オキシ塩素化反応

伊 藤 淑 夫*

Oxychlorination or Oxidative Chlorination.

Yoshio Ito

I. はじめに

有機化学工業の重要なプロセスの一つである塩素化反応,あるいは塩素化物の熱的脱塩酸に際しては塩酸を副生する。とくに、塩素源の工業的有効利用に関連して、この副生塩酸利用の試みがなされ、種々の可能性があげられている。この中で歴史的に最も古い Deacon 酸化法〔1〕あるいはその変形は、現在でもまだその価値を失わない優れた方法ということができる。

Deacon 法による塩酸の酸化に際して、炭化水素を共存せしめることによって、塩酸の酸化と炭化水素の塩素化とを一段で行なわせようとするいわゆるオキシ塩素化法 (Oxychlorination, or Oxidative Chlorination) が考えられ、このような、まことに素朴な発想から、Roka¹⁾らが始めてメタンのオキシ塩素化を試みてから、すでに40年を経過している。その間に現われたオキシ塩素化に関する特許は、かなりの数に達するにもかかわらず、現在までオキシ塩素化反応が工業的なプロセスとして実用化されるに至った例は、わずかに Raschig 法によるフェノールの合成のみに過ぎない。しかもこの Raschig 法は、オキシ塩素化法の主要な目的である副生塩酸の大量利用という見地からは、ほど遠いものであった。

この数年、特に EDC (1,2-ジクロロエタン) 法による塩化ビニルの製造法が、工業的に採用されるに至り、大量に副生する塩酸の処理の問題から、オキシ塩素化法があらためて大きな注目を集めつつある。最近新聞紙上ににぎわすようになったエチレンのオキシ塩素化による EDC 製造などは、近い将来工業的なプロセスとして実用化される見通しである。

エチレンのオキシ塩素化反応と一口にいても、典型

的な EDC 生成反応〔2〕あるいはその変形〔3〕のほか、塩化ビニル生成反応〔4〕が考えられる。

〔3〕式の反応においては、塩化第一銅を塩酸、酸素と処理することによって、塩化第二銅として再生循環が可能であるから、当然オキシ塩素化反応の一種である。

したがって、『オキシ塩素化反応とは、触媒の存在下に塩酸、酸素の混合ガスを塩素源として使用する塩素化反応である』と定義される。

以下に主として、特許文献をもとに、現在まで試みられた数多くのオキシ塩素化反応の研究、および実施例について通覧する。

なお、オキシ塩素化反応は、その大部分が、水の生成を伴う発熱反応であるため、平衡は圧倒的に右側に傾いている。したがって、熱力学的検討については省略することにした。

II. オキシ塩素化反応の機構

J.A. Allen²⁾ はオキシ塩素化触媒を、熱力学的に検討した。オキシ塩素化反応を Deacon 反応と、塩素化反応の二つに分けた場合、前者は後者に比較して反応速度がきわめて遅いものと考えられる。したがって律速反応である Deacon 反応の触媒が、オキシ塩素化反応においても、重要な意味を持つはずである。

代表的な、Deacon 触媒である銅の挙動は、次の通りである。

* 日本ゼオン株式会社中央研究所 (神奈川県川崎市大師河原夜光8544)

しかし、熱力学的な検討に当っては、このような銅の mobile valency を考慮する必要はなく、次の2反応について検討すればよい。

[8] [9] の ΔG_T° を銅および銅以外の二価の金属について、温度に対してプロットしたものが図1である。実線で示したものは、金属塩化物より塩素を生ずる反応 [10] であり、点線で示されたものは、金属酸化物より金属塩化物を生ずる反応 [11] である。

図1 [10], [11] の式 ΔG_T° の温度変化

そして、Deacon 反応に有効な触媒については、反応温度 700°K 前後において、この2反応の ΔG_T° の差が小さいはずであると考えれば、図1の中より、銅よりも有効な触媒としてマグネシウムが指摘できる。

さらに、3価の金属について検討した結果は図2に示される。3価の金属は2価の金属とは逆に、金属塩化物から塩素を生ずる反応が下側に、金属酸化物から金属塩化物を生ずる反応が上側にくる。したがって、これら3価の金属と2価の金属を併用することによって、触媒の温度依存性を改良できる可能性が考えられる。事実、希土類金属と、銅塩の混合触媒を使用するShell社のいわゆる改良Deacon触媒の効果は、これらの図表から説明できる。

