

ロ) エタン、プロパン等より芳香族炭化水素の合成

高級炭化水素はメタンに比して分解温度低く、条件を適當に擇ぶならば比較的容易に多量の芳香族炭化水素を合成する事が出来る。米國に於ては之等を多量に含む天然瓦斯を産出する爲、此問題に關する研究も多數行はれて興味ある結果を得てゐるが、本邦に於ては其の量が極めて僅少で工業化の可能性も尠いから、茲には簡単な記述に止めて置く。

Zanetti¹⁾はエタン、プロパン餾分及プロパン、ブタン餾分の熱分解を研究し、液状炭化水素が850°Cで最も多量に生成することを認めた。此液状炭化水素はベンゾールを主とし、其外にトルオール、ナフタリン等も含まれてゐた。

Hague 及 Wheeler²⁾はエタンよりヘタサンに至る炭化水素の熱分解を行ひ、液状炭化水素の生成量がこの分子量の増加に伴つて遂次増加することを認めた。

第二表

炭化水素	最適温度	液状炭化水素の生成率
エタン	900°C	21.0%
プロパン	850°C	23.1%
n-ブタン	850°C	24.6%
n-ペンタン	850°C	26.8%
n-ヘキサン	850°C	33.8%

Dunstan³⁾も中間工業實驗の結果に基き、高級炭化水素より芳香族炭化水素を得る場合の生成率はメタンの場合に比較して遙かに高く、従つて所謂「濕性瓦斯」を使用した方が適當であることを報告した。

此外にも Davidson, Frey 及 Hepp, Schneider 及 Frolich, Podbielniak, Maihe 及 Creusot, William-Gardner⁴⁾等の研究があるが省略する。

- 1) Zanetti, *Ind. Eng. Chem.*, 8 (1916), 674.
Zanetti and Leslie, *Ind. Eng. Chem.*, 8 (1916), 777; 9 (1917), 1474.
- 2) Hague and Wheeler, *Fuel*, 8 (1929), 512, 560.
- 3) Dunstan, *J. Roy. Soc. Arts*, (1928), 76, 922, 945, 985, 1001.
- 4) Davidson, *Ind. Eng. Chem.*, 10 (1918), 901.
Frey and Hepp, *Ind. Eng. Chem.*, 24 (1932), 282.
Schneider and Frolich, *Ind. Eng. Chem.*, 23 (1931), 1405.
Podbielniak, *Oil and Gas Journal*, 29 (52) (1931), 22.
Maihe and Creusot, *Compt. rend.*, 194 (1932), 2220.
William-Gardner, *Fuel*, 4 (1930), 430.

天然瓦斯の鹽素置換に關する集報

永井弘之

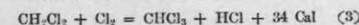
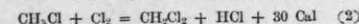
緒言

油田地方より噴出する天然瓦斯の成分は主としてメタンであつて、他にエタン、プロパン等の炭化水素、窒素、炭酸瓦斯等も含まれてゐる。¹⁾ 之等の組成は産地によつて一定しないが、我が臺灣瓦斯井から多量に噴出するものは約90%以上のメタン瓦斯を含んで居る。現在では此天然瓦斯は主として油井掘鑿用動力の燃料及びカーボンブラック製造の原料として用ひられる外、一部は新竹市の家庭燃料としても供給されて居る。日産約一千五百万立方呎を算するこの豊富な天然瓦斯の利用を、更に化學原料としての立場から考究する事は蓋し重要なことであると云はねばならない。

