エチレン-1,2-ジクロロエタン-酸素系の爆発限界[†]

和 地 俊・森 川 久

鐘淵化学工業(株) 生産技術研究所^{††}

エチレン、1,2-ジクロロエタンおよび酸素の三成分混合気体について、内径6.6cm、高さ19cmのステンレス製密閉円筒容器中で電気火花を点火源とする爆発実験を行った。1,2-ジクロロエタン-酸素系の100°C、1atmにおける爆発上限界および下限界測定結果は各々53mol%、4mol%であった。エチレンと1,2-ジクロロエタンの混合気体の爆発上限界は、ルシャトリエの法則による推定よりも狭い側に奇偏し、エチレンに比べて1,2-ジクロロエタンの影響が支配的であった。

エチレン含有気体を可燃性の1,2-ジクロロエタンで希釈する方法は、窒素等の不活性気体を添加するよりも少量の希釈で爆発組成を回避することができるので、工業的な安全操作の見地から有用である。

緒 言

エチレンと塩素から1,2-ジクロロエタンを製造する工業的プロセスでは、供給塩素中に含まれる酸素が反応器排出ガス中に濃縮されて爆発性混合気体を形成し、静電気等の着火源によって爆発する危険性があることに注意しなければならない。食塩の電解プロセスが水銀法から隔膜法に転換されるに伴い、そこから得られる塩素中の酸素含有率が数倍に増加し、安全対策はますます重要となった。この反応器排出ガス中のエチレンと酸素による爆発の危険を回避するために、窒素等の不活性ガスで希釈したりエチレン濃度を高く維持して爆発領域の上限界外で運転する方法が行われている。一方、この反応の中で近年工業的に実施されている高温法プロセスでは、可燃性物質としてエチレンの他に1,2-ジクロロエタン蒸気が排出されるので、これらの混合ガスにおける爆発領域を考慮する必要がある。

従来から、エチレン-酸素およびエチレン-空気系の爆発限界については多くの測定が行われて、温度や圧力の影響についても報告されている^{1-4,7,9)} また、エチレン-1,2-ジクロロエタン-空気系⁸⁾ および1,2-ジクロロエタン-空気-二酸化炭素系⁶⁾ の爆発限界も報告されている。

本報告では、エチレン-1,2-ジクロロエタン-酸素系の混合気体について電気火花を点火源とする爆発実験を行い爆発限界を測定した。

1. 測定方法

爆発実験に用いた反応容器をFig.1に示す。容器は、内径6.6cm、高さ19cmのステンレス製密閉円筒型である。点火用電極として、太さ1mmのニクロム線を容器側面から2本挿入し、容器中心にて各々の電極先端を6mmの間隔で対向させた。火炎の上方法伝播を検出して爆発、不爆を判定するために、熱電対あるいは半導体圧力検出器(豊田工機PMS5-20H)を容器上部に設置した。攪拌翼を取り付ける場合は、Fig.1(b)のように容器を上下逆にした。実験装置の全体をFig.2に示す。反応容器には液体試料注入口および気体試料導入配管が接続されており、測定系の有効容積は攪拌翼のない場合(a)、攪拌翼を取り付ける場合(b)について各々672および687mlであった。測定系全体の外部にヒーターと熱電対を設置して温度調節を行った。

気体試料のエチレンおよび酸素はボンベ入りで、純度99.9mol%以上のものを用いた。液体試料の1,2-ジクロロエタンは蒸留によって精製したものを、ガスクロ分析による純度は99.99wt%以上であった。

実験操作は、まず真空ポンプで系内を排気してからエチレンを所定圧力まで導入し、次にマイクロシリンジで1,2-ジクロロエタンを注入し、最後に酸素を導入して全圧が所定の値になるようにした。1,2-ジクロロエタン注入量が多い条件では反応容器をFig.1(a)のように用い、ガス溜めの酸素を勢よく導入することによって系内の混合を行った。1,2-ジクロロエタンの注入量が少ない条件ではFig.1(a)のようにマグネット式攪拌翼で1分間以上混合した。試料を仕込み終えてから1分間以上静置し

[†] 1986年5月15日受理

^{††} 〒676 高砂市宮前町1-8

Fig.1 Diagrams of reactor; A: Electrode, B: Thermocouple or pressure sensor

Fig.2 Experimental apparatus; 1: Reactor, 2: Heater, 3: Stirrer, 4: Injection, 5: Thermocouple, 6: Pressure sensor, 7: Vacuum pump, 8: Tank

