

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 淳
山 田 義 人
斉 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ジクロロエタン(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ジクロロプロパン(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-ジクロロエタン) 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-クロロエチル)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。

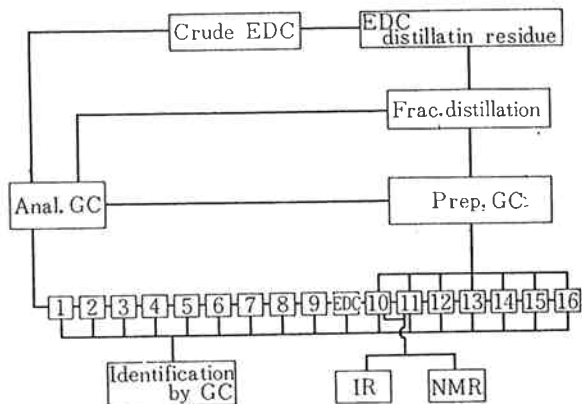


Fig. 1 Procedure of analysis

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
キャリアーガス: 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

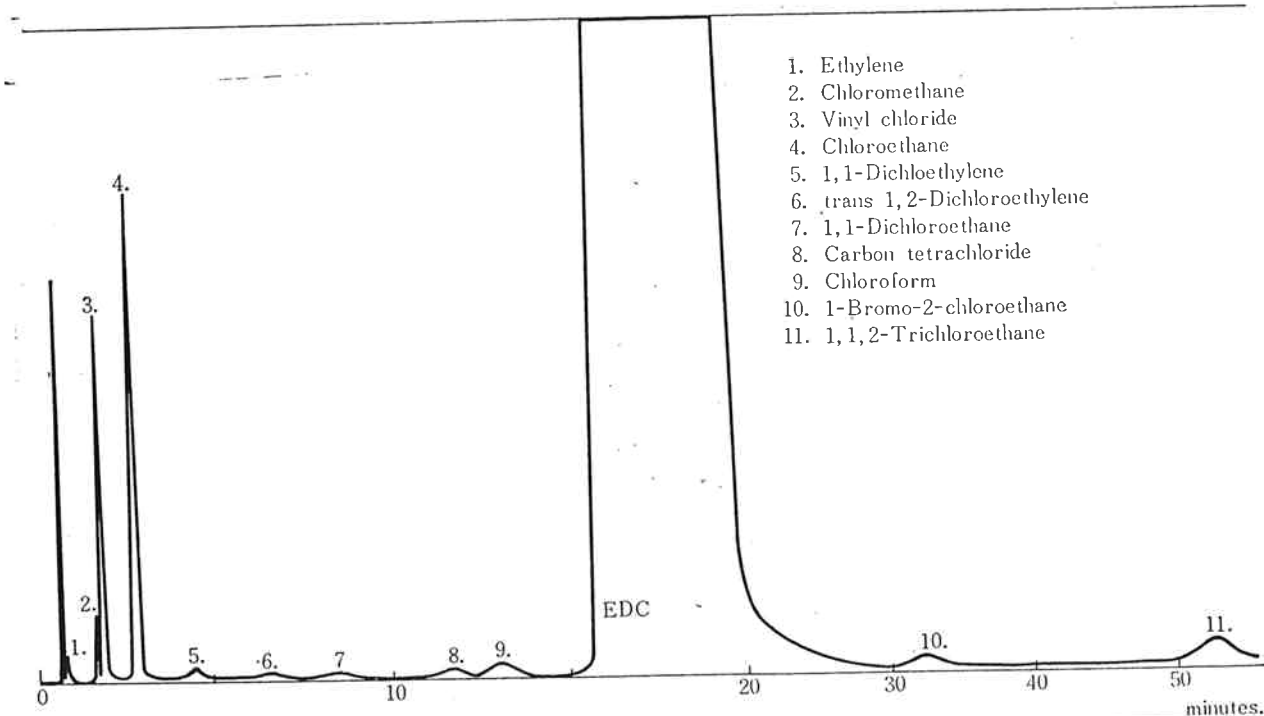


Fig. 2 Chromatogram of crude EDC (B).