茲に其の利用の一方法として鹽素による處理が考へられる。近時曹達工業の發達と共に食鹽の電解によつて過剰に副産物として得られる鹽素を天然瓦斯中のメタンと反應せしめて、鹽化メチル、鹽化メチレン、クロロホルム、四鹽化炭素、鹽酸等の工業上必要な化學藥品を製造する事は極めて意義ある事である。従つて此問題に關する研究も非常に多數あるが未だ工業化される迄に到つて居ない。現在では上記四種の鹽化メタンは悉く他の原料によつて工業的に生産されてゐる。即ち鹽化メチルはメタノールと鹽化水素とより、四鹽化炭素は二硫化炭素と鹽化硫黄とより夫々合成されて居る状態である。斯くの如くメタンの鹽素置換工業が發達をしなかつた主な原因は、此の反應が激しい發熱反應であるため、温度の調節が困難であると同時に、生成物も常に四種の混合物として得られ、反應を所期の階段丈に止めることが出来なかつた爲と考へられる。以下鹽素に依るメタンの置換反應の理論的考察、其の生成法並びに工業的用途等に關して文獻を集録した。

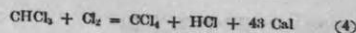
(I) メタン鹽素置換反應の理論的研究

Martin 及 Fuchs²⁾はメタン鹽素置換反應が次式に従つて階段的に行はれるものと考へた。



- 1) 山田：東京帝大航空研究所報告 (1923), No. 6.
加納、山口：同上 (1926), No. 13.
村井、藤澤：臺灣總督府中央研究所工業部報告 (1934), No. 8.
庄野、江：同上 工業部彙報 (1935), No. 13.
- 2) Z. *Elek. Chem.*, 27 (1921), 160.





即ち之等の鹽素置換は略同じ發熱量にて行はれる。又各鹽化メタン中の炭素と水素との結合エネルギーを算出すると略同じ値が得られる。此等の事實よりメタン並に鹽化メタン中の各水素が鹽素に置換される能力は略、等しいものと考へられる。更に鹽素は同速度を以て水素を置換するとすれば各反應の速度の比は置換される水素の數の比を以て表されることになる。(然しこの假定には分子構造論或は反應の速度論より見て相當の無理がある様に思はれる。)之を基礎として鹽素量をメタンの四倍以下に用ひた時成立する平衡を論じた。メタン、鹽素各々初濃度を夫々 A, B とし、平衡成立後生成した各鹽化メタンの量を次式を以て與へた。

$$(1) [\text{CH}_4] = \frac{1}{256A^3} (4A-B)^4$$

$$(2) [\text{CH}_3\text{Cl}] = \frac{B}{64A^3} (4A-B)^3$$

$$(3) [\text{CH}_2\text{Cl}_2] = \frac{3B^2}{128A^3} (4A-B)^2$$

$$(4) [\text{CHCl}_3] = \frac{B^3}{64A^3} (4A-B)$$

$$(5) [\text{CCl}_4] = \frac{B^4}{256A^3}$$

各鹽化メタンの最大濃度を求める様に初濃度を選べば次の様である。

$$(2) \text{ 式に對し } A = B; [\text{CH}_3\text{Cl}] = \frac{27}{64} A \quad \text{メタンに對し} \quad 42.2\%$$

$$(3) \quad " \quad 2A = B; [\text{CH}_2\text{Cl}_2] = \frac{3}{8} A \quad " \quad 37.5\%$$

$$(4) \quad " \quad 3A = B; [\text{CHCl}_3] = \frac{27}{64} A \quad " \quad 42.2\%$$

$$(5) \quad " \quad 4A = B; [\text{CCl}_4] = A \quad " \quad 100\%$$

これに依つてメタン及鹽素の初濃度と生成物との關係を知ることが出来る。二三の實驗によつて之等の關係は大體成立すると述べてゐる。然し實際にはかかる平衡條件を満足する様な場合が少いから、この結果と實驗結果とを比較する場合には注意を要する。

