一酸化炭素と水素よりイソブタノール 合成に関する研究 (Ⅱ)

—昭和 35 年 6 月 27 日受理—

住友化学工業株式会社 後 藤 敏 英

要旨：—第 1 報において Zn-アルカリ系に対し酸化クロムが最適の促進剤であることがわかったので、本報においては Zn-Cr-アルカリ系に対し各種金属酸化物の影響を調べた。その結果 Mo, Th, W が良好であり、そのうち Mo が最も優秀であつた。Zn-アルカリ系の場合 Mo の添加は水の生成のみを促進したが、Cr との共存により優秀な性能を示すことを発見した。特に Mo の特徴としては生成水が理論量よりも少く $(2n-1)CO + (n+1)H_2 = C_nH_{2n+1}OH + (n-1)CO_2$ の反応を促進していると考えられる。

またこの系の触媒について生成熱を概算し反応温度 400°C, 420°C でそれぞれ生成液 1kg 当り 1,354kcal, 1,674kcal を得た。

I 緒 言

第 1 報に報告したように酸化亜鉛に炭酸カリ 20 重量%添加したものに Mg, Al, Ur, Th, Ce, Cr, Fe, Mn, V, Mo などの各種金属酸化物を添加した場合の影響を見たが、酸化クロムの場合が最良で生成液量 3.8gr/cat.cc/日、イソブタノール収率 17.9% すなわちイソブタノール収量、14.6gr./原料ガス中 CO, m^3 を得た。

そこで筆者は良好と考えられる亜鉛、クロムの酸化物—炭酸カリ系に各種金属酸化物を添加し、その効果を実験した。また最良と考えられる結果について生成熱を計算した。

II 実験装置および実験方法

実験装置および実験方法は大体第 1 報と同様であるが、異なる所は次のとおりである。

原料ガスはメタノール合成用原料ガスを減圧してガスタンクに導き、別に用意した CO を補給し所要の $CO : H_2$ にして原料ガスとした。

補給する一酸化炭素はガス工場銅アンモニア吸収塔からでたガスから炭酸ガスをアルカリ洗浄塔で除去して準備したものである。触媒還元用としてはメタノール原料ガスを使用した。

かくして調整した原料ガスをルックスマスを充填した無機脱硫槽に導き硫化水素を除去し、つぎに有機イオウ脱却塔をとおした。この触媒はアルミナ工場の廃棄物の赤泥に炭酸ソーダを 40% 添加し団粒にして空気中で 500°C に焼成したものである。脱硫条件は空間速度 300, 温度 200~250°C を使用した。脱硫率が低

下すると 300~350°C で空気をとおし賦活した。かくして全イオウ含有量を 0.2gr/100m³ 以下にすることができた。このガスを第 1 報と同様な方法で使用した。

また原料ガスを圧縮後高圧下で脱硫を行う方法も行った。触媒は前記と同様のものを使用し反応条件 200°C, 空間速度 14,400 で 0.06gr/100m³ に下げることができた。

III 実験結果およびその考察

1. Zn-Cr- K_2CO_3 系に各種金属酸化物の影響
実験結果を示すと第 1 表, 第 2 表のとおりである。
第 1 表, 第 2 表の触媒相成は下のようなものである。

金属亜鉛, 金属クロム重量比 80 : 20 のものに金属亜鉛, 金属クロムの総重量に対して所定重量比の各種金属および 20 重量%の K_2CO_3 を加えたものである。

ただし例外として実験番号 124, 208, 292, 157, 158, 141, 142, 70, 71, 80, 160, 159 は、それぞれ酸化バナジウム, 酸化アルミニウム, 塩化アルミニウム, 珪酸カリ珪酸カリ, 酸化アルミニウム+珪酸カリ, 酸化マグネシウム, 硼酸, 硼酸, 軽石, 珪酸カリ, 珪酸カリの重量%を示しものである。

また実験番号 157, 70, 160 は焼成前に実験番号 158, 71, 159, は焼成後に添加したものであり、また実験番号 141 の珪酸カリは焼成後添加したものである。

また実験番号 61-K は炭酸カリの代りに酢酸カリを加えたものである。

実験番号 143 は $Zn : Cd : Cr : Mo : K_2CO_3 = 70 : 10 : 20 : 3 : 20$ の組成で Zn の一部を Cd で置換し

第 1 表 反応温度 390~400°C・反応圧力 200 気圧, 空間速度 6,000, $\text{CO}/\text{H}_2 = \frac{1}{2}$