図2 [12], [13] 式の ΔG_T° の温度変化

表1 塩化銅によるオレフィンまたはアセチレンの塩素化

アセチレンまたはオレフィン	反応温度 °C	生成物	mol %
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	220	92% <i>trans</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ 2% <i>cis</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ 6% $\text{CHCl}=\text{CHCl}_2$	
<i>cis</i> - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	290	99% <i>dl</i> - $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ 1% monochlorobutenes	
<i>trans</i> - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	290	76% <i>meso</i> - $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ 19% <i>dl</i> - $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ 5% monochlorobutenes	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	310~315	90% $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	325	90% $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	

R.P. Arganbright³⁾ は、オレフィンと塩化第二銅の反応を研究した。塩化第二銅を軽石上に吸着せしめ、流動床反応器でオレフィンと反応させて得た結果は表1の通りである。すなわち

しかし、この説明だけでは、なにゆえに塩化エチルが主生成物とならないのか、すなわち、なにゆえに1置換の状態で触媒表面上から脱離しないのか、あるいは2塩化物としてなにゆえに1,1-ジクロロエタンを生成しないのかという疑問には答えていない。

一般にオキシ塩素化反応は、反応機構の上から次の2つに分類することが可能と思われる。

1) 塩化第二銅、その他触媒金属塩化物から一たん塩素が生成し、この遊離した塩素が炭化水素と反応する。この場合にはオキシ塩素化反応の反応温度(180~350°C)が Deacon 反応の温度(450~500°C)に比較して低いことから、触媒表面上での塩素の生成が律速段階になることは当然予想されることである。パラフィン類の置換オキシ塩素化反応(メタン、エタン等)は、ほとんどこのタイプであろう。

2) 塩化第二銅それ自身が炭化水素と反応する。この場合には、ラジカル的な反応よりも、イオン反応である可能性が大きい。また Arganbright の実験結果が示すように、遊離塩素の生成温度(400°C 以上)よりもかなり低い温度(180~350°C)で反応が起るから、生成物の選択性も良好になり、また塩化第一銅→塩化第二銅への反応は低温(ほとんど常温、液相でも反応する)でも進行するから、転化率も相当高くなることが予想される。反応機構も1)の場合と異なり、塩酸の酸化が律速である可能性は少なく、あるいは、Arganbright が考えるような、オレフィンの触媒表面上への吸着といった律速段階が、存在するかも知れない。

III. メタンのオキシ塩素化

H.P. Meissner⁹⁾ は、塩化第二銅を軽石に吸着させた触媒を用いて、メタンをオキシ塩素化した。反応は固定床で500°C前後の反応温度で行なっている。反応生成物としては、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素の混合物が得られ単一の塩素化メタンは得られなかった。この結果は塩素を用いてメタンを塩素化し

た場合とほぼ同様であって、メタンのオキシ塩素化に際して直接の塩素化剤は Deacon 反応によって生成する遊離塩素であることが推定される。メタンのオキシ塩素化に関する主な特許記載を表2に示す^{7-9, 14, 15)}。このほかに溶融した塩化第二銅を塩素化剤に用いる方法^{10, 11)}、等もある。

IV. エチレンのオキシ塩素化

1. EDC の合成 現在オキシ塩素化反応の中で最も注目を集めているのは、この EDC 合成であろう。すでに、EDC 法による塩化ビニルモノマーの製造プロセスは、わが国でも工業化されつつあるが、このプロセスは次の2反応よりなっている。

[28]式からも明らかな如く、このプロセスは塩化ビニルと等モルの塩酸を副生し、しかも塩化ビニルの生産量ならびに需要を考慮した場合、この副生塩酸の量がケタ外れに大きくなることが予想される。したがって、副生塩酸をどう処理するかは、EDC 法を採用する塩化ビニルメーカーにとってはきわめて主要な問題とならざるを得ない。副生塩素の回収法としては次の3つが考えられる。

- 1) 塩素として再生する。(Deacon法、電解法、その他)
- 2) アセチレンと反応せしめて、塩化ビニルとする。
- 3) エチレンと反応せしめて EDC とする。(オキシ塩素化法)

