



REPORT OF THE NATURAL GAS RESEARCH INSTITUTE,  
GOVERNMENT OF FORMOSA

No. 3 December, 1937



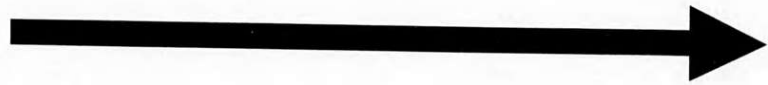
臺灣總督府  
天然瓦斯研究所報告  
第參號

天然ガスの鹽素化  
On the Chlorination of Natural Gas

技師 小倉豐二郎  
永井弘之  
吉川幸二

臺灣總督府天然瓦斯研究所  
昭和十二年十二月

始



## On the Chlorination of Natural Gas

By

Toyojiro OGURA, Hiroyuki NAGAI and Koji YOSHIKAWA

### (Abstract)

The Chlorination of Formosan natural gas which contains ca. 95% methane has been examined by the method of flow system, changing methane-chlorine-ratio from 1 to 3.

We could not find the condition at which methyl chloride was obtained as main product, but observed the yield of chloroform and methylen chloride are larger than that of methyl chloride when ratio of methane-chlorine was small.

Distribution of chlorine in each fraction is as follows.

Exp. No.	Temp.	CH <sub>4</sub> /Cl <sub>2</sub>	HCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Residue (CH <sub>3</sub> Cl)
1	510	1.1	53.6	12.7	12.9	7.8	4.9	8.1
3	450	1.1	54.0	12.9	13.4	7.5	3.4	8.8
4	490	2.3	54.0	10.5	8.5	4.5	2.5	20.0
6	490	2.3	54.0	9.9	8.9	4.7	3.2	19.3
11	500	3.0	52.0	10.8	5.9	4.4	3.6	23.3

(Natural Gas Research Institute, Government of Formosa)

# メタンの鹽素化に就て

技師 小倉 豊 二 郎  
永 井 弘 之  
吉 川 幸 二

## 1. 緒 論

従来低廉なるメタンと低廉なる鹽素とから鹽化メチル、鹽化メチレン、クロロホルム、四鹽化炭素等を得んとして多くの研究が行はれてゐる。<sup>1,2</sup> 米國では鹽化メチルの製造が企業化して居る<sup>3</sup>との事である。然し鹽化メチレン、クロロホルム等の製造は充分なる成果を得られて居らぬ如く、四鹽化炭素は實驗室的には80%以上の收量を得て居るので最も企業化し易い筈であるが、此の物質がメタンの鹽素化合物中最も低廉な化合物である爲か、企業化の有無は不明である。吾國に於ては千葉縣大多喜の相生工業株式會社に於てメタンの鹽素化の企業化が行はれつゝあると聞かすが、製品の市場化はして居らないやうである。

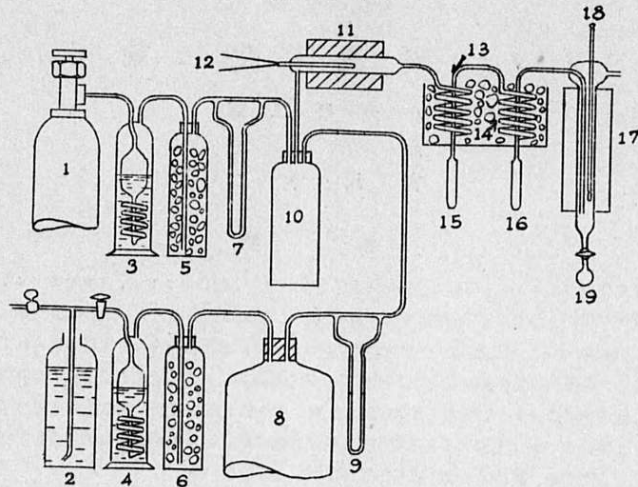
實驗室的の研究については既に東京工業試験所並に理化學研究所の報告があるが、前者は四鹽化炭素の製造並に鹽化メチルの製造を企圖せるもので、後者は四鹽化炭素並にクロロホルムを目的とせるものである。現在鹽化メチルの製造は吾國に於てはメタノールと鹽酸とから易く製造せられてゐるが、甜菜糖製造の際の廢液中のペティンを鹽酸處理する事により更に安價に製造し得らるゝとのことである。筆者等は工業試験所の鹽化メチル製造の實驗がメタン鹽素の比1:1に於て行はれたるに鑑み1:1乃至3:1の範圍に於て、鹽化メチルを單一的に多量に得る條件を求めんとして實驗を行つた。然るに實驗中に従來の鹽化メチルの分析方法の誤謬に氣付き、後に述ぶる如き方法によつて其の收量を求めたるに、鹽化メチルの量は大ならず、寧ろ鹽化メチレン並にクロロホルムの混合物の比較的少量なることを認めた。