更に又反應速度論的考察より上記平衡の場合と同一條件の下で、メタンの初濃度を A, 鹽素の初濃度を B, 各時刻に於けるメタンの變化した量を X, 鹽化メチル、鹽化メチレン、クロ、ホルム、四鹽化炭素の生成した量を、夫々 Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 として次の關係諸式を誘導した。

$$Y_1 = 4(A-X) \left[\left(\frac{A}{A-X} \right)^{1/4} - 1 \right]$$

$$Y_2 = 6(A-X) \left[\left(\frac{A}{A-X} \right)^{1/2} - 1 \right]^2$$

$$Y_3 = 4(A-X) \left[\left(\frac{A}{A-X} \right)^{3/4} - 1 \right]^3$$

$$Y_4 = (A-X) \left[\left(\frac{A}{A-X} \right)^{1/4} - 1 \right]^4$$

即ち過剰のメタンと鹽素とを作用せしめた場合、任意時刻に於ける各種鹽化メタンの濃度はメタンの初濃度並びに變化したメタン量より算出し得るのである。Pense 及 Walz¹⁾ はメタンの鹽素化を速度論的に考察せんとし、先づ鹽素並びにメタンの反應速度に及ぼす影響を探究した。即ち約 350°C にてメタン・鹽素の混合比を 2:1, 又は 1:2 に取り實驗を行つた。この結果によればメタンと鹽素の熱反應は二分子反應であつて次式によつて表される。

$$-\frac{dP_{\text{Cl}_2}}{dt} = K \cdot P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{CH}_4} \quad (1)$$

更に反應瓦斯中に酸素を混入する場合には次の様な現象が認められた。即ち此の際メタンの鹽素置換反應速度は近似的に鹽素濃度の二乗に正比例し酸素濃度には逆比例するが、メタンの濃度には無關係である。この關係を示せば

$$-\frac{dP_{\text{Cl}_2}}{dt} = K_1 \frac{P^2_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

である。

此の場合に酸素が反應に如何様に關係するかは不明であるけれども、先づこれは連鎖を中断するに役立つものと考へるのが至當である。

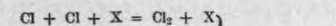
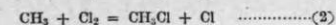
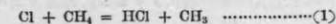
之等 (1) 及 (2) 式を組合せて Semenoff²⁾ は

$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = K \frac{[\text{CH}_4][\text{Cl}_2]^2}{m[\text{Cl}_2] + [\text{O}_2]\{[\text{CH}_4] + \phi[\text{Cl}_2]\}} \quad (3)$$

(3) 式を提出した。m, ϕ は實驗によつて決定される恒数である。即ち酸素の存在しない場合は $[\text{O}_2] = 0$ であつて之を (3) 式に適用し

$$\frac{K}{m} = k_1$$

とすれば (1) 式となり、酸素の存在する場合 ϕ は小なる値を有する爲め分母は $[\text{CH}_4][\text{O}_2]$ のみとなり (2) 式に一致する事が解る。此の様な反應を説明する爲め Pense 及 Walz²⁾ は次の連鎖を與へて居る。



この中 (1) 及 (2) は反應を連鎖によつて進め (3) は連鎖を止めるものと考へてゐる。此の連鎖の (1) にある Cl は熱平衡 $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}$ によつて起るものと述べて居る。

1) J. Am. Chem. Soc., 53 (1931), 3728.

2) Chemical Kinetics and chain reactions, (The international series of Monographs on physics,) P. 126.

次に光による鹽化メタンの生成に關しては其の量子生成率より Coehn 及 Cordes¹⁾ は連鎖機構に詳細なる説明を與へ、又 Schwab²⁾ は四鹽化炭素溶液中のクロ、フォルムの鹽素置換に就ての研究を報告してゐる。

(II) 熱化學反應による鹽化メタンの生成

一般に飽和炭化水素に鹽素を作用せしめて所期の單一物質を得ることは困難である。メタンに就ては既に前章に於て述べた様に四種の鹽化メタンを生ずる可能性がある。従つて或る適當な條件の下で處理すれば所期の鹽化メタンを比較的多量に得ることが出来る。今此の生成法を分類すれば熱化學反應、接觸反應、光化學反應等であり、又鹽素の代用として SO_2Cl_2 , SbCl_3 , COCl_2 等も擧げる事が出来る。要するにメタン及び鹽素の反應に於て主要な役割を演ずるものは温度と反應瓦斯の混合比であるため、以下數項に亘る生成法に就ては此等を主眼として述べる事とする。

