C_4Cl_6 , C_4Cl_8 および C_4Cl_{10} の熱塩素化分解反応^{*1}

(昭和 42 年 7 月 8 日 受理)

篠田 清徳・渡辺 弘道^{*2}

きわめて反応性に乏しいヘキサクロルブタジエンを塩素と反応させ有用な四塩化炭素やテトラクロルエチレンの製造を目的として高温での熱塩素化分解反応について検討した。

ヘキサクロルブタジエンは 550°C 付近から漸次塩素化分解をうけて四塩化炭素およびテトラクロルエチレンを生成し、750°C を最高として四塩化炭素は減少する。さらに高温になるとベンゼン核への環化反応を伴い、ヘキサクロルベンゼンの生成量は増大する。ヘキサクロルブタジエンに対する塩素のモル比が 10 以下では炭素の析出がみられた。

ここでおこなった実験条件では塩素は過剰濃度であり、ヘキサクロルブタジエンに関して 1 次であるとして速度定数を求めることができ、その値は

$$k = 1.03 \times 10^7 e^{-42,900/RT} \text{ (g-mol)/(ml)(hr)(atm)}$$

で表わすことができた。

ヘキサクロルブタジエンの加圧塩素化生成物であるオクタクロルブテンおよびデカクロルブタンは熱塩素化分解をうけて四塩化炭素またはテトラクロルエチレンを生成することを見いだしたので、熱分解および熱塩素化分解をおこなった。

デカクロルブタンはオクタクロルブテンよりも容易に分解した。オクタクロルブテンおよびデカクロルブタンは塩素を放出してもヘキサクロルブタジエンに還元することは少なく、その分解は主として C_2 分子への切断である。その反応機構はノナクロルブチルラジカルを経由する分解であると考えた。

1 緒 言

ヘキサクロルブタジエン (C_4Cl_6) は常温において光の存在できわめてゆっくりと塩素と反応してヘキサクロルエタン (C_2Cl_6) を生成するが、500°C 程度の高温においてもほとんど塩素化をうけない¹⁾。著者らはさらに高温で塩素化分解をおこない、四塩化炭素 (CCl_4) およびテトラクロルエチレン (C_2Cl_4) の生成条件について検討した。

Roedig²⁾ は C_4Cl_6 と液体塩素とを反応させてオクタクロルブテン (C_4Cl_8) およびデカクロルブタン (C_4Cl_{10}) を生成させ、 C_4Cl_8 は 220~280°C でゆっくりと C_2Cl_4 に、 C_4Cl_{10} は 210~220°C で C_2Cl_4 および C_2Cl_6 に分解したと報告している。

ここでは加圧塩素化反応の機構および加圧塩素化反応で得られるこれらの化合物が熱塩素化分解反応でいかなる挙動を示すかについて検討した。

2 実 験

2.1 試 料

C_4Cl_6 は第 7 報³⁾ 2.1 の試料 I と同一の純度を有する。

C_4Cl_8 および C_4Cl_{10} は同じく 3.1 に示したものを使用した。

試料 I は C_4Cl_{10} を C_4Cl_6 に溶解した C_4Cl_{10} 60.86%(mol) の溶液。

試料 II は C_4Cl_6 の加圧塩素化生成物で C_2Cl_6 8.4, C_4Cl_6 5.5, C_4Cl_8 31.4, C_4Cl_{10} 54.7% の組成溶液。

試料 III は熱分解法 C_2Cl_4 の液体高沸点副生成物を加圧塩素化したもので、 C_2Cl_6 19.2, C_4Cl_6 16.4, C_4Cl_8 33.8, C_4Cl_{10} 25.1, C_6Cl_6 4.1, C_8Cl_8 (オクタクロルスチレン) 1.2% の組成溶液。

2.2 実験装置および方法

2.2.1 C_4Cl_6 の熱塩素化分解 図 1 に示したように流量計によって測容された塩素と定量ポンプで送り込まれた C_4Cl_6 は内径 25 mm, 内容積 98 ml の硬質ガラス製 250°C の予熱器にはいる。

反応管は内径 25 mm で内容積 295 ml の石英管で長さ 60 cm の縦型管状電気炉によって加熱した。反応温度は反応管入口より 15 cm, 30 cm および 45 cm の 3 点の温度を白金-白金ロジウム熱電対を用いて測定記録させ、その最高温度を反応温度とした。反応が定常状態に達して生成ガスをメタノール・ブライン浴中のトラップで捕集し、分析に供した。反応管出口ラインは保温した。反応条件によって析出または凝縮した生成物は塩化メチレンによって溶解回収した。

2.2.2 C_4Cl_8 および C_4Cl_{10} の熱(塩素化)分解 内容積 110 ml 硬質ガラス製予熱器を 170°C に保ち、内径 25 mm, 315 ml

図 1 塩素化反応装置

a: 予熱および混合管, b: 反応管, c: 加熱炉, d: 熱電対, e: 冷却浴

*1 この報文を「炭化水素の塩素化反応 (第 8 報)」とする。

*2 Kiyonori SHINODA, Hiromichi WATANABE 呉羽化学工業(株)錦工場研究所: いわき市錦町。

1) J. A. Krynetsky, H. W. Carhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 816 (1949).