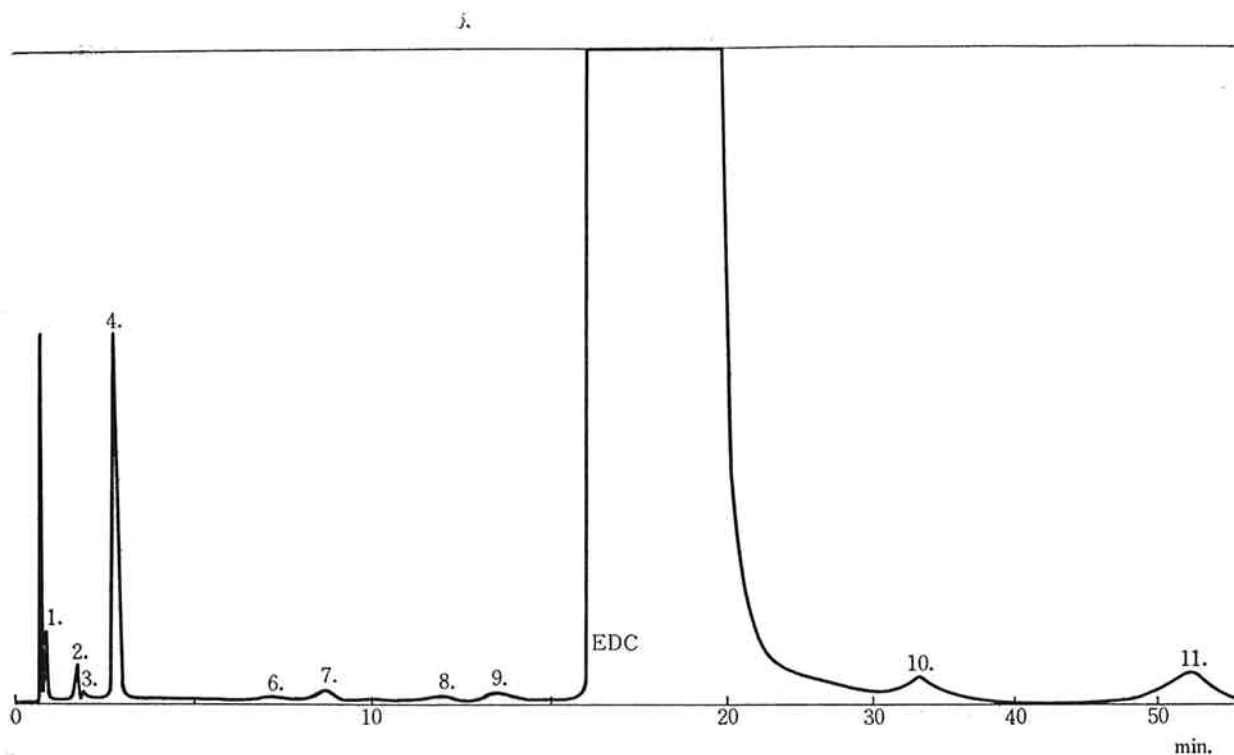


Fig. 3 Chromatogram of crude EDC (A).

