

二塩化エタンの製造方法

松 尾 浩 志
枝 松 純 一
原 田 俊 雄

Method for Preparing Ethylene Dichloride

Hiroshi MATSUO
Junichi EDAMATSU
Toshio HARADA

In the direct method of preparing ethylene dichloride, the reaction is generally carried out in ethylene dichloride solution under a slight excess of molecular chlorine. In recent years, however, the purity of ethylene as raw material varies considerably and as a consequence the chlorine concentration in ethylene dichloride solution often goes out of the control range under operation.

In view of the circumstances involved in ethylene purity for coming years, we developed the auto-control system based on the heat of reaction between ethylene and chlorine, which allows to keep the chlorine concentration in the media at slightly excess level throughout the reaction. This paper describes the details of the principle on which the new method has been developed.

1. はじめに

二塩化エタンの製造方法としては、直接法やオキシクロリネーション法が知られている。直接法での反応式は次に示す通りで発熱反応である。



反応は蒸発残分の増加を防ぐ為に、塩素小過剰で行うのが一般的である。

製造フローを Fig. 1 に示す。触媒として塩化鉄 (III) を用いて、エチレン及び塩素をメインリアクター (Fig. 1-①) の液相二塩化エタン中へフィードする。反応は発熱を伴うので、メインリアクター下部より生成液を抜き出し、外部循環させ熱交換器 (Fig. 1-③) で、反応熱を吸収する。生成液は未反応塩素を 0.1~0.5 wt% 程度含んでいる。これをサブリアクター (Fig. 1-⑤) にフィードし、未反応塩素濃度が 0.01~0.1 wt% となるよう更にエチレンと反応させる。

触媒の供給は、循環二塩化エタンの一部を触媒塔 (Fig. 1-④) へフィードすることにより行う。

リアクター上部からは、原料ガス中の不活性成分、未反応塩素、及び気化した二塩化エタン等が排出される。気化した二塩化エタンは $-18^\circ\text{C} \sim -25^\circ\text{C}$ に冷却 (Fig. 1-⑥) して回収する。塩素は水酸化ナトリウム水溶液で吸収 (Fig. 1-⑦) し、残部を大気へ放出する。

2. 自動制御の重要性

原料ガスとして一部純度に変動のあるガスを使用すると、生成液中の未反応塩素濃度は一定とはならない。したがって、未反応塩素濃度を一定に保つよう原料ガスのフィード量を制御する必要がある。従来は、ヨウ化カリウムでんぷん滴定法により未反応塩素濃度を定時 (1回/2時間) 手分析し、過去の分析結果と比べて、メインリアクターへの塩素フィード量に対するエチレンフィード量の体積比率流量計 (Fig. 1-⑧) もしくはサブリアク