(1) 鹽化メチルの生成法

越智、米山氏³⁾等は内徑 1cm の硝子製反應管を使用して、次の如き結果を得た。

第 一 表

温 度(°C)	メタン：鹽素	鹽化メタン收量 %	未反應メタン %	未反應鹽素 %
198	1 : 0.97	7.5	83	83
248	1 : 0.96	10.4	88	75
300	1 : 0.95	31.2	64	20
349	1 : 0.96	24.4	60	0

メタンは反應によつて鹽化メチルとなると同時に進んで更に鹽化メチレンになると考へられる。この爲め最初よりメタン、鹽化メタンの混合物を造つて鹽素が何れに作用するかを知る爲め次の實驗を行つた。即ちメタン及び鹽化メチルの比率を種々に變化した混合瓦斯に對し、其の中のメタンに等しい量の鹽素を作用せしめた所、原料混合瓦斯中鹽化メチルの濃度が約50%以下の場合には其の濃度は原料混合瓦斯より増加し、約50%以上の場合は反對に減少した。之等の事より、メタン及び鹽素の等量混合瓦斯から濃度約50%迄の鹽化メチルを造る事が可能である。

- 1) *Z. Physik. Chem. (B)*, 9 (1930), 1.
- 2) *Z. Physik. Chem. (B)*, 8 (1930), 147.
- 3) 東工試, 9, [22] (1937).

Jones, Allison 及 Meighan¹⁾ は接觸劑としてコークス中に Ni, Sn, Pb 等の金屬を含ませたものを用ひ次の如き結果を報告した。

第 二 表

温 度(°C)	メタン：鹽素	混合ガス毎時間通過量 立	最高收量(鹽化メチル) %
300—400	2 : 1	1	31

米山及び盤氏²⁾はメタン・鹽素混合瓦斯(比 2 : 1)を 250°C に加熱した炭灰及び石灰粒上に導き鹽化メチルを得た。Pfeifer, Mautner 及 Reitlinger³⁾ は第二鹽化鐵を觸媒として空氣を多少混有する乾燥メタンを使用し、360—400°C で鹽素置換を行ひ次の如き結果を得てゐる。

第 三 表

觸 媒	メタン：鹽素	鹽化メチル收量(%)
FeCl_3	2 : 1	30
"	3 : 1	40

液體接觸劑を用ふる例として Holzverkohlungs Ind. A. G.⁴⁾ は鹽化亞鉛、酸性硫酸加里及びアルカリ又はアルカリ金屬鹽化物の混合物等の中、反應に適當な融點を有する熔融物質中にメタンと鹽素の混合瓦斯を送り、反應せしめて鹽化メチルを製造した。次表は其の一例を示す。

第 四 表

温 度(°C)	熔 融 物	メタン：鹽素	鹽化メチル收量(%)
320	KHSO_4	2 : 1	約50

Pease 及 Walz⁵⁾は400°C でメタン・鹽素比 3 : 1 の時に、主として鹽化メチルを生成する事を認めて居る。Mason 及 Wheeler⁶⁾は内徑 1cm の反應管を使用し、高温にて接觸劑を使用せず急速に混合瓦斯を通じて次の如き結果を得た。

- 1) *Bur. of Mines Tech. Papers*, 253 (1921), 44.
- 2) 日本特許 35,701.
- 3) *J. Prakt. Chem.*, 99 (1919), 239.
- 4) *D. R. P.* 393,550.
- 5) *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931), 3728.
- 6) *J. Chem. Soc.*, (1931), 2282.