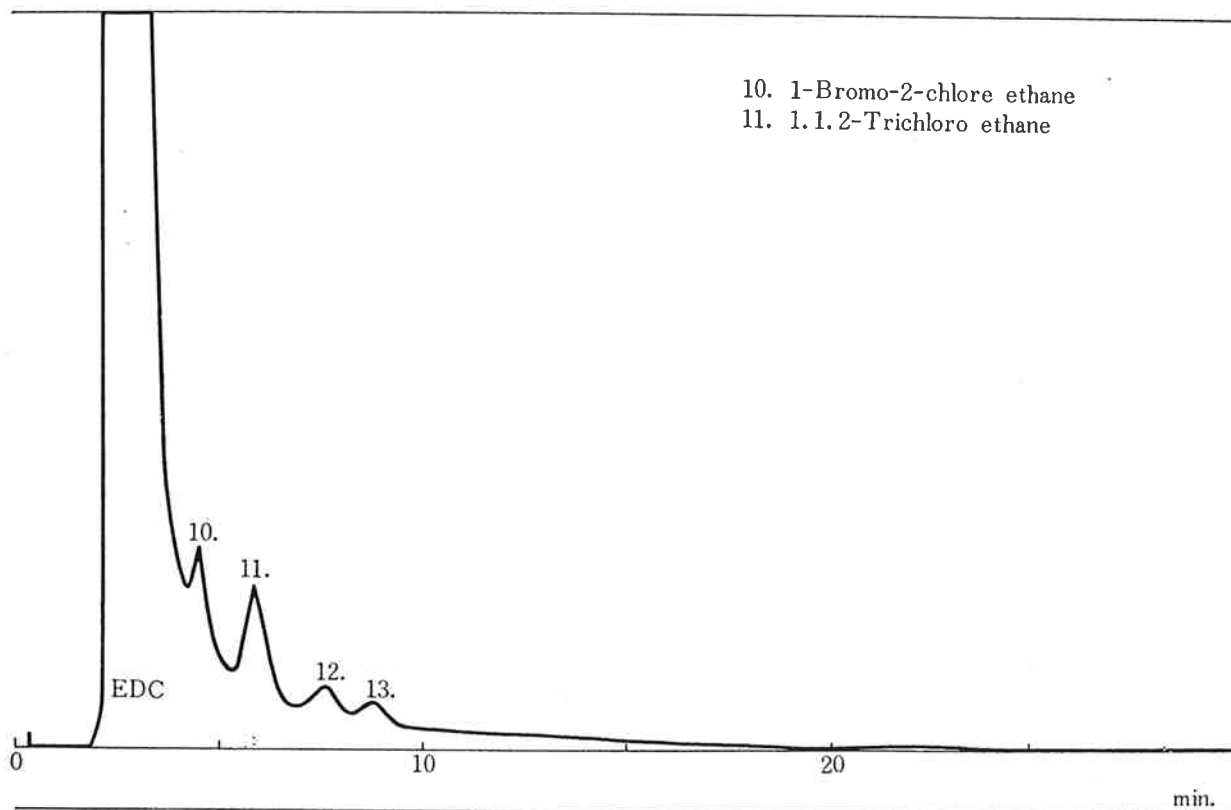


Fig. 4 Chromatogram of crude EDC (B).