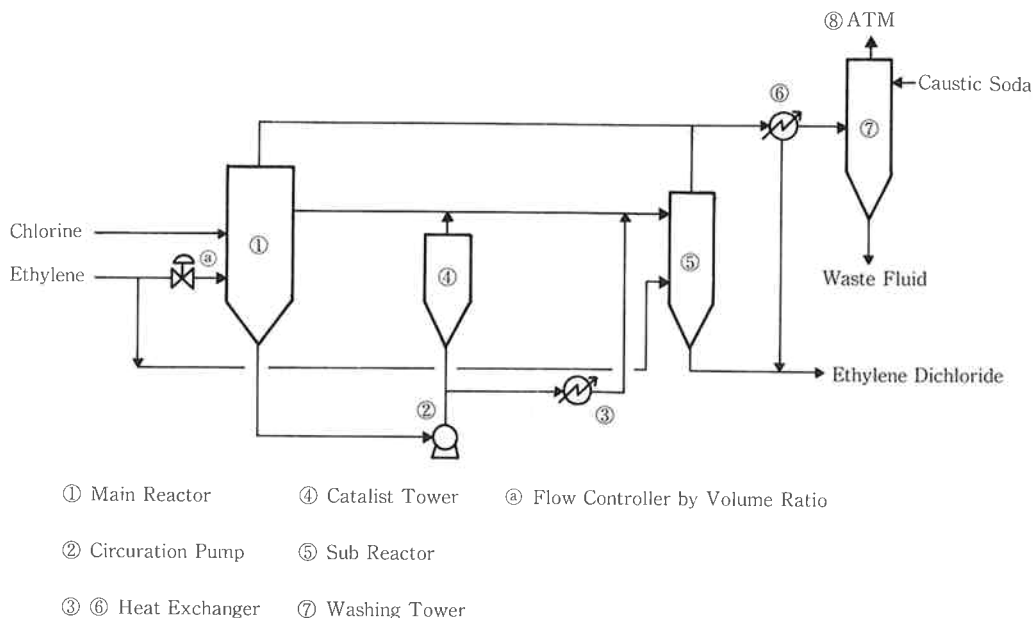


Fig. 1 Process Flow Diagram of Ethylene Dichloride (the Former Method)

Table 1 Change of Raw Material Gas and Operators

	Past	Present	Future
Chlorine Gas Purity	Constant	Constant	Change and Decrease (Ex. Treatment of Waste Gas Containing Chlorine)
Chlorine Gas Feed	Constant (According to the Plan of Pro- duction)	Change (Because of Chlorine Balance by Producing Ethylenec- Dichloride)	Increase of Change Factor (Ex. Shift of Electorolysis Current)
Ethylene Gas Purity	Constant	Change and Decrease (by Using of Purge Gas from Polyethylene Plant)	Increase of Change Factor (Ex. Treatment of Waste Gas Containing Ethylene)
Operators (Night Time)	0.5~1.5/Shift	0.5/Shift	No Man

ターへのエチレンフィード量を手動で設定変更していた。

ところで、Table 1 に示すように原料ガスの変動要因は過去に比べて増加している。と同時に、省力化も進んでいる。今後もプラントの効率化を追求する上で、これらの傾向は続くものと思われる。したがって未反応塩素濃度を一定に保つよう原料ガスのフィード量を自動制御する方法の開発は、

(1) 現状問題点の改善

……手分析、手動での設定変更

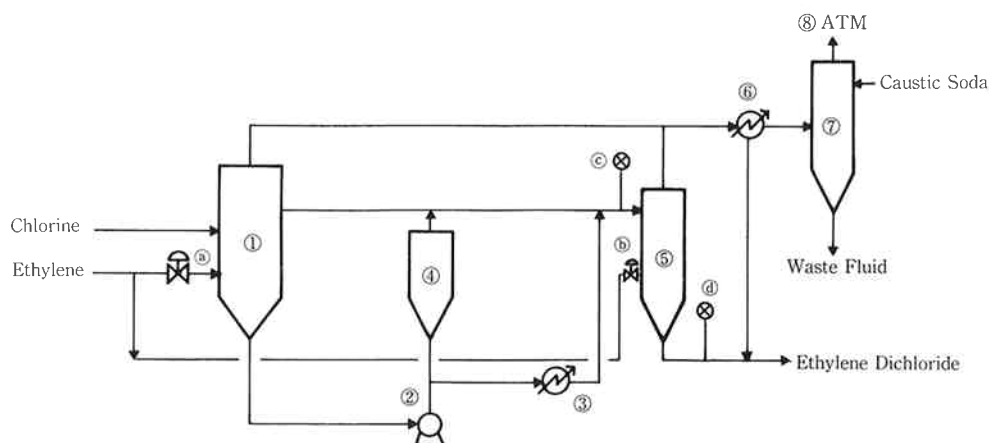
(2) 将来……省力化、品質の安定化

といった理由で重要な課題である。

3. 自動制御の原理

エチレンと塩素の反応は発熱反応である。よってサブリアクターでの発熱は、メインリアクター生成液中の未反応塩素の存在を示す。がしかし、サブリアクター出口生成液中についてのそれは不明である。そこで、サブリアクターへ更にエチレンをフィードすれば、その生成液中の未反応塩素濃度に応じて発熱状態が変化する。