第五表

温度(°C)	メタン：鹽素	接觸時間(秒)	鹽化メチル收量(%)
850	3:1	0.0285	52.7
900	3:1	0.00641	59.3
900	4.9:1	0.00641	76.8
900	7.5:1	0.00740	77.8
900	8.4:1	0.0107	70.5
900	8.6:1	0.0105	82.1
900	8.8:1	0.00645	80.2
900	9.2:1	0.00662	81.2

結局メタンと鹽素との混合比を大にして急激に冷却せしむれば鹽化メチルの收量を上げることが出来るわけである。又 1200°C 及び 1400°C にて同様な實驗を行ひ加熱時間を更に短縮し、メタン・鹽素混合比を夫々 7:1 乃至 1.5:1 に探つて行つた結果では熱分解が著しく進んでゐたと述べて居る。次に 600°C に於ける鹽化メチルの熱分解を上記の如き反應管を使用して行ひ次表の結果を得た。即ち鹽化メチルの熱分解は 600°C に於て、加熱時間を短縮すれば殆ど防止する事が出来る。此處に於ける分解率は分解生成體中の鹽化水素の定量に依り決定したものである。

第六表

加熱時間(秒)	鹽化メチル分解率(%)
0.0312	0.0497
0.0384	0.0595
0.0588	0.0741
0.0833	0.1012
0.125	0.1392
0.250	0.2160

Boswel 及 McLoughlin¹⁾ はメタンの鹽素置換に際し、輕石に鹽化第二銅を遷傳したものを約 75% まで第一銅に還元して使用し第七表の様な鹽化メチルの好收量を得た。

1) *Can. J. Res.*, 1 (1929), 240.

第七表

温度(°C)	鹽素：メタン：鹽素	鹽化メチル收率
450	70—80:7—8:1	75—80%以上
”	30:3:1	” *

* 但しメタン中に水蒸氣及び 8% の水素を含有す。

Lacy²⁾ は硝子又は磁器反應管を使用して次の結果を得た。(2) の混合比の場合には反應熱は外部より加熱する必要が無かつた。

第八表

温度(°C)	メタン：鹽素	生成物
(1) 400	10:1	主として鹽化メチル
(2) 400—600	4—8:1	鹽化メチル及び鹽化メチレン
(3) 400—500	5:1 *	鹽化メチルの收量増加せり

* 370°C に加熱したメタン 10 倍量を添加したものとす。

鹽素の代りにフオスゲンを用ひた研究は、Hochstetter²⁾ によつて行はれた。之れはメタン・フオスゲンの比 3:2 で粒狀炭素を用ひ 400°C にて作用せしめたものであるが收量は明でない。

Steinitz 及 Straus³⁾ は鹽化スルフルル(SO_2Cl_2)とメタンとを 16:135 の割合で、炭素、金屬鹽化物等の存在で 300—450°C で作用せしめ、30—35% 鹽化メチル、15—20% 鹽化メチレン及びクロホルムを得てゐる。

(2) 鹽化メチレンの生成法

鹽化メチレンは直接メタンと鹽素とより極めて僅かに得られるが、常に鹽化メチル及び他の鹽素置換體を伴ひ、鹽化メチレンのみをメタンから得る事は比較的困難である。従つて鹽化メチレンの生成反應は主として鹽化メチルから導かれるものに限られて居る。尙之等の生成反應に關する研究は極めて少數である。

Mason 及 Wheeler⁴⁾ は鹽化メチレン生成に際し内徑 1cm、加熱部の長さ 30cm の反應管を使用し、鹽化メチルに鹽素を作用せしめて次の様な結果を得た。

1) *U. S. P.* 1,111,842; 1,190,669; 1,286,353; *Ca. P.* 173,969.

2) *D. R. P.* 292,089.

3) *D. R. P.* 413,724.

4) *J. Chem. Soc.*, (1931), 2882.