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

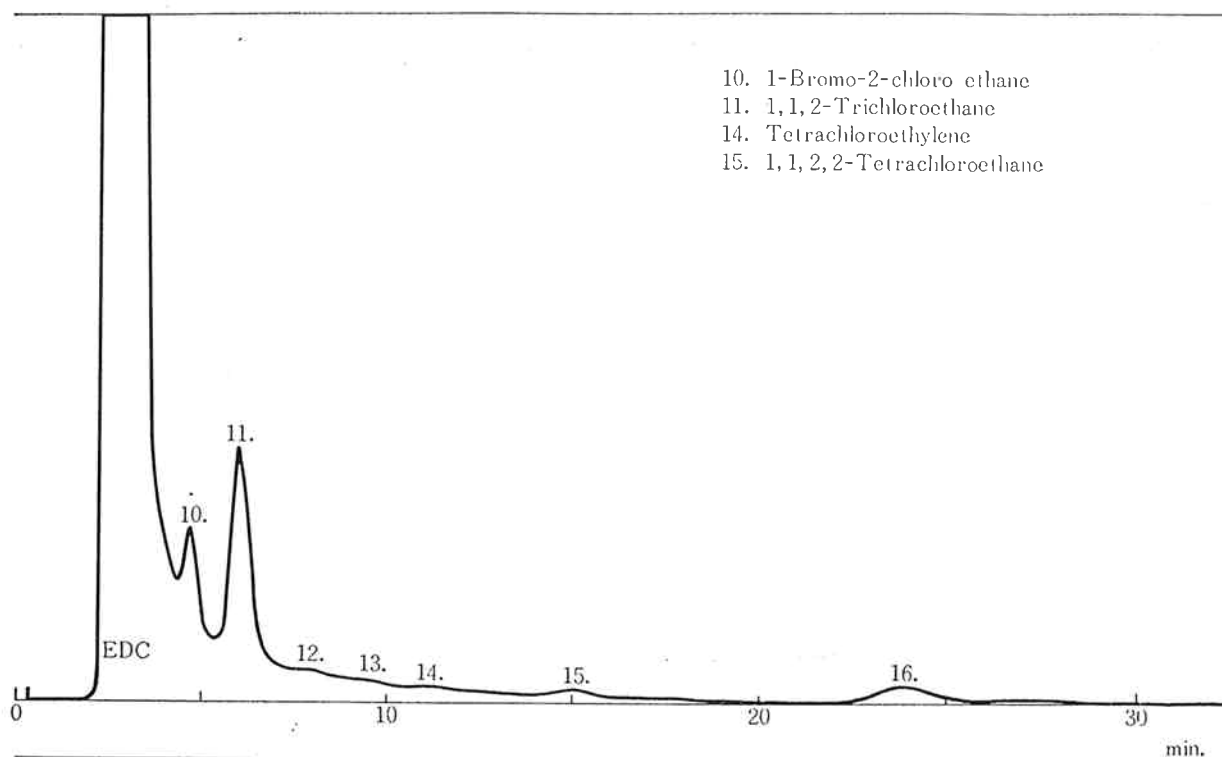


Fig. 5 Chromatogram of crude EDC (A).

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

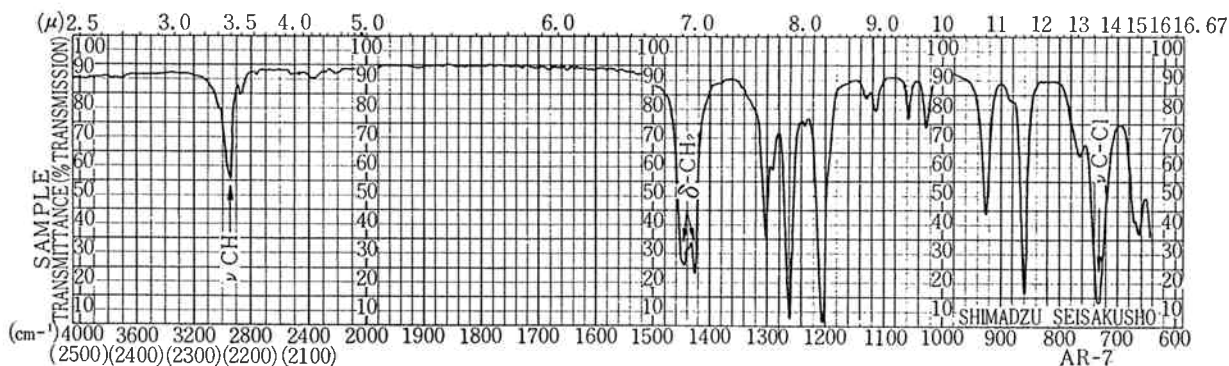


Fig. 6 The infrared spectrum of the impurity 10.

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当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/ShimaliteW

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

キャリアーガス：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わせた。

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-クロルエタンのもので完全に一致した。)

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、

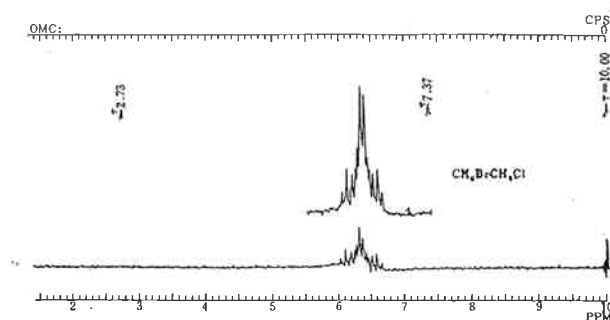


Fig. 7 The NMR spectrum of impurity 10.