実験 番号	触 媒 番 号	添 加 物		生 成 液 量 gr/cat. cc /日	イソブタノ ール収量 gr/m ³ (CO)*	生 成 液 Vol. %				高 沸 点 留 分
		名 称	wt %			メタノ ール	水	メタノール プロパノール	イソブタノ ール	
34	11-B-2	Mn	20	2.5	0.405 (0.028)	36.5	(9.3) 41.2	13.3	1.1	5.0
35	21-B-20	Mn	10	3.6	1.14 (0.061)	51.5	34.0 (7.9)	8.3	1.7	5.5
36	21-B-2	Mn	2	8.1	-	-	96.2	-	-	-
61	51-B-5	Mo	5	3.0	3.87 (0.219)	57.8	18.5 (12.23)	6.3	7.3	8.3
124	56-B	Mn V ₂ O ₅ Mo	10 3 3	7.0	8.7 (0.434)	56.8	9.2 (16.7)	9.9	6.2	14.1
208	55-B-4	Al ₂ O ₃ Mo	4 3	2.4	2.42 (0.115)	53.3	(15.1) 17.6	13.0	4.8	10.8
55	51-B-3	Mo	3	6.9	14.8 (0.721)	54.7	(20.2) 10.4	6.3	10.5	17.8
61-K	K-51-B-3	Mo	3	6.6	14.9 (0.765)	46.0	(21.2) 14.2	6.5	11.6	18.1
91	61-B-4	W	4	5.2	-	64.2	16.8	7.0	10.2	
205	172-B-2	Mg	2	7.0	10.5 (0.511)	53.2	(17.0) 13.5	6.8	7.3	15.3
204	171-B-2	Ca	2	6.9	13.6 (0.621)	45.8	(18.4) 19.0	7.8	9.0	15.3
206	173-B-2	Ba	2	4.5	11.8 (0.52)	23.5	(19.0) 37.3	11.2	11.5	11.2
213	177-B-2	Co	2	6.9	8.5 (0.414)	58.0	(15.0) 13.8	6.0	6.0	13.9
207	174-B-2	Th	2	6.8	15.8 (0.815)	46.5	(20.5) 14.4	8.9	12.0	15.2
269	175-B-1	Fe	1	5.9	8.85 (0.413)	54.0	(17.2) 13.7	9.5	7.0	14.2
292	176-B-1	AlCl ₃	0.1	6.4	15.2 (0.68)	46.0	(22.8) 10.2	10.3	10.6	19.0
157	83-B-2-3	K ₂ SiO ₃	2	7.0	4.17 (0.196)	13.8	(12.9) 54.5	17.7	2.8	6.4
158	83-B-2-3	K ₂ SiO ₃	2	7.4	12.0 (0.62)	53.4	(17.5) 12.9	10.6	8.4	12.7
141	82-B-2	Al ₂ O ₃ K ₂ SiO ₃	2 2	8.1	12.5 (0.67)	58.5	(17.5) 10.8	8.1	8.3	14.3
142	81-B-2	MgO	2	4.6	3.95 (0.221)	63.5	(15.1) 10.6	16.3	4.8	8.7
143	90-B-10	Cd	10	5.7	17.6 (0.825)	28.5	(23.2) 27.4	7.1	14.5	18.1

註 表中の cat は触媒の略号である。また () 中は理論生成水量を示す。イソブタノール収量の () 中は 1 日, 触媒 1cc 当りの収量を示す。触媒量は 20cc また * 原料ガス中の CO。

たものである。

第 1 表よりわかるように生成液量は Mo, Cd, Ca, Co, Th, AlCl₃, 珪酸カリ添加のものが多く, イソブタノール収率は Mo, Ba, Th, AlCl₃, Cd 添加のものが大である。Mo 添加のものについては他の金属との併存

よりの単独の場合が良好で, またその場合炭酸カリ, 酢酸カリの場合を比較すると前者の方が生成水が少くメタノール収率が多い。その他のアルコール収率ならびに生成量については大差がない。珪酸カリは触媒の焼成前加えるよりも焼成後の方がよい結果を得てい

第 2 表 反応温度 420°C, 反応圧力 200 気圧, 空間速度 6,000CO/H₂= $\frac{1}{2}$

実験 番号	触媒番号	添 加 物 名 称	wt %	生成液量 gr/cat. cc /日	イソプタノール収量 gr/m ³ (CO)*	生 成 液 Vol. %				
						メタノール	水	エタノール プロパノール	イソブタノール	高沸点 留 分
62	21-B-20	Mn	10	5.5	2.06 (0.115)	44.7	(7.7) 37.1	5.9	2.1	5.3
64	31-B-20	Mg	10	3.7	2.95 (0.158)	37.7	(11.2) 27.6	13.9	4.0	13.6
39	71-B-5	V	5	8.0	23.4 (1.34)	25.6	(29.3) 21.6	12.0	16.8	20.7
65	71-B-20	V	20	6.2	16.4 (0.9)	32.8	(21.2) 28.4	10.8	14.5	12.4
66	51-B-5	Mo	5	7.2	13.8 (0.720)	44.7	(20.2) 18.2	11.5	10.0	14.8
56	51-B-3	Mo	3	6.7	26.7 (1.42)	27.9	(30.9) 19.3	9.3	21.2	21.1
68	61-B-5	W	5	4.9	14.8 (0.77)	28.8	(25.2) 22.7	13.4	15.7	16.6
92	61-B-4	W	4	6.1	21.4 (1.08)	30.9	(25.0) 25.5	5.5	17.8	17.0
70	41-B-5	H ₃ BO ₄	5	4.6	2.47 (0.129)	25.4	(7.8) 57.4	8.3	2.8	4.3
71	42-B-5	H ₃ BO ₄	5	2.6	3.1 (0.156)	38.4	(13.9) 31.8	7.5	6.0	8.7
80	6-B-20	軽 石	50	5.1	5.1 (0.24)	11.7	(6.2) 76.8	4.5	4.7	2.5
160	83-B-2	K ₂ SiO ₃	2	7.3	12.0 (0.605)	22.0	42.5	14.1	8.3	7.7
159	83-B-2	K ₂ SiO ₃	2	6.4	13.6 (0.675)	27.8	18.2	25.6	10.5	17.3