第九表

温度(°C)	鹽化メチル：鹽素	加熱時間(秒)	鹽化メチレン収率 %	消費鹽化メチルに對する収率 %
600	2.7 : 1	0.02	71.1	80.0
"	2.7 : 1	0.02	76.1	83.0
"	2.7 : 1	0.02	71.2	79.0
"	4 : 1	0.03	91.1	80.7
"	4 : 1	0.03	91.0	80.5
"	5.4 : 1	0.03	93.1	83.0

Carter 及 Coxe¹⁾は石英管を使用して實驗を行つて居る。

第十表

温度(°C)	メタン：鹽化メチル：鹽素	鹽化メチレン収率(%)
400—500	2 : 1 : 1	約 80

Imperial Chem. Co.²⁾は内徑 1cm の反應管を使用し極めて好収量で鹽化メチレンを得てゐる。

第十一表

温度(°C)	鹽化メチル：鹽素	加熱時間(秒)	鹽化メチレン(%)
600	5.4 : 1	0.057	93

(3) クロ、ホルムの生成法

現在工業的にクロ、ホルムを製造するには四鹽化炭素と水蒸氣との反應に依つて居るが、此處にはメタンの反應によつて得る方法のみを述べる事にする。

Jones, Allison 及 Meighan³⁾等はメタンと鹽素との反應に炭素を主體とした接觸劑を用ひてクロ、ホルムを製造せんと企てた。クロ、ホルム生成に適した觸媒はコークスを運傳體とする白金、ニツケル、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、鐵及び蒼鉛等であつて、活性炭素はメタン中の水素を全部鹽素で置換する反應には適當であるがクロ、ホルムの生成には有効でない。

1) U. S. P. 1,572,513 ; Ca. P. 251,763 ; D. R. P. 472,421 ; E. P. 245,991.

2) E. P. 242,329.

3) Bur. of Mines Tech. Paper, 255 (1921), 44.

第十二表

温度(°C)	メタン：鹽素	觸媒	クロ、ホルム収量(%)
300—400	1 : 3	コークス—白金	50
"	"	コークス—ニツケル	49

Mallet¹⁾は 30—90°C で獸炭及び多孔性物質を使用してメタンと鹽素とよりクロ、ホルムを得てゐる。又久保田氏²⁾はニッケルを觸媒とし、メタン・鹽素の比 1 : 3 以上を用ひてクロ、ホルムの外に四鹽化炭素をも製造する方法を提案してゐる。

(4) 四鹽化炭素の生成法

越智、藤本氏³⁾等は鹽素及びメタンより四鹽化炭素を得るために種々研究を行ひ、最適條件として温度は 450°C、メタン・鹽素の比は 1 : 4、觸媒としては鹽化第二銅を使用する事等が最も良い結果を得ると云つてゐる。此等の條件を用ひて實驗を行つた結果、最初の 10—15 時間迄は作用を増大するけれども其後は一定となり、接觸時間を適當に選べば四鹽化炭素の収率は増加し原料に對し 83—85% に達する事が出来た。

赤司氏⁴⁾は 400°C で先づニッケル片の表面を鹽化物となし、後之を 450°C に上昇してメタン・鹽素比 1 : 4 の混合瓦斯を毎分 100cc の速度で通し、四鹽化炭素 83% を得てゐる。

Boswell 及 McLoughlin⁵⁾は鹽化第二銅を使用し、450°C で理論量より極く少量だけ過剰の鹽素とメタンとを作用せしめて、純四鹽化炭素 90% を得た。混合瓦斯の通過速度が大きくなる時にはメタンの七倍容の窒素を添加し爆發の危險を防止する必要がある。

Jones, Allison 及 Meighan⁶⁾等は瓦斯マスク用炭を使用してメタン及び鹽素から 80% の収量で四鹽化炭素を得たと報じてゐる。

(5) 混合物としての生成法

以上述べて來た鹽化メタンの生成反應では夫れ自身を主とした反應であつたが、次に記載するものは二種以上の混合物として生成する場合についてである。従つて此の様な場合には適當な方法で分別することを考へなければならない。

Phillips⁷⁾は骨炭を使用して天然瓦斯の鹽素置換を行へば、常に鹽化メチルと四鹽化炭素とが生成して、鹽化メチレン、クロ、ホルムは通常少量しか生じないと報告してゐる。従つてクロ

1) U. S. P. 220,393.