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/e27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

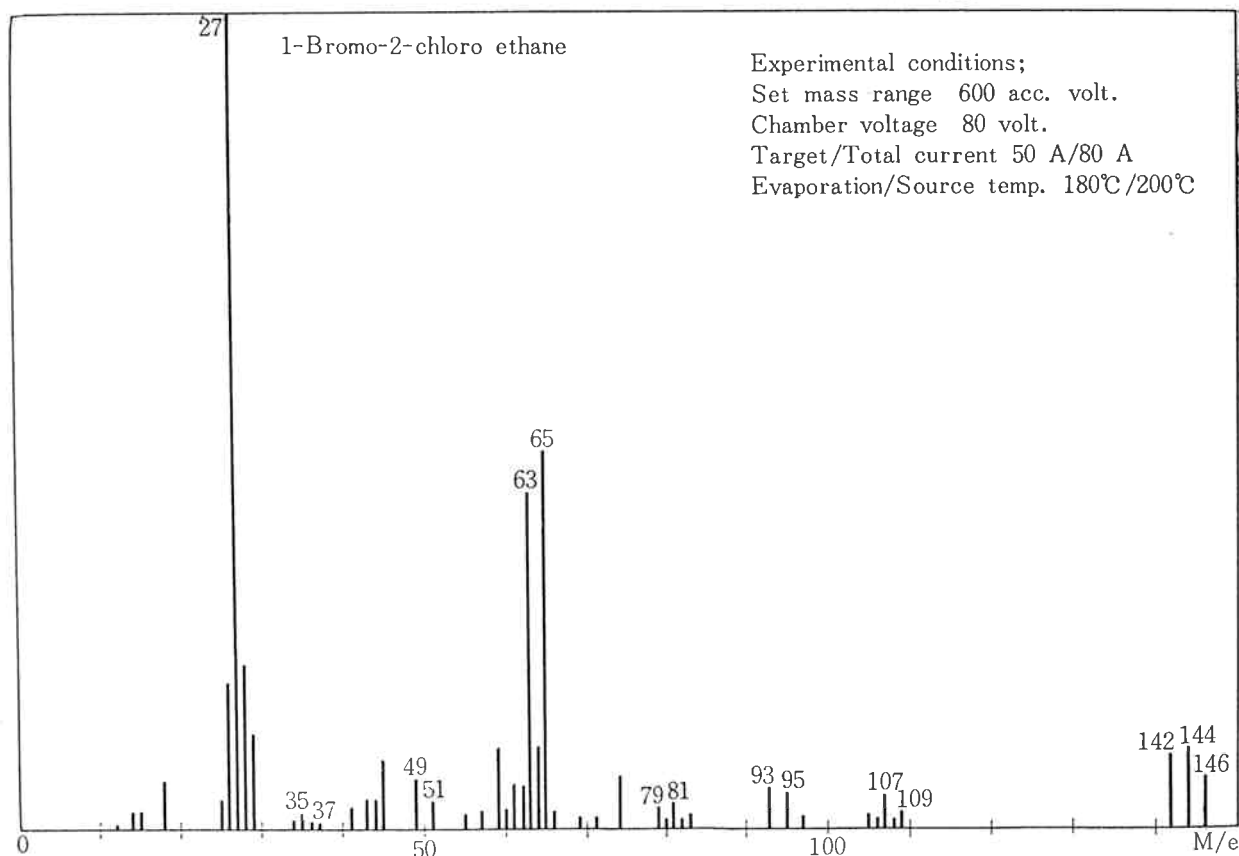


Fig. 8 The mass spectrum of impurity 10.

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-ジクロロ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、分取によって単一物質とし、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。

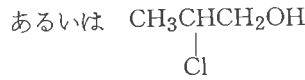
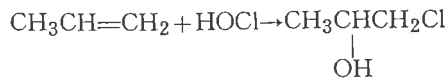
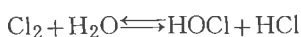
EDC の不純物として想定される ビス-(2-クロルエチル) エーテルは、カラムに SE-30, パラフィンワックスを用いたガスクロマトグラムでは不純物16のピークに一致したが、PEG 6000 を用いたものでは一致せず、ビス (2-クロルエチル) エーテルのピークは不純物 16 のそれより遅れてあらわれた。従って、ビス (2-クロルエチル) エーテルは検出されなかった。

実験 II PDC の微量不純物

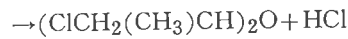
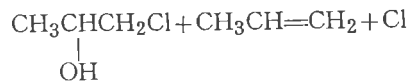
プロピレンオキシド製造の副生成物として得られる PDC (1,2-ジクロロプロパン) は、次の様な反応工程を経てつくられる。