## 2. 實驗装置並に實驗方法

實驗に使用せる装置は第1圖に示せる如く(1)のボンベより鹽素を流速計(7)を通じて導き、メタンはガス栓より流速計(9)を通じて導かれ、(10)にて兩者は混合され、(11)なる

1. G. Egloff: Chem. Rev. 8 1931.
2. Ellis: The Chemistry of Petroleum Derivatives. 1934, 686-710.
3. Ellis: ibid. 703.

第 1 圖



反応管を通つて生成物は氷食鹽よりなる冷却蛇管 (13)(14) にて一部分凝縮し、(15)(16) なる受器に溜り、後外部を液體空氣にて  $-70^{\circ}\text{C} \sim -90^{\circ}\text{C}$  に冷却せる (17) なる冷却器にて鹽化メチルの一部も凝縮する程度に冷却す。(19) なる受器は外部に出て居る爲鹽化メチルと他の鹽化メタンに對して、分溜釜の役をなしてゐる事となる。此處で鹽化メチル以外の鹽化メタンは完全に凝縮される様になる。此處を出た瓦斯はアルカリで鹽化水素を除去し、後廢棄さる。

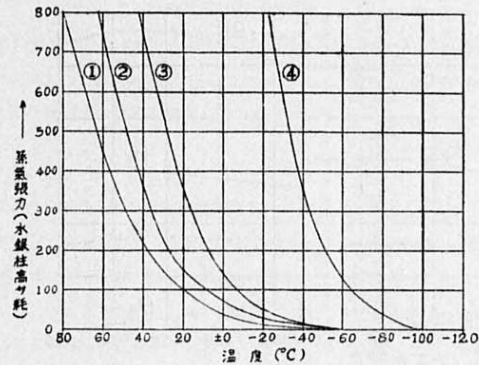
分析方法としてはメタンはヘンベル法により、鹽素は沃度法により、鹽化メチレン、クロロホルム、四鹽化炭素等の常溫にて液體なる鹽化物は之を分溜により、鹽化メチル並に常溫にて生成される鹽化物は使用鹽素と此等生成物中の鹽素との差を以て表すこととした。

而して分溜に使用せるフラスコは第 3 圖の如きもので常壓で分溜した。此の分溜にあたり

38~50 $^{\circ}\text{C}$	鹽化メチレン
51~67 $^{\circ}\text{C}$	クロロホルム
68~80 $^{\circ}\text{C}$	四鹽化炭素
81 $^{\circ}\text{C}$ 以上	四鹽化エタン

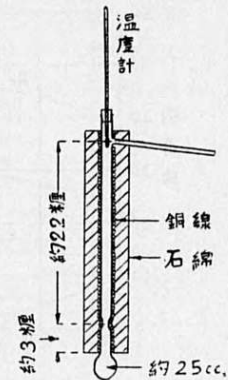
4. 水を使用して鹽化水素を吸収せしむれば微量の鹽化メタンを含有する濃厚なる鹽酸を得る。
5. 廢瓦斯は鹽化メチル、未反應メタンとよりなる、鹽化メチレン、クロロホルム等の製造を目的とする場合は此の瓦斯は再び新なる原料瓦斯と共に循環利用される。

第 2 圖



- ① 四鹽化炭素
- ② クロロホルム
- ③ 鹽化メチレン
- ④ 鹽化メチル

第 3 圖



とした。然れども第 2 圖に於て明なる如く、クロロホルムと鹽化メチレンとの分離は比較的容易なるも、クロロホルムと四鹽化炭素との分離は容易ならざる事を知る。従つてクロロホルムと四鹽化炭素との總和に於ては可成正確なるべきも、其の個々の物については更に大量の處理を行ひ、より正確なる分溜を行ふにあらざれば正確なる數値は得難い。

### 3. 實驗結果

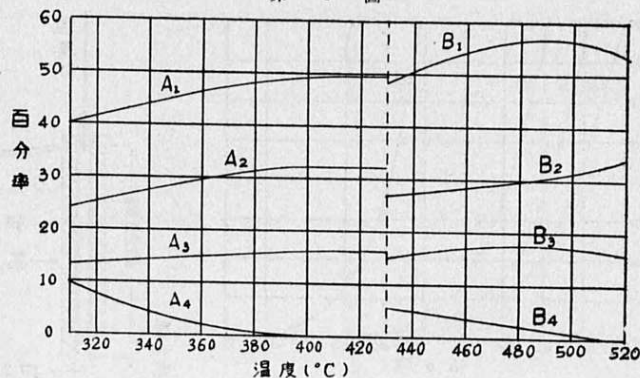
原料メタンは新竹州錦水産の天然ガスで新竹市に燃料ガスとして供給せられつゝあるもの、其の儘で成分は