1)の方法は生成塩素のコスト面から、まだ解決すべき問題を含んでいる。2)の方法は、カーバイトアセチレンあるいは石油アセチレンを用いて現在実施されている。3)の方法は、2)の方法と異なり、塩化ビニル製造のための炭化水素源として、エチレンのみに依存することを可能とするから、表3に示す如きコンパクトなサイ

表2 メタンのオキシ塩素化

原料モル比			触媒	反応温度 (°C)	接触時間 (sec)	転化率 (%)	装置	生成物モル%			
CH ₄	HCl	O ₂						CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄
1	2.15	2.50	CuCl ₂ +KCl	510	1.0	Cl base 92.5	固定床	13.3	19.0	41.4	26.2
1	2.15	7.50	CuCl ₂ +KCl	537	1.0	Cl base 92.3	固定床	5.8	24.0	43.0	27.8
1	1	excess air	CuCl ₂ +NaCl	417	57	CH ₄ base 42	移動床	28	34	27	11
1	1	excess air	CuCl ₂ +CrCl ₃	413	57	CH ₄ base 48	移動床	15	58	19	8

表 3 EDC 法, オキシ塩素化法の併用による
塩化ビニル製造

クルを形成できるという利点がある。いずれにせよ、2) の方式、3) の方式の優劣は、工場立地条件、投下資本、生産規模などによって左右されるものである。

オキシ塩素化反応は、触媒を用いる不均一系ガス反応であるため、反応器としては固定床、および流動床が考えられる。まず代表的な反応装置の実例を示せば次の通りである。

A.J. Jonson^{12,13)} は 図 3 の如き反応装置を用いる方法を提案した。すなわち、酸素、エチレンはライン△、△から、塩酸ガスはライン△から流動床反応器に送り込まれる。△は触媒貯蔵タンクで、必要に応じて反応器に

図 3 オキシ塩素化反応装置（流動床）

触媒を補給する。反応器を出たガスはサイクロン△を通り洗浄塔△に入る。この洗浄塔は、冷塩酸水洗浄塔で、反応器から出たガス中に含まれる微細な触媒粒子を洗い落とす。洗い落とされた触媒粒子を含む冷塩酸水は、△, △, △から適宜反応器に戻されるが、これは反応温度を調節する目的を兼ねている。洗浄塔を通過したガスは約 100℃ まで冷却されているが、これはさらに熱交換器△で約 40℃ まで冷却し、分離器に送る。分離器で液化した塩酸と、塩素化物とは分離され、塩素化物は分離器の底から取り出される。塩酸水は、一部は洗浄塔用として、残りは蒸留してガスとして反応器に戻す。この反応装置の特徴は、流動化によって揮散した触媒を反応器に未反

応塩酸水と共に戻すことで、かなり触媒寿命が長くなるという。

触媒としては塩化第二銅を活性アルミナに吸着させたものを用い、反応温度 288℃、空間速度 700 hr⁻¹ で反応させる。転化率 95%、EDC 選択率 95% という結果が報告されている。

一方 W.J. Joseph^{8,9)} は 図 4 の如き移動床を用いて居り、この方法の特徴は、反応器を 4 段に分割し、各段で別々の反応を行なわせることにある。

図 4 オキシ塩素化反応装置（移動床）

第 1 段 $2\text{CuCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_2 \cdots \cdots [29]$

第 2 段 $\text{Cu}_2\text{OCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \cdots [30]$

第 3 段 CuCl_2 の加熱

第 4 段 $2\text{CuCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \cdots [31]$

空気リフトで反応部△に運ばれた塩化第一銅は、空気と接触してオキシ塩化銅となる。生成したオキシ塩化銅は第二段の反応部△に入り、塩酸、および反応部△から出たガスと接触して塩化第二銅となる。反応部△から上部の塩素化物、水、未反応のエチレンが取り出される。反応部△に入った塩化第二銅は燃料の燃焼熱によって、所定の反応温度に加熱された後、反応部△（第 4 段）に入り、ここでエチレンと反応する。この方式において、塩化第二銅を耐火レンガ C-22 に吸着させた触媒を用い、反応温度 350℃ 接触時間 20 sec で反応させた場合、エチレンの転化率 82%、EDC の選択率 67% という結果が得ら