1. クロルヒドリンの生成反応

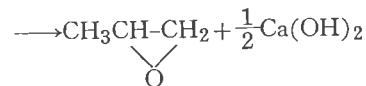
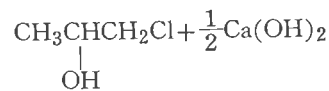
(主反応)



(主な副反応)



2. プロピレンオキシドの生成反応



製品 PDC はプロピレンオキシ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) プロピレンオキシ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。単一物質として、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。

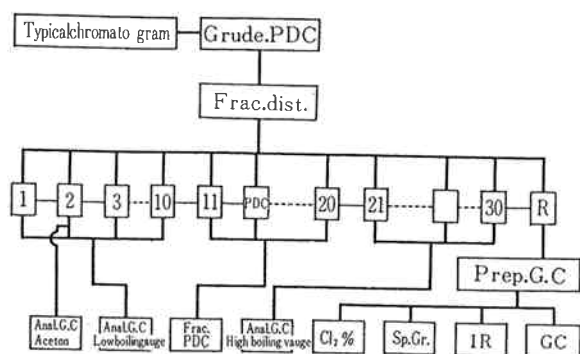


Fig. 9 Procedure of analysis

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-クロロプロペン-1, プロピレンオキシド, アセトン, イソプロピルクロライド, 2-クロロ2-メチルプロパン, 2-クロロブタン, 3-クロロ2-メチルプロペン-1, 1-クロロブタン, 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-ジクロロプロパン, 1,2,3-トリクロロプロパン, $\beta\beta'$ -ジクロロ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
Ethylendichloride	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	Ethylenechlorohydrin	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		

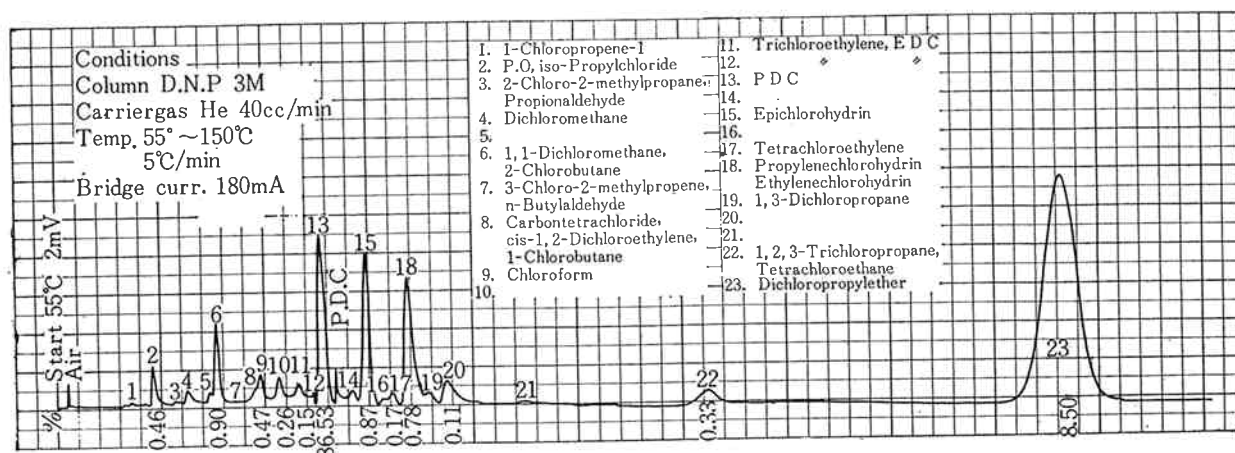


Fig. 10 Typical Chromatogram of Crude P.D.C.