サブリアクターでの発熱量 Q (kcal/hr) は、エチレンフィード前後の温度差 ΔT (°C) により、次のように表される。



① Main Reactor ④ Catalyst Tower ④ ⑥ Flow Controller by Volume Ratio
 ② Circulation Pump ⑤ Sub Reactor ③ ④ Thermometer
 ③ ⑥ Heat Exchanger ⑦ Washing Tower

Fig. 2 Process Flow Diagram of Ethylene Dichloride (Auto-Control System)

$$Q = Y * C_p * \Delta T \quad (\text{kcal/hr}) \quad \dots \text{I)}$$

Y : 二塩化エタンフィード量 (kg/hr)

C_p : 比熱 (kcal/kg°C)

発熱の変化量 ΔQ (kcal/hr) は

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1 = Y * C_p * (\Delta T_2 - \Delta T_1) \quad (\text{kcal/hr}) \dots \text{II)}$$

添字 1, 2 はエチレンフィード量の増加前, 増加後を示す。

ΔQ に相当するサブリアクター生成液中の未反応塩素濃度を C (wt%) とすると未反応塩素量について

$$C * Y / 100 = \{ \Delta Q / (\Delta H * 10^3) \} * 71 \quad (\text{kg/hr}) \dots \text{III)}$$

ΔH : 二塩化エタン反応熱 (kcal/mol)

II), III) 式より

$$C = (\Delta T_2 - \Delta T_1) * C_p * 7.1 / \Delta H \quad (\text{wt}\%) \quad \dots \text{IV)}$$

4. 自動制御の方法

自動制御による二塩化エタン製造のフロー図を Fig. 2 に示す。制御を開始すると、サブリアクターへのエチレンフィード量はメインリアクターへのエチレンフィード量に対して体積比率で 2/1000 に固定 (Fig. 2-⑥) される (塩素フィード量に対してでもよい)。以後これを初期状態とする。その時のサブリアクターへのエチレンフィード前後の温度差 ΔT₁ を測定する。次いで、サブリアクターへ更に 0.5/1000 の体積比率のエチレンをフィードする。以後これを外乱とする。同様に温度差 ΔT₂ を測定する。

ΔT₂ - ΔT₁ の理論値及び未反応塩素濃度は、それぞれ 0.8°C, 0.036 wt% となる。

$$(C_p = 0.315 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}^2, \Delta H = 52 \text{ kcal/mol})$$

〔1〕 ΔT₂ - ΔT₁ ≤ 理論値の 40%

初期状態において、サブリアクター生成液中未反応塩素濃度は 0.014 wt% 以下である。したがってエチレンフィード量に対して塩素フィード量がやや不足と言える。この場合は、メインリアクターへの塩素フィード量に対するエチレンフィード量の体積比率流量計 (Fig. 2-⑥) 設定値を 1/1000 塩素リッチな方向へ移行する。と同時にサブリアクターのエチレンフィード量は初期状態へ戻す。

〔2〕 ΔT₂ - ΔT₁ > 理論値の 40%

初期状態において、サブリアクター生成液中の未反応塩素濃度は 0.014 wt% を越えて大きい。どこまで存在しているのかは不明である。よって再度外乱を与えて、温度差 ΔT₃ を測定する。

(1) ΔT₃ - ΔT₂ ≤ 理論値の 40%

サブリアクター生成液中の未反応塩素濃度は 0.014 wt% 以下であるので、初期状態においてのそれは、0.014 wt% を越えて大きく 0.05 wt% 以下である。したがってエチレン及び塩素フィード量は適切と言える。この場合は、メインリアクターへのそれらのフィード量は変えずにサブリアクターへのエチレンフィード量のみ初期状態へ戻す。

(2) ΔT₃ - ΔT₂ > 理論値の 40%

初期状態において、サブリアクター生成液中の未反応塩素濃度は 0.05 wt% を越えて大きい。したがってエチレンフィード量に対して塩素フィード量がやや過剰と言える。この場合は、メインリアクターへの塩素フィー