2) 日本特許 76,870.

3) 東工試, 9, [22] (1927).

4) 日化, 49 (1928), 427.

5) Ca. J. Res., 1 (1929), 240.

6) Bur. of Mines Tech. Paper, 255 (1921), 44.

7) Am. Chem. J., 16 (1894), 3613.

ホルムの製造には不適當であると云ふ事になる。Seheed 及 Luckow¹⁾は反應管温度 400°C でメタン及び鹽素の混合比並びに加熱時間を適當に探れば、生成物は各鹽化メタンの外、高級鹽化物をも含む事を認めた。又此の場合に加熱時間を長くすれば鹽化メチル及び鹽化メチレンは消費され、クロ、ホルム及び四鹽化炭素の生成が増すことを認めた。

第 十 三 表

反應温度 (°C)	メタン： 鹽 素	觸 媒	鹽 素 置 換 體				
			鹽 化 メチル	鹽 化 メチレン	クロ、 ホルム	四鹽化 炭 素	高級鹽素 置 換 體
400	1 : 1	—	46	18	27	6	2
400	1 : 1	鹽 化 鐵	44	22	29	4	2
350	1 : 1	鹽化ニオブタン	42	19	31	4	4
320	1 : 1	活 性 炭	31	15	29	17	17

Roka²⁾は鹽化第二銅、鹽化第二鐵、鹽化コバルト、鹽化マグネシウム等を、Pfeifer, Mauthner 及 Reidinger 等は鹽化第二アンチモン、鹽化第二鐵を觸媒として行つた實驗結果を報告してゐる。鹽素の代用として鹽化水素を反應系の中で酸化して鹽素置換せしむる方法に就ては Krause 及 Roka³⁾の研究がある。即ちメタン、鹽化水素及び酸素を用ひ接觸劑としては、炭素、鹽化鐵、鹽化銅、鹽化カリウム等を使用した。反應温度を 450—550°C として鹽酸中の鹽素の 60—80%は生成物に利用せられてゐる。金屬鹽化物とメタンとの反應から鹽化メタンを得る方法としては Tizard, Chapman 及 Taylor⁴⁾が 430—500°C に加熱した鹽化銅を用ひ之の上にメタンを導き反應せしめた。此の場合鹽化銅が還元されて反應の衰へた時は更に鹽素によつて鹽化物とし、鹽化メタンを生成した。

(III) 光化學反應によるメタンの鹽素置換

光源として使用せらるゝものは直射及び分散日光、炭素電弧光、金屬フィラメント、水銀燈等であつて、鹽化メチルを生成せんとする際には更に低温で行はなければならない。一般に之等の反應に於ては照射と同時に爆發の危險を考慮する必要がある。⁵⁾ 猶又反應に最も有効なる光の波長に就ては現在では未だ明でない。光がメタンと鹽素の結合に對して有効なる作用をなす事實は、1840 年既に Dumas⁶⁾によつて認められ、鹽素・メタン比 3 : 1 の時は日光照射に

1) Ber., 55B (1922), 3720.

2) E. P. 186,370; 159,345; D. R. P. 387,135.

3) U. S. P. 1,654,821; I. G. F. A. G., D. R. P. 486,952.

4) E. P. 214,293.

5) Ellis and Wells, Chemical action of Ultraviolet ray, (1926) 196.

6) Ann. Chim. Phys., 73 (1840), 84; Ann. Chim. Phys., 33 (1840), 187.

