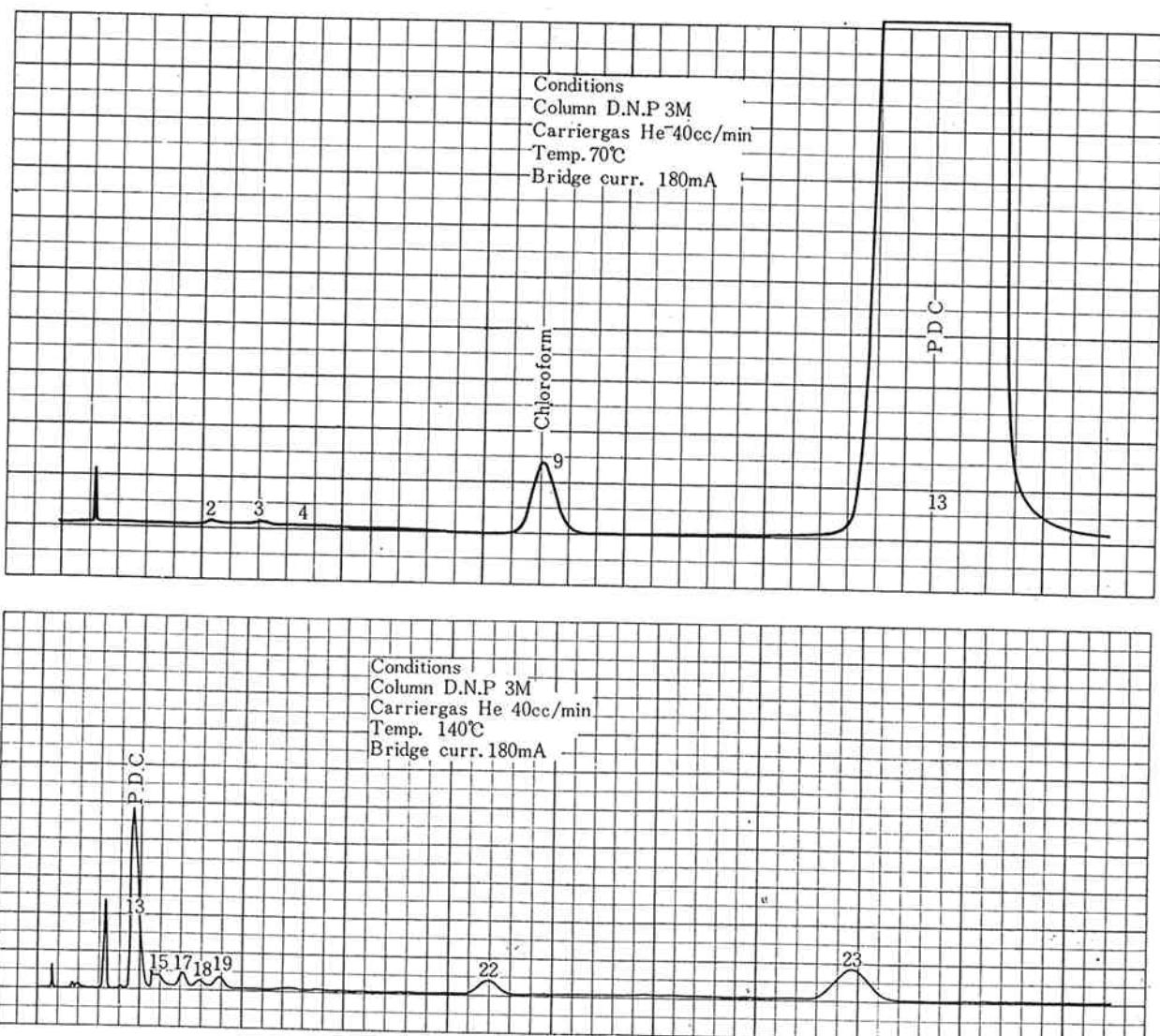


Fig. 12 Chromatogram of PDC which is treated with conc. H₂SO₄

TCP 3M : Tricresyl phosphate/Shimalite B
 カラム温度 : 50°C~140°C
 キャリアーガス : ヘリウム 30~40 ml/min
 ブリッジ電流 : 180 mA
 検出器温度 : 120°C~200°C
 試料気化室温度 : 240°C
 試料注入量 : 5~20 μl
 以上の条件を適当に組合せた。