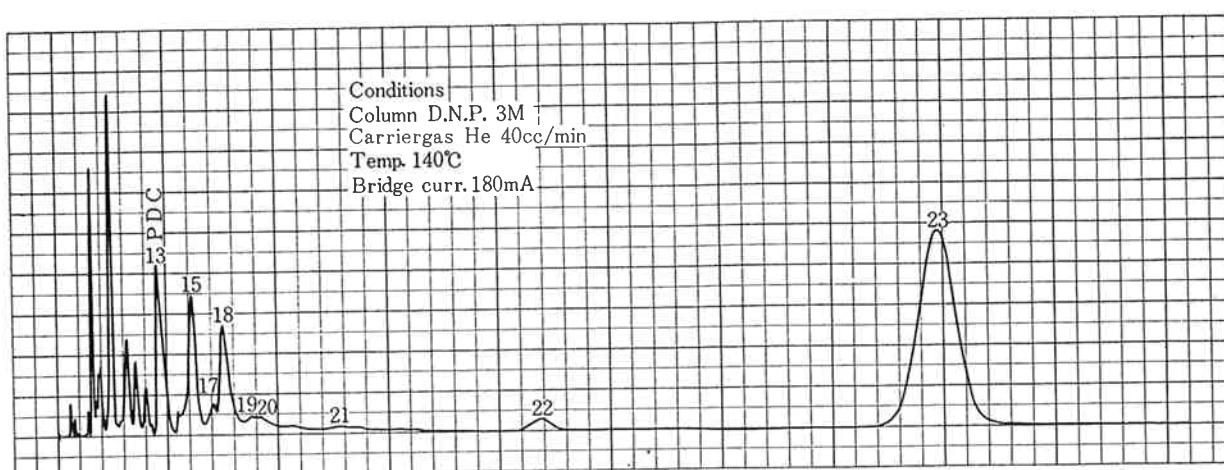
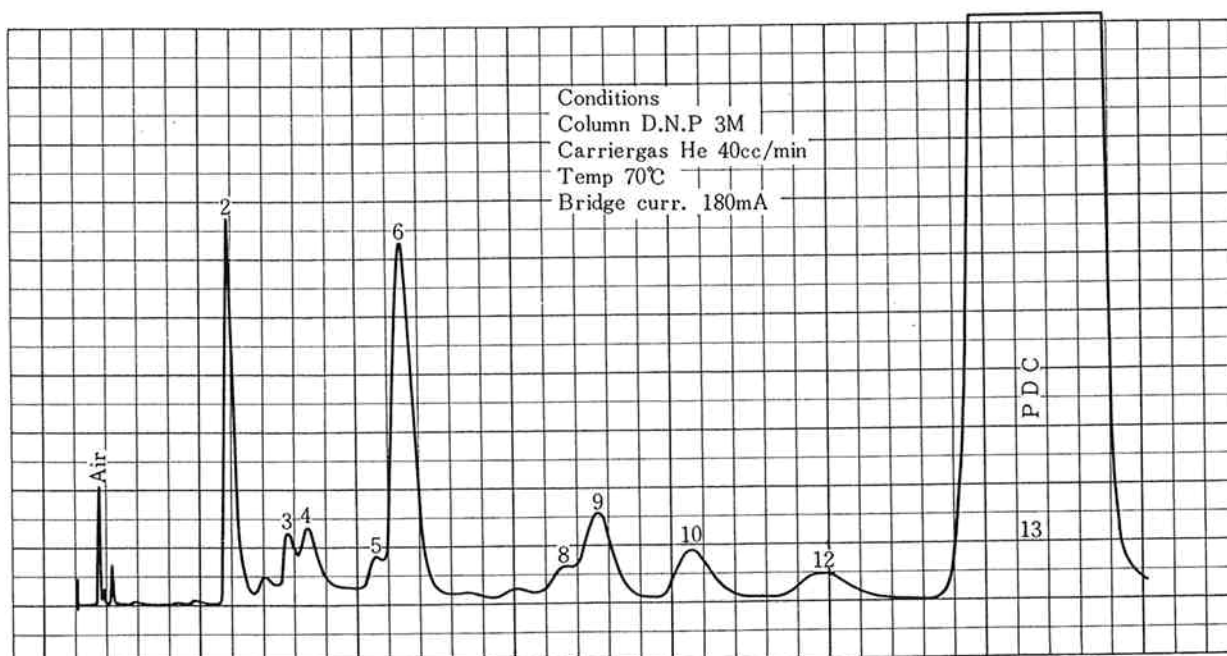