れている。

オキシ塩素化反応は大きな発熱反応であるため、固定床反応器を用いる場合には、反応熱によって局部的な発熱や大きな温度分布を生じやすい。ジェームス¹⁶⁾らは、この欠点を除くために、触媒をシリコンカーバイドで3~20倍に希釈して用い、その結果触媒層の温度分布は図5の如くに改良されることを知った。この反応器を用い、塩化第二銅を活性アルミナに吸着させた触媒の存在下、反応温度 318°C、接触時間 2.5 sec で反応させれば、エチレン転化率 93% EDC 選択率 85% が得られるという。

図5 SiC 希釈による触媒層温度分布の改良

特殊な触媒調製法として、J.L. Price¹⁷⁾らは塩化第二銅を活性アルミナ上に含浸吸着させる際に、アルコール溶液を用いる方法を提案している。この触媒を用い、反応温度 180~250°C で、流動床反応器にて反応させた結果は、図6の如くであって、塩化第二銅水溶液より調製した触媒の場合(図7)に比較して、低温での転化率が

図6 塩化第二銅アルコール溶液より調製した場合

優れている。いずれにしても、反応温度 180°C で好結果が得られることは注目に値しよう。

また M.B. Reynolds¹⁸⁾はケイ酸銅を触媒に用いているが、この触媒は銅塩をシリカゲルに吸着させて一たん乾燥後、これを水ガラス溶液中に投じ、乾燥、焼成したものである。この触媒は塩化第二銅触媒に比較して、揮散し難く、また空気を用い 500°C で再活性化も可能である点に特徴がある。この触媒を用い、流動床で反応温度 310°C で反応させると、エチレン転化率 96%, EDC 選択率 80% が得られる。

図7 塩化第二銅水溶液より調製した場合

W.L. Engel^{19, 20)}は触媒として塩化第二銅と希土類金属とを併用する方法を提案している。これは先に触れた改良 Deacon 触媒と同じ型の触媒である。塩化第二銅、didymium と塩化カリウムをシリカゲルに吸着させ触媒を用い、固定床、反応温度 275°C で反応させた結果、塩酸、エチレンの転化率 93%, EDC 選択率 98.5% が得られた。また同様な触媒を用い、流動床反応器で、同温度で反応させると、転化率 75%, EDC 選択率 99% が得られるという。さらに、水素、メタン、エタン等を不純物として含むエチレン混合ガスを反応させた場合には、エチレンのみが選択的に反応して EDC になるといわれる。

C.W. Capp²¹⁾らは触媒担体として、予じめ 800~1100°C にて焼成した活性アルミナを用いている。触媒としては、塩化第二銅、塩化カリウム、希土類金属を用い、固定床反応器で 300°C にて反応させて、EDC を 98% の収率で得た。

小坂²²⁾は酸性硫酸ソーダ、酸性硫酸アンモン、塩化第二銅をシリカゲルに吸着させた触媒を用い、固定床で反応温度 230°C にて反応せしめて、塩酸転化率 95% を得ている。生成物は EDC が主体である。なお、反応温度

がこれ以上高くなると置換生成物が、またこれ以下に低くなると塩酸付加物が多くなるという。

F. Lain²³⁾ は塩化第二銅を活性アルミナに吸着させた触媒を用い、固定床で、反応管を2段に分割して反応させた。それぞれの反応温度 320°C、および 350°C において、エチレン転化率 97.5%、EDC 選択率 98.5% を得ている。さらに、塩化第二銅を活性アルミナに吸着させたものを触媒として用い、これをグラファイトで10倍に希釈して反応させた場合²⁴⁾、反応温度 337°C でエチレン転化率 94.5%、EDC 選択率 98.7% を得た。なお、グラファイト希釈は触媒層の伝熱を良くするために行ったものである。さらに、活性炭上に塩化第二銅を吸着させて触媒とし、320°C で反応させると²⁵⁾、エチレン転化率 92.8%、EDC 選択率 99.3% が得られるとの報告もある。

Dynamit-nobel 社²⁶⁾では、塩化第二銅をアルミナ上に吸着させた触媒を用い、流動床反応器で 240°C で反応せしめ、EDC 収率 97.2% を得ている。