た後、点火用電極間に15,000Vの電圧を0.1秒間印加してスパーク火花を発生させた。この時、爆発に伴う温度上昇あるいは圧力変化を検出して、爆発、不爆を判定した。

2. 測定結果と考察

2.1 1,2-ジクロロエタン-空気系の爆発限界

空気と1,2-ジクロロエタンの混合気体の1atm、100°Cにおける爆発実験で検出された圧力波形をFig.3に示す。圧力波形は100~300 msecの間に急速な立上りを示し、その最大値は混合気体の組成によって異なる。空気中の1,2-ジクロロエタン濃度を変えた時の爆発圧力波形の最大値をFig.4に示す。この結果から、爆発領域の下限界濃度は5.4mol%である。一方、上限界濃度付近の領域では検出圧力の最大値の変化が緩やかであり、不爆の場合でも点火用電極付近に限定された燃焼あるいは分解反応が起こっているものと推定された。そこで、爆発圧力の最大値が急減少する16.0mol%が上限界濃度と判定した。この実験装置で得られた爆発限界は、Jonesら⁶⁾が上方伝播で測定した5.8~15.9mol%の範囲と良く一致しており、La Fleur⁸⁾が下方伝播で測定した6.7~12.4mol%よりも爆発濃度範囲が広い。

Fig.3 Explosion pressure patterns recorded at various concentration of 1,2-dichloroethane in air

Fig.4 Maximum explosion pressure of 1,2-dichloroethane-air mixture at 100°C and 0.1013 MPa

2.2 エチレン-1,2-ジクロロエタン-酸素系の爆発限界

この系では爆発火炎の上方伝播による温度上昇の測定を行ったところ、爆発の場合のみについて200°C以上のピーク温度が検出され、爆発領域の上限界濃度および下限界濃度ともに明瞭に判定することができた。

この三成分混合気体の100°C、1atmおよび4atmにおける爆発限界濃度測定結果をFig.5に示す。100°C、1atmのエチレン-酸素系爆発領域における上限界濃度および下限界濃度測定結果は、各々80mol%および3mol%でありJonesら⁷⁾あるいは橋口ら⁴⁾による従来の測定結果と良く一致している。一方、1,2-ジクロロエタン-酸素系の上限界および下限界濃度測定結果は、各々53mol%および

Fig.5 Flammability limits of ethylene-1,2-dichloroethane-oxygen mixture at 100°C, 0.1013 MPa (○): upper limit, (⊙): lower limit, — — — —: prediction by Le Chatelier's formula) and 0.4052 MPa (□: upper limit)

4mol%であり、空気系の場合と同様にエチレンに比べて爆発領域が狭い。エチレンと1,2-ジクロロエタンの混合気体の爆発上限値測定結果は、各成分の上限値からルシャトリエの法則で推定される直線（Fig.5の一点鎖線）に比べて狭い側に奇偏している。特に、混合気体中の1,2-ジクロロエタンがエチレンよりも多い条件における爆発上限の酸素濃度は、可燃性気体の全てが1,2-ジクロロエタンである場合と同様な値を示している。この混合気体の爆発上限では、エチレンに比べて1,2-ジクロロエタンの影響のほうが支配的と考えられる。

爆発限界に対する圧力の影響を調べるために、混合気体中のエチレン濃度を20mol%に保った条件で全圧を変えて上限濃度を測定した結果をFig.6に示す。大気圧以下では、全圧の増大に伴って上限値が著しく拡がり、それ以上の圧力では圧力依存性が徐々に小さくなる。Fig.5において、測定圧力を1atmから4atmに増大すると爆発上限は5mol%ほど拡大している。本測定による1,2-ジクロロエタン混合気体の爆発は、橋口ら⁴⁾あるいはBerl¹⁾の報告しているエチレンの場合に比べて上限濃度の圧力依存性が小さい。

エチレンと1,2-ジクロロエタンの混合気体の爆発上限値がルシャトリエの法則に従わないのは、各可燃性物質の爆発反応の進み方が異なることによるものと考えられる。橋口ら⁴⁾およびCravenら²⁾は、エチレン-酸素系の爆発上限値近傍の爆発反応生成物中にメタン、水素および一酸化炭素が多いことを観測し、酸化反応で誘発されたエチレンの発熱的分解爆発が生ずると報告している。一方、1,2-ジクロロエタンの熱分解反応は主に吸熱的であるの