3. 硫酸処理及び水処理による消失ピークから不飽和化合物及びアルコール性化合物の存在の確認

(1) 5ml の粗 PDC を濃硫酸 5ml と約 20 分間振盪した後 H₂SO₄ 層と分離し、その試料のガスクロマトグラムをとり、不純物のピークが消失したか否かにより不飽

和化合物の存在することを予想した (Table 2 Fig. 12)

(2) 5ml の粗 PDC を水 5ml と約 20 分間振盪したのち H₂O 層と分離し、その試料のガスクロマトグラムをとり、不純物のピークが消失したか否かによりアルコール性化合物の存在することを予想した。 (Table 2, Fig. 13)

4. 不純物23の分析

分取によって得られた不純物のガスクロマトグラフより 98% (面積比) 以上の純度を有していることが確認されたのでこれを同定のための試料とした。

IR スペクトルからの知見 (Fig. 14)

- 1) 含酸素化合物で、エーテル結合を有していること。
- 2) 塩素を含んでいること。
- 3) メチレン基及びメチル基を有していること。

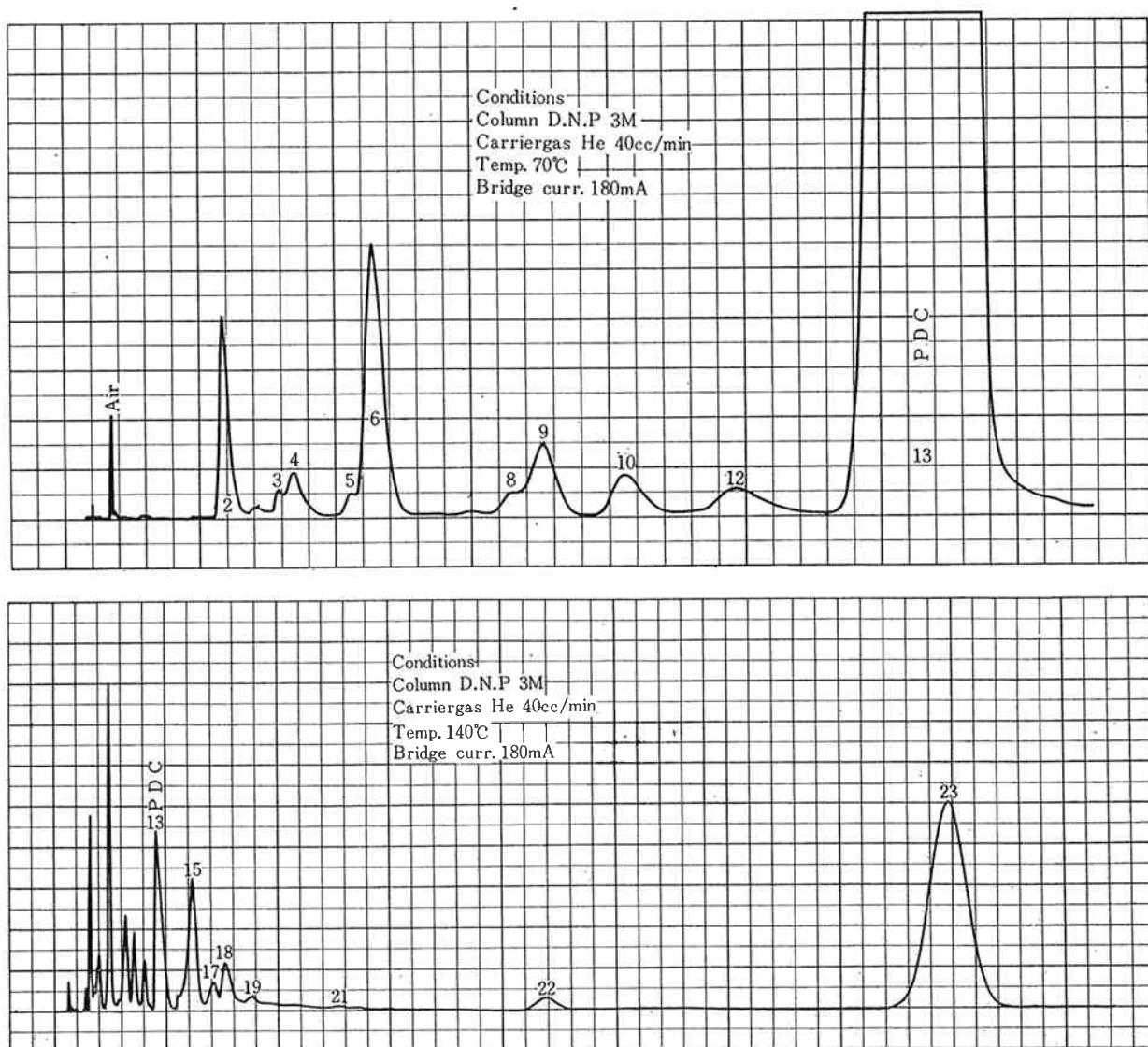


Fig. 13 Chromatogram of PDC which is treated with water

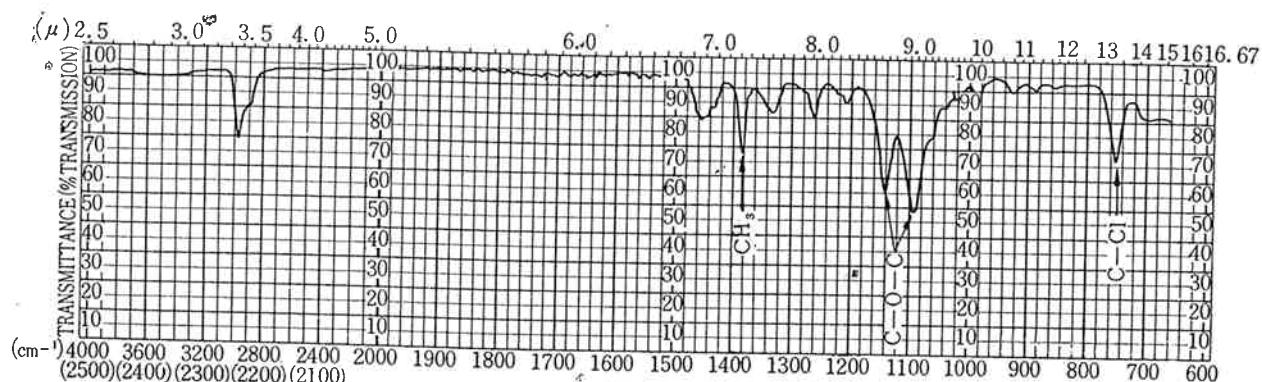


Fig. 14 The infrared spectrum of the impurity 23

Table 2 Analytical results of Crude PDC

Peak NO.	Area %	Identification of Peak	Treatment Conc H₂SO₄	Treatment H₂O	Final Results
1		1-Chloropropene-1	Peak Loss	Non Loss	1-Chloropropene-1
2	0.46	P. O. Isopropylchloride	Remarkably Loss	"	P. O. iso-Propylchloride
3		2-Chloro-2-methylpropane	"	"	2-Chloro-2-methylpropane