Imperial Chemical 社²⁷⁾は塩化第二銅、塩化カリウムを吸着させた触媒を用い 350°C で反応させたが、この際触媒を連続的に補給するために、塩化第一銅をガス状態で触媒層に供給する。この結果、40% の収率で EDC を得た。

Höchst 社²⁸⁾は塩化第二銅触媒を用い、180°C で 98% の収率で EDC を得たと報告している。

D.H. Hirsh²⁹⁾ は塩化第二銅を活性アルミナに吸着せしめた触媒を使用し、10 kg/cm², 250°C で反応させた結果、塩酸転化率は 98.2% に達した。ただし、この場合には原料ガスとして、大過剰のエチレンを用い、未反応エチレンを循環使用している。循環ガス中の EDC を完

全に除去しなければ、塩酸転化率は 78% に低下するといふ。

C.E. Hodges¹⁰⁾ は塩化エチルを脱塩酸し、生成したエチレンをオキシ塩素化することによって EDC を得ている。塩化エチルの脱塩酸には、塩化トリウムを活性アルミナに吸着せしめた触媒が有効であり、350°C で 94% の収率でエチレンが得られる。エチレンのオキシ塩素化には塩化第二銅を活性アルミナに吸着せしめた触媒の存在下、250~280°C で反応せしめ、塩酸転化率 96%、選択率 98% で EDC を得ている。

以上の反応例からも明らかなように、エチレンのオキシ塩素化に際して、塩化第二銅系の触媒を用いれば、容易に EDC となり、一般に反応の選択性、転化率も良好である。反応温度はおおよそ 180~350°C の範囲で行なわれるが、反応温度によってつぎの 2 つに分類できよう。

- 1) 高触媒濃度—低温反応 (180~250°C)
- 2) 低触媒濃度—高温反応 (280~350°C)

担体としては、活性アルミナ、耐火レンガ C-22、シリカゲル、軽石等通常の触媒反応に用いられる担体が、そのまま用いる得る。

今後のこの反応の問題点は、反応装置、反応器の材質、未反応ガスの循環法等むしろ化学工学的検討の段階に移りつつあるといえよう。

2. 不飽和塩素化オレフィンの合成 O.W.Cass^{31~33)}

は塩酸、もしくは塩素を用いてエチレンをオキシ塩素化し、表4の如き結果を得た。反応は酸化銅をレンガに吸着せしめた触媒を用い、固定床反応器で行なったものである。原料塩素源とオレフィンのモル比によって、生成物の分布が異なっている。この反応は丁度メタンの場合と同様であって、単一生成物、たとえば塩化ビニル、を

表 4 エチレンより不飽和塩素化オレフィンの合成

原 料 モ ル 比			触 媒	反応温度 °C	転化率 %	生 成 物 mol %				
						CHCl=CH ₂	CHCl=CHCl	CHCl=CCl ₂	CCl ₂ =CCl ₂	Others
C ₂ H ₄	HCl	O ₂								
1	3	1.65	CuO·brick	375~425	100	5	10~20	20~30	30~40	0
1	4	2.2	"	"	100	0	5~10	25~35	50~60	0
1	2	1	"	"	70~90	35~50	10~20	10~20	5~10	0
C ₂ H ₄	Cl ₂	O ₂								
1	1.5	0.9	CuO·brick	375~425	100	5	10~20	20~30	30~40	0
1	2.0	1.1	"	"	100	0	5~10	25~30	50~60	0
1	1.0	0.5	"	"	100	35~50	10~20	10~20	5~10	0
CHCl=CH ₂	HCl	O ₂								
1	2.03	1.50	CuO·brick	400~460	100	0	8.6	21.6	32.5	37.3
1	0.98	0.48	"	365~425	87.8	0	0	80.8	6.2	13.0
1	1.06	0.51	"	350~425	68.1	0	0	75.1	14.1	10.8