2) A. Roedig, *Ann.*, 574, 122 (1951).

3) 篠田, 渡辺, 工化, 70, 2262 (1967).

の石英ガラス製反応管に直結し、ニクロム線横型管状炉で加熱した。反応温度はクロメル-アルメル熱電対で反応管の温度を測定し、最高温度を採用した。窒素または塩素は流量計、有機物は定量ポンプによって測定し、一定流速で予熱器に供給し、混合して反応器に送りこんだ。

2.2.3 分析方法 第7報³⁾に準じておこなった。

3 実験結果

3.1 C_4Cl_6 の熱塩素化分解

3.1.1 反応温度 塩素および液体 C_4Cl_6 をそれぞれ毎時 1.47 mol および 0.13 mol で供給し、反応温度を 650°C から 850°C まで変化させた塩素化分解生成物の組成 (重量百分率) を表 1 に示した。温度が高くなると C_4Cl_6 は塩素化分解をうけて CCl_4 の生成が増加し、800°C を過ぎると CCl_4 は減少した。800°C 以上の高温ではベンゼン核への環化反応を伴い、ヘキサクロルベンゼン (C_6Cl_6) の生成量は増大し、反応管出口での閉塞をもたらし、750°C 付近が適当であった。

表 1 反応温度の効果

実験番号	反応温度 (°C)	生成物組成 (wt%)				
		CCl_4	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	C_6Cl_6
1	650	8.9	4.3	2.8	81.5	2.5
2	700	29.3	6.5	6.1	54.5	3.6
3	750	58.3	12.2	7.5	17.0	5.0
4	800	60.0	16.1	11.2	1.5	11.2
5	850	54.8	19.8	11.1	0	14.3

3.1.2 原料組成比 反応温度 735°C に調節しながら塩素を毎時 1.60 mol で供給し、 C_4Cl_6 の割合を変えて実験した。実験結果を表 2 に示した。

表 2 モル比の効果

実験番号	モル比 Cl_2/C_4Cl_6	生成物組成 (wt%)				
		CCl_4	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	C_6Cl_6
6	6.15	14.8	23.3	4.8	40.1	17.0
7	10.0	61.0	16.2	3.2	16.5	3.1
8	16.0	58.5	18.5	3.5	13.9	5.6
9	20.0	63.5	11.9	2.4	19.9	2.3
10	21.3	58.5	8.4	5.9	25.6	1.6

C_4Cl_6 に対する塩素の割合が 10 以上では C_6Cl_6 の生成も比較的少なく、正常に反応が進行したが、20 以上では原料の混合の問題が考えられるほか、反応系内の C_4Cl_6 濃度は小さくなり、未反応 C_4Cl_6 の量は多くなった。

3.1.3 滞留時間 反応温度を 730°C, C_4Cl_6 に対する塩素の供給比を 11.4 に保ち、供給速度を変化させて実験した。滞留時間の表示として流通系の時間因子 $V_r/F(\text{ml})(\text{hr})/\text{g-mol}$ を用いた。実験結果を表 3 に示した。滞留時間が長くなるほど C_4Cl_6 は減少し、 CCl_4 の生成量は増加した。

表 3 滞留時間の効果

実験番号	V_r/F (ml)(hr)/ g-mol	生成物組成 (wt%)				
		CCl_4	C_2Cl_4	C_2Cl_6	C_4Cl_6	C_6Cl_6
11	378	67.3	6.4	6.9	15.6	3.8
12	184	49.9	6.6	9.5	32.5	1.5
13	92.2	27.5	10.9	2.2	57.5	1.9

3.2 C_4Cl_8 の熱分解

C_4Cl_8 および窒素をそれぞれ毎時 0.355 mol および 4.08 mol の速度で供給し、反応温度を変化させて実験した。実験結果を表

表 4 C_4Cl_8 の熱分解反応生成物組成

生成物	360	420	460
CCl_4	0.2	0.5	1.6
C_2Cl_4	35.9	42.0	44.1
C_2Cl_6	1.1	9.7	18.4
C_4Cl_6	2.7	14.5	19.0
C_4Cl_8	59.2	32.0	14.8
C_6Cl_6	0	0.2	0.7
C_6Cl_8	0.8	1.1	1.3
C_6Cl_{10}	0.1	0	0.1