依つて爆發を惹起すると述べ、Bischoff⁷⁾は 3 : 1 で起ると云ひ、Berthelot⁸⁾は希ど如何なる割合にても爆發を起すと述べて居る。然し炭酸瓦斯の様な物質を適當量混合すれば反應を圓滑に進めることが出来る。其の他、水銀燈による實驗、⁹⁾ 白熱光による實驗⁴⁾⁵⁾等種々なる研究がある。

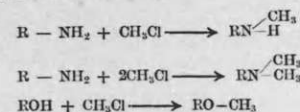
(IV) 電氣的鹽素置換法

メタンの電氣的鹽素置換には無聲放電並びに電氣火花が使用せられる。Pfeifer 及 Szarvasy¹⁾は鹽素又は鹽素を放出する物質とメタンとを電極間に置き無聲放電を行ひ、熱又は觸媒をも並用して各種の鹽化メタンを得た。

Colin²⁾の特許に依れば鹽素、天然瓦斯の混合物を火花間隙を通じて燃焼せしめ、鹽化メチル、鹽化メチレン、クロ、ホルム等を得て居るが、此の中クロ、ホルムを得るには 100—200°C に保つ事が必要で、鹽化メチルを得る爲めには反應部の周圍を空氣にて冷却することが必要である。

(V) 鹽化メタンの工業的利用に就て

鹽化メチルは化學工場に於てメチル化劑として多量に使用される。例へばアニリン其の他アミン類のメチル化、或ひはアルコール類、フェノール類のメチル化等に使用せられ、染料中間體の製造に必要である。



尙溶劑としても亦多量に使用せらる。又一酸化炭素と高温、高壓にて縮合せしむれば鹽化アセチルを得る。



獨逸 I. G. の特許³⁾に依れば 600—700°C にて高壓下で一酸化炭素・鹽化メチルの比 8 : 1 で燐酸等を觸媒として 10—12% を得て居る。

1) Edinburgh New Phil. J., 30 (1840—41), 152

2) Comp. rend., 45 (1857), 916; Am. Chem. J., 16 (1894), 263; Trans. Am. Phil. Soc., 17 (1898), 181.

3) J. Ind. Eng. Chem., 5 (1913), 5.

4) Chem. Zentr., 2 (1913), 18.

5) J. Ind. Eng. Chem., 8 (1916), 1090.

6) D. R. P. 242,570; 336,205.

7) U. S. P. 427,744.

8) D. R. P. 561,399.

今此の平衡を求むるためネルンストの近似式を用ふれば

$$\log K_p = -8162/T + 1.75 \log T + 3.33$$

$$\frac{(\text{CH}_3\text{COCl})}{(\text{CH}_3\text{Cl})(\text{CO})} = K_p^{-1} = 0.37 \quad (\text{温度 } 727^\circ\text{C})$$

となる。但し上式を作るにあつて鹽化メチルの生成熱は 22.0 Kcal/mol とし、他は Landolt-Boernstein の表に依つて算出したものである。

鹽化メチルを石灰と處理してメタノール或ひはメチルエーテルの製造も考へられる。¹⁾ 其他冷凍劑として更に又香花のエッセンス抽出用劑としても使用せられて居る。

鹽化メチレンは主として室内冷房に用ひられ、又ゴム其の他の溶劑としても利用されて居る。

クロ、ホルムは醫藥としての用途の外、各種有機物の抽出並びに溶媒として使用せられて居る。尙又芳香族化合物のアルデヒド導入に使用し得る。現在の製造法はアセトンと晒粉の作用又は四鹽化炭素の還元等に依つて作られる。

四鹽化炭素は比較的低廉な物質であつて工業的に溶劑として多量に使用せられ、又消火劑として利用せられてゐる。

昭和十一年三月二十五日印刷

昭和十一年三月二十八日發行

臺灣總督府天然瓦斯研究所

印刷人 江里口秀一
臺北市本町一丁目十番地

印刷所 江里口商會工場
臺北市上張街四三丁目一番地

1) McKee and Burke, *J. Ind. Eng. Chem.*, 15 (1923), 682, 788