表5 飽和塩素化オレフィンの脱水素による不飽和塩素化オレフィンの合成

原 料 モル比	触 媒	反応温度 °C	転 化 率 %	生 成 物 mol %					
				CHCl=CHCl	CHCl=CCl ₂	CHCl ₂ -CH ₂ Cl	CCl ₂ =CCl ₂	CHCl ₂ -CHCl ₂	CHCl ₂ -CCl ₃
CHCl ₂ -CHCl ₂ 1	O ₂ 0.49	CuO	400~480	91.2	23.4		61.7	0.5	
CHCl ₂ -CHCl ₂ 1	O ₂ 0.54	"	400~500	88.8	20.7		62.7	0.9	
CHCl ₂ -CHCl ₂ 1	O ₂ 0.55	"	400~500	85.6	16.07		67.80	0.73	
CHCl ₂ -CHCl ₂ 1	O ₂ 0.43	PdCl ₂	460~500	61.0	2.0	29.1	30.0	20.5	
CHCl ₂ -CH ₂ Cl 1	O ₂ 0.64	CuO	375~525	79.7	21.1	36.9	5.7		
CHCl ₂ -CH ₂ Cl 1	O ₂ 0.325	"	440~480	82.8	21.4	35.9	19.6	5.2	0.7

選択的に得ることは困難と思われる。

C.W. Capp³⁴⁾ は塩化パラジウム, 塩化銅, 臭化銅を150°C に加熱したジブチルフタレート中に懸濁し, これにエチレンを通過せしめて, 塩化エチルを収率8%, 塩化ビニルを収率10% で得た。また金属塩化物の懸濁剤にベンゾニトリルを用いると, 収率8.7% で塩化ビニルが得られるという。

O.W. Cass³⁵⁾ は1,1,2,2 テトラクロルエタンを酸化銅触媒で酸素の存在下に脱水素し, テトラクロルエチレンを合成した〔30〕。

これら類似の反応例を表5に示す。

V. エタンのオキシ塩素化

反応機構の章でも触れた如く, R. Parthasarathy⁵⁾ は酸化銅, 酸化鉄触媒を用いたエタンのオキシ塩素化により, EDC を好選択率で得ているけれども転化率は低い。

W.J. Joseph^{14,15)} は移動床において, 塩化第二銅をC-22 に吸着させた触媒を用い, 反応温度390°C で表6に示す結果を得た。

M.B. Reynolds¹⁶⁾ 流動床反応器を用い, ケイ酸銅を触媒としてエタンをオキシ塩素化し, 表7の如き結果を得ている。

E. Gorin¹⁰⁾ は塩化第二銅, 塩化カリウムを445°C にて溶融した浴中に, エタンを吹き込んで反応させ, エタン転化率30.2%を得た。生成物は塩化エチル, 60mol%

表6 移動床反応器によるエタンのオキシ塩素化

C ₂ H ₆ : HCl モル比	1 : 2	1 : 2
接 触 時 間 (秒)	19	38
転 化 率 %	37	52
生 成 物 モル%		
CHCl=CHCl	19	21
CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	23	16
CHCl=CCl ₂	9	9
CH ₂ Cl-CHCl ₂	3	3
CCl ₂ =CCl ₂	19	23
CHCl ₂ -CHCl ₂	26	28

表7 ケイ酸銅触媒によるエタンのオキシ塩素化

反 応 温 度 °C	380	360
モル比 ari : HCl : C ₂ H ₆	4.75 : 1 : 1	4.75 : 1 : 1
転 化 率 %	80.7	92.4
生 成 物 モル%		
CH ₃ -CH ₂ Cl	35.3	39
CHCl=CH ₂	8.5	0
CH ₂ ClCH ₂ Cl	21.4	25.5
CHCl ₂ -CH ₃	8.6	7.3
CHCl ₂ -CH ₂ Cl	16.2	14.2

EDC, 25 mol%, 残りは他の塩素化エタンであった。

W.J. Joseph, M.B. Reynolds, E. Gorin らの結果は反応生成物の数も多く, EDC への選択性は良好ではない。これは反応温度が高いため, 一たん生成した塩素化物の脱塩酸により系内で生成する不飽和化合物が, さらにオキシ塩素化されるなどの理由によって, 生成物が複雑な混合物となるのであろう。

その点で Parthasarathy が転化率は低いながらも, 好

選択率で EDC を得ていることは注目に値しよう。

VI. プロピレンのオキシ塩素化

プロピレンのオキシ塩素化反応からは、次の2種類の生成物の得られる可能性が考えられる。

[33] の反応はエチレンから EDC を合成する場合と同様な、典型的付加オキシ塩素化反応である。

M.B. Reynolds¹⁸⁾ は触媒にケイ酸銅を用いて、260°C で反応せしめ、プロピレン転化率 95.3%, 塩酸転化率 95.4% で 1,2-ジクロロプロパンを得た。