メタン	95~96%
エタン	1~2%
重炭化水素	0.3~0.8%
炭酸ガス	1.2~1.5%
空氣	殘部

又鹽素は市販品で

鹽素	約 99%
アルカリ吸収部分	約 0.8%
殘	約 0.2%

第 4 圖



である。

先づメタン、鹽素の一定割合の物を一定加熱時間にて温度のみを変化して生成鹽化水素量、未反応鹽素量並に此等を除去せる後氷食鹽のみにて冷却して生成物中の凝縮部分除去後のガス中の醋酸吸收部分（主して鹽化メチル、然し之を鹽化メチルと断定することは不正確である。それは第 2 圖の蒸氣壓の曲線からも大體わかる。）を測定して此等間の關係を検した。其の結果は第 4 圖に示す。A は B に比べて加熱時間が大なる場合である。其の数値は次の通りである。

A.	温度	HCl (A <sub>2</sub> )	醋酸吸收部分 (A <sub>3</sub> )	未反応 Cl <sub>2</sub> (A <sub>4</sub> )
	310° C	24%	14%	10%
	370° C	30	15	2
	400° C	32	16	trace
	430° C	32	16	0

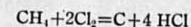
$$\left( A_1 = \frac{A_2}{A_2} \times 100\% \right)$$

B.	温度	HCl (B <sub>2</sub> )	醋酸吸收部分 (B <sub>3</sub> )	未反応 Cl <sub>2</sub> (B <sub>4</sub> )
	430° C	27%	15.5%	6%
	490	31	17.6	trace
	510	31	16.6	0
	530	34	16.5	0

$$\left( B_1 = \frac{B_2}{B_2} \times 100\% \right)$$

實驗 B の場合、温度の高い 530° C に於ては炭素の遊離が充分に認められた。

上記實驗からして鹽素が完全に消費せられた場合に低沸點の鹽化メタンは最も多く生じ、且つ温度を上昇するも其の收量には大なる影響がないが、加熱時間を短くする時は鹽素の完全消費には温度を上昇せしむる必要があり、且つ此の場合稍低沸點の鹽化メタンの生成量増加の傾向があるが、同時に温度上昇の爲に



の如き反應を起して炭素を遊離し鹽化水素生成を盛んならしむる事を認めた。従つて下記の實驗に於ては出来る限り鹽素の完全に消費せられる温度に於て實驗する事とした。加熱時間の影響についても上記の如き傾向があつた爲、更に一層其の點を明確にせんと試みたるも實驗を大規模にする必要を認めた故放棄した。而して下記の表に示せる如き條件にて實驗を行つた。實驗に當つて其の生成物の凝縮は、装置圖に示せる如く液體空氣に依る冷却を行ひ、各反應に對して充分なる冷却を行ひ得る條件を確めて後實驗を行つた。但し凝縮液體中 +38° C 迄の蒸溜部分を除きたる殘留液體が同一條件下に同一時間反應を行へる時同一量を與へる事を以て冷却の充分なる條件とした。

凝縮液體中沸點 81° C 以上の物質は分留に於て次の如き割合を示した。

99° C 以下	10%
100~119° C	15%
120~159° C	55%
160~179° C	14%
180° 以上	6%

而して鹽化物の沸點は

CH <sub>3</sub> Cl · CHCl <sub>3</sub>	115° C
CH <sub>2</sub> Cl · CCl <sub>4</sub>	135° C
CHCl <sub>2</sub> · CHCl <sub>2</sub>	147° C
CHCl <sub>2</sub> · CCl <sub>3</sub>	159° C
CCl <sub>3</sub> · CCl <sub>3</sub>	187° C

なる故、上記物質を總て四鹽化エタン C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> として鹽素含有量を算出する事とした。

No. 1.

No.	CH <sub>4</sub> /Cl <sub>2</sub>	時間 min	反 應 管 種類	有 效 體 積 cc.	Cl <sub>2</sub> cc./min.	反 應 温 度		備 考
						温 度 °C	測定場所	
1	1.1±0.1	90	A	$\pi \cdot 0.5^2 \cdot 1$	136	510±10	反応管内	炭素を遊離す。
2	"	"	"	"	"	"	"	
3	"	"	"	"	"	450±10	"	
4	2.3±0.1	150	"	"	109	490±10	"	炭素を微量に遊離す。 反応管表面次第に曇る。
5	"	"	"	"	"	"	"	
6	"	"	"	"	"	"	"	
7	"	180	C	$\pi \cdot 0.5^2 \cdot 200$	50	310±10	外 部	炭素遊離せず。free Cl <sub>2</sub> あり。
8	"	"	"	"	"	320±5	"	
9	"	"	B	$\pi \cdot 1^2 \cdot 2$	64	480±10	反応管内	反応管表面次第に曇る。
10	"	"	"	"	"	390±5	"	
11	3.0±0.1	"	"	"	68	500±10	"	
12	"	"	"	"	"	"	"	

No. 2.