Fig. 11 Chromatogram of the Sample after fractional distillation

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

キャリアーガス：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

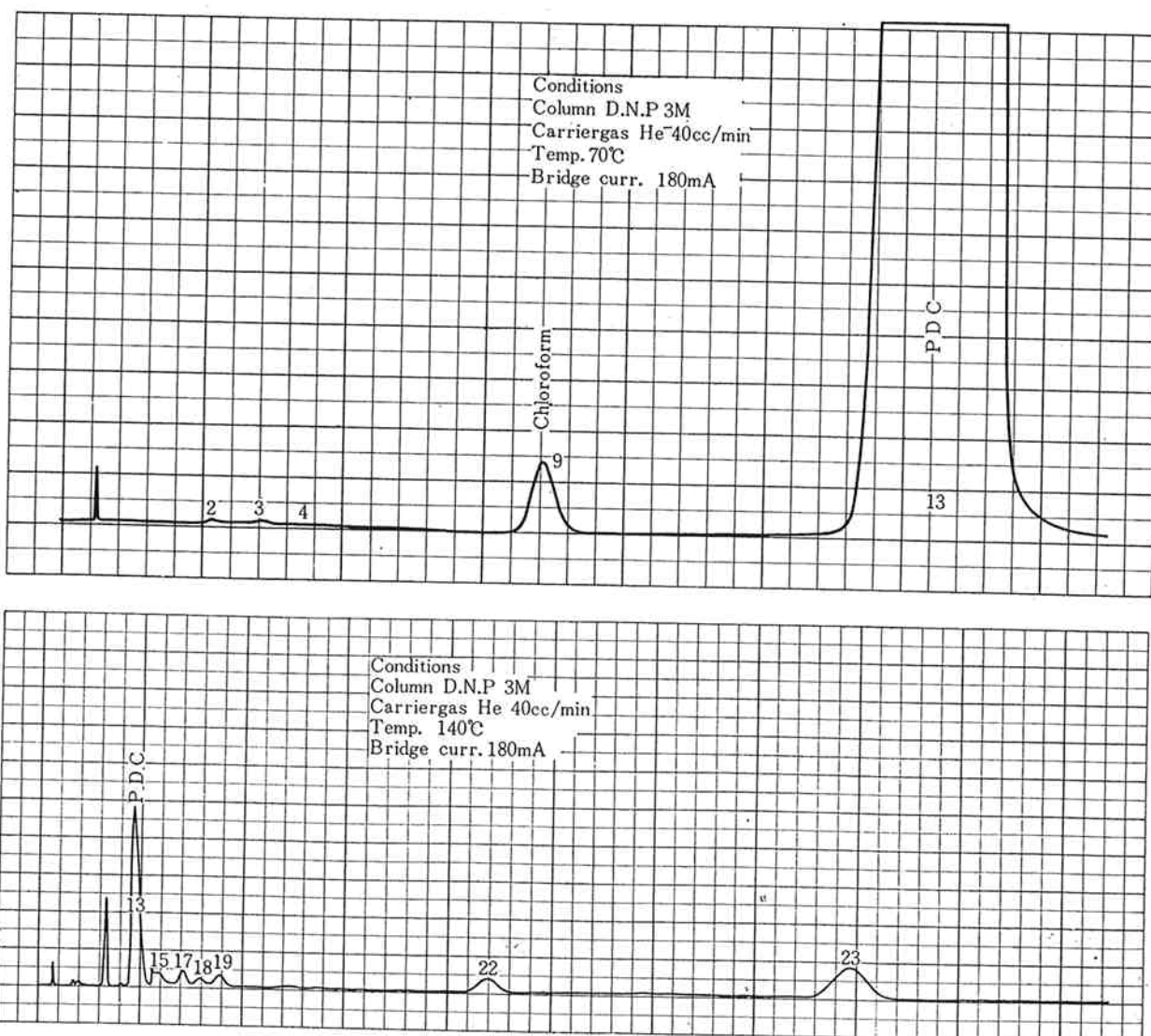


Fig. 12 Chromatogram of PDC which is treated with conc, H₂SO₄