一方 [34] の反応は置換オキシ塩素化反応であるが、プロピレンはエチレンと異なりアリル位に活性な水素を有するために、置換反応を受けやすいと考えられる。

O.W. Cass³¹⁾ は酸化銅を触媒に用いれば、プロピレンから塩化アリルが得られると述べているが、実験例もなく、むしろ反応の可能性を指摘したものと解釈されよう。

D.E. Steen³⁶⁾ は触媒として塩化リチウムを用い、流動床反応器でプロピレンをオキシ塩素化した。反応温度 500°C で塩酸転化率 13%, 選択率 90% で塩化アリルが得られている。この方法においては通常のオキシ塩素化触媒である銅、あるいは鉄が用いられないことが1つの特徴といえよう。

VII. その他の炭化水素のオキシ塩素化

Knapsack 社はアセチレンを液相でオキシ塩素化してトランス 1,2-ジクロロエチレンを得ている。

すなわち、塩化第二銅を塩酸水溶液としたものを触媒とし、これにアセチレンを吹きこむことによって、ほとんど定量的にトランス 1,2-ジクロロエチレンが得られるという。また Arganbright³⁷⁾ は II で述べた如く、塩化第二銅とアセチレンの気相反応によって、トランス 1,2-ジクロロエチレンを得ている。

同じく Arganbright³⁷⁾ は塩化第二銅を触媒とし、270°C で 1,3-ブタジエンと 2-ブテンとの混合ガスをオキシ塩素化した場合、ブタジエンのみがオキシ塩素化されて、3,4-ジクロロブテン-2 となることを見出している。

(昭和 39 年 7 月 31 日受理)

文 献

- 1) Roka. K., *BP* 186, 271; *GP* 478, 083
- 2) J.A. Allen, *J. Appl. Chem.* (London) **12** 406 (1962)
- 3) R.P. Arganbright, *J. Org. Chem.* **27** 1205 (1962)
- 4) F.F. Rust, *J. Org. Chem.* 472 (1940)
- 5) R. Parthasarathy, *University of Florida*, Ph. D. Thesis. (米国政府研究文献シリーズ Report No. Mic, 60-1907)
- 6) H.P. Meisner, *Ind. Eng. Chem.* **43** 129 (1951)
- 7) ジョセフ, 日特公 36-1474; 37-18164; 37-18165
- 8) W.J. Joseph, *USP* 2,752,401
- 9) W.J. Joseph, *USP* 2,752,402
- 10) E. Gorin, *USP* 2,407,828
- 11) E. Gorin, *Ind. Eng. Chem.* **40** 2136 (1948)
- 12) A.J. Jonson, *USP* 2,746,844
- 13) A.J. Jonson, *USP* 2,644,846;
- 14) *BP* 894,137;
- 15) *BP* 894,138
- 16) ジェームス, 日特公 35-4203
- 17) J.L. Price, *USP* 3,010,913
- 18) M.B. Reynolds, *USP* 2,783,286
- 19) W.L. Engel, *BP* 907,435
- 20) W.L. Engel, 日特公 39-10309
- 21) C.W. Capp, *BP* 932,130
- 22) 小坂, 38年度化学関係学協会連合秋季研究発表会講演要旨集 16 頁
- 23) F. Lain, *FP* 1,304,072
- 24) F. Lain, *FP* 1,301,990
- 25) F. Lain, *Fr. Addn.* 81,823
- 26) *Belg. P* 615,488
- 27) *Belg. P* 632,044
- 28) *Belg. P* 613,225
- 29) D.H. Hirsh, *USP* 3,042,728
- 30) C.E. Hodges, *USP* 3,055,955
- 31) O.W. Cass, *USP* 2,374,923
- 32) O.W. Cass, *USP* 2,379,414
- 33) O.W. Cass, *USP* 2,327,174
- 34) C.W. Capp, *BP* 918,062
- 36) D.E. Steen, *USP* 2,966,525
- 37) Arganbright, *USP* 3,050,568