ド量に対するエチレンフィード量の体積比率流量計設定値を1/1000エチレンリッチな方向へ移行する。と同時にサブリアクターへのエチレンフィード量は初期状態へ戻す。

以上のように初期状態の設定，外乱，比率の設定の繰り返しにより，生成液中の未反応塩素濃度を一定に保つよう原料ガスフィード量の自動制御を行うことが可能となる。

5. プラント運転状況

自動制御及び従来方法による二塩化エタン製造での生成液中の未反応塩素濃度の経時変化を Fig. 3, Fig. 4 に示す。又，Table 2 はその平均値と偏差値を示すものである。これらからわかるように，自動制御により生成液中の未反応塩素濃度は低く一定に保たれている。又，手分析の頻度は1回/2時間から1回/8時間に削減した。近い将来は完全に手分析は止められるとみている。

6. ま と め

自動制御方法の開発により，次の効果が得られた。

(1) 手分析頻度の削減（最終的には全廃）

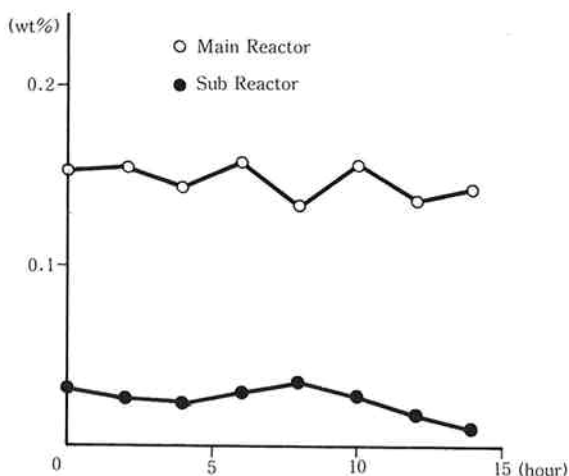


Fig. 3 Change of the Unreacted Chlorine Concentration in Ethylene Dichloride Solution (Auto-Control System)

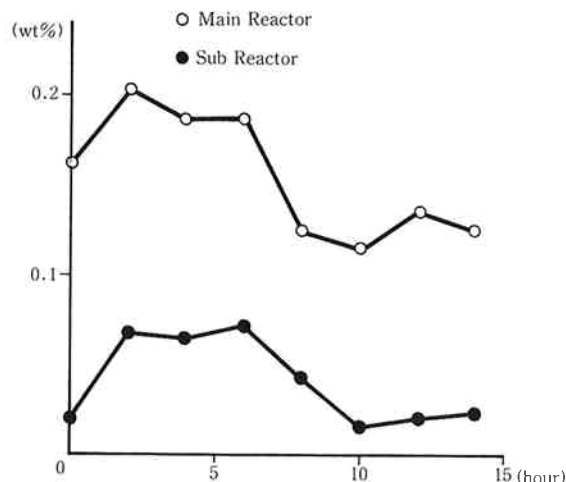


Fig. 4 Change of the Unreacted Chlorine Concentration in Ethylene Dichloride Solution (the Former Method)

Table 2 Comparison of Auto-control System and the Former Method (Average and Deviation of the Unreacted Chlorine Concentration in the Product Solution)

	Auto-control System		the Former Method	
	Average	Deviation	Average	Deviation
Main Reactor	0.147	0.010	0.155	0.034
Sub Reactor	0.026	0.009	0.041	0.024

(wt%)

(2) 原料ガスの純度変化に対応して未反応塩素濃度を低く一定に制御

更に沸点法，気相法，負荷変動運転等にも対応可能であり，現状の問題点の改善だけにとどまらず将来的にも大いに役立つものと考えている。

文 献

- 1) “化学便覧基礎編 改訂三版”，化学工学会編(1984)
- 2) “東洋曹達研究報告”，12(2)，111 (1968)「EDCの物性」



著 者
氏名 松尾 浩志
Hiroshi MATSUO
入社 平成元年4月1日
所属 四日市事業所
電解ソーダ製造部
電解課



著 者
氏名 枝松 純一
Junichi EDAMATSU
入社 昭和62年4月1日
所属 東ソーエレクトロニクス㈱
米沢工場
製造部



著 者
氏名 原田 俊雄
Toshio HARADA
入社 昭和46年4月16日
所属 日向工場
開発室
開発室長