4 に示した (重量百分率)。

が主反応であるが、高温になると CCl_4 , C_2Cl_6 および C_2Cl_5 ラジカルの生成に伴う塩素引き抜きの結果

(2) の反応が助長され、 CCl_4 や C_2Cl_6 を生成したり環化反応による C_6Cl_6 や C_6Cl_8 の生成がみられた。

3.3 C_4Cl_8 の熱塩素化分解

C_4Cl_8 を毎時 0.329 mol, 塩素を毎時 4.06 mol 供給し、反応温度の効果について検討した。

実験の結果を図 2 に示した。塩素の存在する場合は C_4Cl_8 の分解はきわめて容易に進行し、350°C 程度の比較的低温でも未反応 C_4Cl_8 は観察されず、ほぼ等モルの C_2Cl_4 と C_2Cl_6 を生成した。高温になると C_2Cl_4 および CCl_4 が増加する傾向を示した。この実験の温度範囲では C_4Cl_6 , C_6Cl_6 および C_6Cl_8 の副生量はきわめて少なかった。

図 2 C_4Cl_8 の熱塩素化分解

○: CCl_4 , ○: C_2Cl_4 , ●: C_2Cl_6 , ◐: C_4Cl_6 , ●: C_6Cl_6

3.4 C_4Cl_{10} の熱分解

C_4Cl_{10} を CCl_4 に溶解させ、窒素気流中で 370~570°C の温度範囲で熱分解した結果、生成物中に C_4Cl_8 , C_4Cl_{10} は検知せず、こん跡程度の C_4Cl_6 を認めるにすぎなかったため、 C_4Cl_{10} を C_4Cl_6 に溶解させた試料 I の熱分解について検討した。

試料 I を毎時 0.367 mol, 窒素を毎時 4.12 mol の速度で供給し、反応温度をかえて実験した。実験結果を図 3 に示した。

3.5 C_4Cl_{10} の熱塩素化分解

試料 I を毎時 0.337 mol, 塩素を毎時 4.05 mol 供給して C_4Cl_{10} の熱塩素化分解反応をおこなった。反応はきわめて容易に進行した。

実験結果を図 4 に示した。塩素の存在する場合は C_4Cl_{10} の大部分は C_2Cl_6 に分解し、 C_2Cl_4 の生成がきわめて少なく、 C_4Cl_6 の加圧塩素化反応で高温になると反応が急速に進行して C_2Cl_6 を

図 3 C_4Cl_{10} の熱分解○: CCl_4 , ◐: C_2Cl_4 , ●: C_2Cl_6 図 4 C_4Cl_{10} の熱塩素化分解○: CCl_4 , ◐: C_2Cl_4 , ●: C_2Cl_6

生成するのと類似している。

3.6 C_4Cl_6 加圧塩素化生成物の熱塩素化分解

C_4Cl_8 および C_4Cl_{10} が容易に熱塩素化分解をうけたことから、 C_4Cl_6 の加圧塩素化生成物の熱塩素化分解を試みた。

3.6.1 反応温度 試料Ⅲを定量ポンプによって毎時 0.93 mol の速度で供給し、塩素の流量をかえ、ともに予熱器に送りこみ混合して反応器で反応させた。原料中の C_4Cl_6 および C_4Cl_{10} が C_2 に転化する割合を図 5 に示した。

図 5 反応温度の効果

塩素供給速度 ○: 2.00(mol/hr), ◐: 3.02, ●: 4.02

塩素の流量がかわることによって C_4 に対するモル比および滞留時間が変化するはずであるが、あまり明瞭な影響はみられず、むしろ反応温度の効果が大きく表われた。 C_4 分子は C_2 分子に等モル分解し、高温ではさらに CCl_4 へと平衡組成にむかって変化してゆくと考えられる。

3.6.2 モル比 図 6 は試料Ⅱを塩素に対し変化させ、反応温度を 550°C に保ちながらモル比 (Cl_2/C_4) の影響を検討した結果を示している。反応器内の滞留時間は 4.6~4.7 秒である。

図 6 モル比の効果

反応温度 550°C ○: CCl_4 , ◐: C_2Cl_4 , ●: C_2Cl_6 , ◐: C_4Cl_8 , ●: C_4Cl_{10}

モル比の増加によって CCl_4 の生成が増し、通常の低級炭化水素の熱塩素化分解と同じ傾向を示した。

4 考 察

C_4Cl_6 は安定な化学構造を有するため高温でもあまり分解することなく、また化学反応性も乏しい。しかしながら過剰の塩素の存在で反応温度が高くなると炭素-炭素の切断は著しくなり、 CCl_4 の生成は増加し、 800°C を過ぎると減少した。高温で C_2Cl_4 の生成が容易なこと⁴⁾ と合わせ考えるとその妥当性がわかる。