4		Propion aldehyde	"	"	
5		Dichloromethane	"	"	
6	0.90	1, 1-Dichloroethane	Peak Loss	"	
		2-Chlorobutane	"	"	2-Chlorobutane
7		3-Chloro-2-methylpropene-1	"	"	3-Chloro-2-methylpropene-1
		n-Butylaldehyde	"	"	
8		Carbon tetrachloride	"	"	
		cis 1, 2-Dichloroethylene	"	"	1-Chloro-butane
		1-CDLorobutane	"	"	
9	0.47	Chloroform	Non Loss	"	Chloroform
10	0.26		Peak Loss	"	
11	0.15	1, 2-Dichloroethane	"	"	1, 2-Dichloroethane
12		Trichloroethylene	"	"	Trichloroethylene
13	86.53	Propylenedichloride			PDC
14					
15	0.87	Epichlorohydrin	Remarkably Loss	Non Loss	Epichlorohydrin
16					
17	0.17	Tetrachloroethylene	Non Loss	Non Loss	Tetrachloroethylene
18	0.78	Propylenechlorohydrin	Remarkably Loss	Remarkably Loss	Propylenechlorohydrin
19		Ethylenchlorohydrin			
20	0.11	1, 3-Dichloropropane	Non Loss	Non Loss	1, 3-Dichloropropane
21			Non Loss	Non Loss	
22	0.33	1, 2, 3-trichloropropane	"	"	1, 2, 3-Trichloropropane
		TeTrachloroethane	Remarkably Loss	"	
23	8.50				$\beta\beta'$ -Dichloropropylether