No.	38~50° C CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		51~67° C CHCl <sub>3</sub>		68~80° C CCl <sub>4</sub>		81° C 以上 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>		total weight of Cl <sub>2</sub> g.	total weight of Cl <sub>2</sub> g.	Cl <sub>2</sub> used		
	weight of Cl <sub>2</sub> g.	weight of Cl <sub>2</sub> g.	weight of Cl <sub>2</sub> g.	weight of Cl <sub>2</sub> g.	weight of Cl <sub>2</sub> g.	weight of Cl <sub>2</sub> g.	weight of Cl <sub>2</sub> g.	weight of Cl <sub>2</sub> g.			g.	mol.	g.
1	5.9	4.9	5.6	5.0	3.2	3.0	2.3	1.9	17.0	14.8	38.7	0.546	
2	5.6	4.7	5.4	4.8	3.1	2.9	2.2	1.9	16.3	14.3	"	"	
3	6.0	5.0	5.8	5.2	3.1	2.9	1.5	1.3	16.4	14.4	"	"	
4	6.8	5.7	5.2	4.6	2.6	2.4	1.6	1.4	16.2	14.1	54.3	0.766	
5	7.1	6.0	5.5	4.9	2.9	2.7	1.8	1.5	17.3	15.0	"	"	
6	6.5	5.4	5.5	4.9	2.8	2.5	2.0	1.7	16.7	14.5	"	"	
7	4.7	3.9	2.8	2.5	1.9	1.7	1.1	0.9	10.5	9.1	29	0.41	
8	4.8	4.0	3.3	2.9	1.8	1.7	1.0	0.8	10.8	9.4	"	"	
9	4.1	3.4	3.4	3.1	2.1	1.9	1.7	1.4	11.3	9.8	36	0.51	
10	4.2	3.5	3.5	3.2	2.0	1.8	1.6	1.4	11.3	9.8	"	"	
11	5.0	4.2	2.6	2.3	1.8	1.7	1.7	1.4	11.1	9.6	39	0.55	
12	6.0	5.0	2.9	2.6	2.0	1.8	1.3	1.1	12.2	10.5	"	"	

No. 3. 鹽素分配百分率

No.	HCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	残 り
1	53.6	12.7	12.9	7.8	4.9	8.1
2	54.0	12.1	12.4	7.5	4.9	9.1
3	54.0	12.9	13.4	7.5	3.4	8.8
4	54.0	10.5	8.5	4.5	2.5	20.0
5	54.0	11.0	9.0	5.0	2.8	18.2
6	54.0	9.9	8.9	4.7	3.2	19.3
7	(53.0)	13.4	8.7	6.0	3.1	15.8
8	(53.0)	13.8	10.0	5.7	2.8	14.7
9	54.0	9.5	8.5	5.3	3.9	18.8
10	54.0	9.7	8.8	5.0	3.8	18.7
11	52.0	10.8	5.9	4.4	3.6	23.3
12	52.0	12.8	6.7	4.6	2.8	21.1

## 4. 結 語

實驗をメタン、鹽素の比 1:1 乃至 1:3 で行つた。其の結果、鹽化メチルを單一的に多量に生産し得る好適條件は得られなかつたがクロロホルム竝に鹽化メチレンの生成量が多い事を認めた。然し凝縮の程度を實驗の場合の如く完全に行ひ得ない場合には凝縮液體量は少い筈である。

These publications are issued at irregular intervals.

All communications relating the Reports should be addressed to the Director of the Natural Gas Research Institute, Government of Formosa, Shinchiku, Formosa.

本報告は不定期に發行す

本報告に關する照會通信は

新竹市臺灣總督府天然瓦斯研究所長に宛てられ度

第1號 臺灣産石炭の液化試験

小川 亨・松井明夫・妹尾英孝

第2號 天然ガスの熱重合

桑名彦次・今井正弘

昭和12年12月18日印刷  
昭和12年12月20日發行

臺灣總督府天然瓦斯研究所

印刷人 額 川 首  
臺北市大正町二丁目三十七番地

印刷所 株式會社 臺灣日日新報社  
臺北市榮町四丁目三十二番地



終