Fig.6 Effect of initial pressure on the upper flammability limit of ethylene-1,2-dichloroethane-oxygen mixture at 100°C and ethylene concentration of 20 mol %

で、爆発的であるよりもむしろ燃焼抑制的であると考えられる。Jorissenら⁵⁾は、メタン、水素、アセチレン、一酸化炭素等の可燃性ガスに少量の四塩化炭素、塩素化エチレン、塩素化エタン類を添加すると空気中における爆発上限が低下することを観測しており、1,2-ジクロロエタン以外にも多くの塩素化有機化合物が燃焼抑制的挙動を示すものと考えられる。

本測定の結果によると、エチレンと酸素が形成する爆発性混合気体を可燃性物質の1,2-ジクロロエタンで希釈して爆発領域を回避する方法は、窒素等の不活性ガスで希釈する方法よりも希釈に要するガス量が少ないので、工業のプロセス設計の観点から有用である。

結 言

1,2-ジクロロエタン-空気系およびエチレン-1,2-ジクロロエタン-酸素系の混合気体について、電気火花を点火源とする上方伝播の爆発実験を行い爆発限界を測定した。

100°C, 1atmにおける1,2-ジクロロエタン-空気系の上限および下限濃度として各々16.0mol%および5.4mol%を、また1,2-ジクロロエタン-酸素系での各値として53mol%および4mol%を得た。エチレン-1,2-ジクロロエタン-酸素系の爆発上限値での酸素濃度は、1,2-ジクロロエタンがエチレンよりも多い領域では、1,2-ジクロロエタン-酸素系の場合とはほぼ等しく、エチレンがそれ以上の量になると徐々にエチレン-酸素系の値に近づいた。

〔謝 辞〕 本測定に御協力頂いた当研究所の清水民生研究員に感謝致します。

Nomenclature

$C_{C_2H_4}$	= concentration of ethylene	[mol%]
C_{EDC}	= concentration of 1,2-dichloroethane	[mol%]
C_{OXY}	= concentration of oxygen	[mol%]
C_{EDC}^*	= upper flammability limit	[mol%]
P	= pressure	[MPa]
P_i	= initial pressure	[MPa]
P_{max}	= maximum explosion pressure	[MPa]
T	= time	[s]

Literature cited

- 1) Berl, E. and G. Werner : *Angew. Chem.*, **40**, 245(1927)
- 2) Craven, A. D. and M. G. Foster : *Combustion and Flame*, **10**, 95 (1966)
- 3) di Piazza, J. T., M. Gerstein and R. C. Weast : *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2721 (1951)
- 4) Hashiguchi, Y., T. Ogahara, M. Iwasaka and K. Ozawa : *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, 593 (1966)
- 5) Jorissen, W. P. and J. C. Meuwissen : *Rec. trav. chim.*, **44**, 132 (1925)
- 6) Jones, G. W. and R. E. Kennedy : *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 963 (1930)
- 7) Jones, G. W., R. E. Kennedy and G. J. Thomas : *U. S. Bur. Min. Tech. Paper*, 653 (1943)
- 8) La Fleur, A. : *Rec. trav. chim.*, **56**, 442(1937)
- 9) White, A. G. : *J. Chem. Soc.*, **127**, 674 (1925)

Flammability Limits of Ethylene-1,2-Dichloroethane-Oxygen Mixture

Shun Wachi and Hisashi Morikawa

Engineering Research Laboratory, Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd., Hyogo 676

Key Words: Combustion, Explosion, Flammability Limit, Ethylene, 1,2-Dichloroethane, Oxygen

Flammability limits of ethylene, 1,2-dichloroethane and oxygen were measured in a closed cylindrical vessel of stainless steel (6.6 cm in inner diameter and 19 cm high) equipped with electric spark ignition.

The upper and lower flammability limits of 1,2-dichloroethane in oxygen at 100°C, 1 atm were obtained as 53 mol% and 4 mol%, respectively. The upper flammability limit of the mixture of ethylene and 1,2-dichloroethane in oxygen was considerably narrower than that predicted from Le Chatelier's formula, and this suggests that the upper limit is fairly controlled by 1,2-dichloroethane.

To ensure the safe operation of chemical processes, it is worth noticing that the dilution of ethylene containing gas requires a considerably smaller dilution ratio than that with inert gas, i.e. nitrogen, to get out of the upper flammability limit.