Shöniger の方法による塩素の分析及び比重からの知見

- 1) 塩素 39.46
2) 比重 1.107

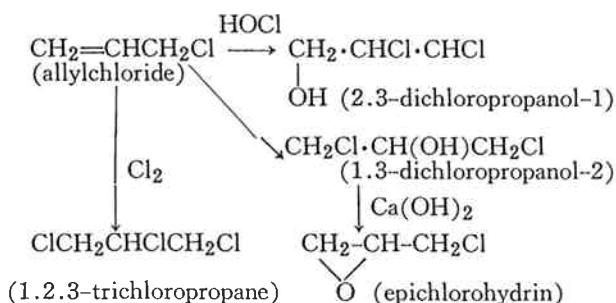
ガスクロマトグラフィーからの知見

相当沸点が高く、170~200°C の沸点を持っている。前述の様な生成機構によって生成する可能性のあること。

以上によって理論値塩素%41.6, 比重1.109, 沸点187°C の $\beta\beta'$ -ジクロルプロピルエーテルであると推定した。但し n-, iso-, であるかは弁別できなかった。

5. 結果と考察

同定の結果を Table 2 に示す。原料プロピレンに含まれていると予想される不純物は飽和炭化水素の塩素化が起りにくいということから考えると不飽和化合物から生成されるものが大半を占めるものと考えられるので Table 2 の結果からエタン系、プロパン系、ブタン系の推定物質はピークの位置が一致してはいたけれども可能性が少いので除いた。2つ以上ピークが重っているもののなかから両方とも存在の可能性のあるものも列記している。Aceton については微量含まれていることを確認した。エピクロロヒドリンの存在する理由については、1,2,3-トリクロロプロパンのピークが存在することによって一応推定される。エピクロロヒドリンの生成機構は次の様な反応によって進むと考えられ



2.3-ジクロルプロパノール-1, 1.3-ジグロルプロパノール-2 は確認されなかったが、P.O 生成工程で水蒸気蒸留のかたちで反応生成物が系外にとり出されるので、PDC 留分に巨視的には出てこなかったと考えられる。

硫酸処理の結果について Table 2 に示した。二重結合又は OH 基が存在すれば硫酸によってスルfonyl 化される。この反応には H_2SO_4 処理時間、温度など因子が入り、消失ピークは必ずしも二重結合或いは OH 結合を持っているとは断定出来ない。当研究室の実験によっても四塩化エチレンは硫酸で $-SO_3H$ 結合を作らないし飽和塩素化ハイドロカーボンでも、ほんとうに直鎖状のもの以外は H_2SO_4 で $-SO_3H$ 結合を作る可能性がある。

水処理についての結果を Table 2 に示した。消失ピークは一応 OH 基を持っていると考えられる。しかしピークが消失しないからといって OH 結合を持っていないとはいきない。

不純物23を蒸留分取によって单一物質としガスクロマトグラム以外に他の分析機器を併用して、ほぼこのものが $\beta\beta'$ -ジクロルプロピルエーテルであることには間違いない。

EDC, PDC とも工業用第二次製品の原料として重要なもので、その組成の解明には大きな努力が先人によってなされている。幸にして著者らは完備した装置を利用し、又深町、高田、八幡三君の協力を得てこの実験を完成出来たことを喜びとするものである。

文獻

- 1) E. Galitzenstein, C. Woolf : J. S. C. I. **69** 289 (1950)
 - 2) Dow Chem Co., A.P. 2095612 (1934)