C_4Cl_6 の高温塩素化分解は逐次、並発などの複雑な機構で進行し、 CCl_4 , C_2Cl_4 , C_2Cl_6 および C_6Cl_6 を生成すると考えられ、正確な動力学的な解析をおこなうにはかなりの困難が伴う。

しかしながら実験は塩素は十分過剰であるので反応速度は C_4Cl_6 の濃度の 1 次比例すると考えられる。ここで C_4Cl_6 の転化率を次のように定義し、反応速度定数を求めて表 5 に示した。

図 7 では $\log k$ と反応温度の逆数 $1/T$ の関係を示した。モル

表 5 反応速度定数

実験番号	反応温度 ($^\circ\text{C}$)	転化率 (%)	$k \times 10^4$ (g-mol)/ (ml)(hr)(atm)
1	650	13.0	7.53
2	700	32.1	21.0
3	750	72.7	70.4
4	800	97.6	202
5	850	99.9 ₈	476
6	735	55.8	53.4
7	735	73.0	80.7
8	735	77.9	89.7
9	735	67.2	65.5
10	735	59.0	50.8
11	730	73.3	34.9
12	730	50.9	38.5
13	730	29.5	37.8

4) 篠田, 渡辺, 工化, 70, 1482 (1967).

図 7 アレニウスプロット

	Cl_2/C_4Cl_6 (モル比)	$V_r/F(ml)(hr)/g-mol$
○	11.4	184
◐	11.4	92~378
●	6.15~21.3	153~171

C_4Cl_6 の転化率

$$= \frac{\{1/4(CCl_4) + 1/2(C_2Cl_4) + 1/2(C_2Cl_6) + 3/2(C_6Cl_6)\} \times 100}{1/4(CCl_4) + 1/2(C_2Cl_4) + 1/2(C_2Cl_6) + (C_4Cl_6) + 3/2(C_6Cl_6)}$$

比をかえた実験結果が若干のかたよりを示し、いくらか無理があることを意味したが、ほぼ満足すべき結果が得られた。直線の勾配から得られる活性化エネルギーは 42.9 kcal/mol でその速度定数は

$$k = 1.03 \times 10^7 e^{-42,900/RT} (g-mol)/(ml)(hr)(atm)$$

で表わすことができる。

C_4Cl_8 および C_4Cl_{10} が熱または熱塩素化分解をうけて主として C_2 分子を生成することはきわめて興味がある。

C_4Cl_8 は主として $Cl_2C=CClCCl_2CCl_3$ 構造を有していると考えられ

の一連の反応にしたがって炭素-炭素間の切断反応がおこり、 $C_2\cdot$

Cl_3 , C_2Cl_5 ラジカルの停止反応として塩素との反応、他の分子からの塩素の引き抜き、または放出によって主として C_2Cl_4 が生成するものと考えられる。

高温になると炭素-塩素間の切断を伴い、その結果種々の化合物の生成がみられた。

これに対し C_4Cl_{10} の熱分解は塩素の存在する C_4Cl_8 の分解を経て C_2Cl_4 および C_2Cl_6 になるものと考えられる。

塩素の存在する C_4Cl_8 の熱分解では C_4Cl_8 は塩素ラジカルの攻撃をうけて、また C_4Cl_{10} の熱分解では C_4Cl_{10} は脱塩素化されて同じように不安定な中間体（ノナクロルノルマルブチルラジカル）を生成し、 β 切断によって中央の炭素-炭素結合が切断し、一方は C_2Cl_4 に他方は C_2Cl_6 に塩素化されるものと考えられる。

炭素間の切断に比して塩素原子の脱離または塩素分子の解離が容易であるために C_4Cl_{10} の熱分解や塩素の存在する C_4Cl_8 の分解は塩素によるラジカルの停止反応が円滑になり、窒素気流中の C_4Cl_8 の熱分解に比較して C_4Cl_6 , C_6Cl_6 および C_6Cl_8 の生成も少なく、しかも反応も容易に進行した。塩素の存在下での C_4Cl_{10} の分解もノナクロルブチルラジカルを経由することも考えられるが、構造的にもかなりのひずみを有するため、過剰塩素の存在では窒素気流中とは異なって炭素-炭素結合の切断が優先するものと考えられる。

C_4Cl_6 の加圧塩素化反応での C_2Cl_6 が生成する機構も同じように進行するものと考えられる。

C_4Cl_6 の加圧塩素化物は C_4Cl_8 および C_4Cl_{10} を主とした数多くの化合物の混合ではあるが、特異な現象はみられず、単独反応とまったく同じ結果が得られた。

終りに本研究をまとめるにあたり、種々有益な御助言を賜わり、御討議いただいた京都大学工学部小田良平教授、吉田善一教授ならびに発表を許可された会社当局、種々御教示を与えられた呉羽化学(株)大塚専務に感謝します。