註 表中の cat は触媒の略号である。また () 中は理論生成水量を示す。イソブタノール収量の () 中は 1 日, 触媒 1cc 当りの収量を示す。触媒量は 20cc, * 原料ガス中の CO。

る。結局イソブタノール収量 (gr./原料ガス中の CO, m³) は Cd, Th, AlCl₃, Mo を加えたものが良好でそれぞれ 17.6, 15.8, 15.2, 14.9 を得た。

第 2 表の 420°C の場合は生成液量はバナジウム, モリブデン, タングステン, 珪酸カリ添加の場合が良好でイソブタノール収率はモリブデン, バナジウム, タングステンの時が良好で特にモリブデン 3% の時が優秀である。またモリブデン 3% の時はアルコール生成に伴う理論生成水量よりも生成水量は非常に少い。すなわちイソブタノール収量 (gr./原料ガス中の CO, m³) は Mo の時が最も多くて 26.7, V は 23.4 でこれに次いで良好であった。

次に第 3 表, 第 4 表にガス分析結果およびガス消費率を示す。

これらのガス分析結果をみるとメタンの生成は余り大ではないが水の生成が多いと CO₂ と共にかなり増加を示している。また CO₂, CH₄ の量は反応温度が高い程増加している。CO : H₂ 消費率は反応温度 400°C の場合は 0.5~2 の範囲であり, そのうち良好と考

えられる Mo 添加の場合は 1 : 1 の値を示している。反応温度を 420°C に上昇すると CO の消費は増加し CO : H₂ 消費率は 3 : 1~1 : 1 の範囲となつている。Mo 添加の場合は 1.4 : 1 である。最良の成績を示した Mo 3% の場合について原料ガス, 反応ガスの通過量ならびにガス分析結果と, $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n+1)\text{H}_2\text{O}$ (1) にもとづいての生成水量を生成アルコール量から計算すると, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (2) の水性ガスが起つていることがわかる。このことから Mo は触媒上から生成水を (2) の反応によつて除去し, 触媒の活性を大にしている働きを示しているものと考えられる。

すなわち Mo は (1) の反応の外に $(2n-1)\text{CO} + (n+1)\text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{CO}_2$ (3) の反応を促進する働きをしていることがわかる。Mo は Zn-K₂CO₃ 系においては水の生成を促進する作用を示したが, Zn-Cr-K₂CO₃ 系の場合においてはイソブタノール合成を促進し, (2) の水性ガス反応によつて生成液における水の生成を抑制する作用を持つていることがわか

第3表 反応温度 400°C の場合

実験 番号	原 料 瓦 斯						反 応 瓦 斯						瓦 斯 消費率 CO/H ₂	CO 変化率 Vol. %	
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	O ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄			N ₂
34	0.4	0.0	34.8	59.3	0	5.5	4.7	0.0	0.2	26.5	57.2	4.1	7.3	2	33.2
36	0.3	0.0	32.7	62.0	0.8	4.2	2.2	0.0	0.0	24.5	62.0	2.3	9.0	1.66	-
124	0.3	0.0	30.8	65.7	1.2	2.0	1.0	0.0	0.2	29.7	65.2	1.4	2.5	0.5	14.2
208	2.2	0.0	31.5	60.6	1.9	3.8	4.0	0.0	0.3	28.3	56.6	4.0	6.8	0.7	13.9
55	0.2	0.0	30.2	59.5	4.5	5.6	1.5	0.0	0.1	27.3	57.8	5.5	7.7	1.0	20.0
91	1.2	0.0	31.6	55.7	4.5	7.0	1.8	0.0	0.2	29.8	56.6	4.5	7.1	1.0	12.9
205	2.1	0.0	29.8	59.1	3.0	6.0	3.5	0.0	0.2	24.0	54.4	7.0	10.9	0.8	28.8
204	2.3	0.0	28.3	57.0	3.0	9.1	4.8	0.0	0.4	23.3	54.9	4.7	12.1	1.0	26.8
213	1.3	0.0	30.4	60.0	1.9	6.4	3.4	0.0	0.4	27.4	59.5	2.2	7.5	0.5	19.7
207	1.6	0.0	31.9	59.4	0.0	4.5	2.4	0.0	0.2	24.2	59.4	0.2	8.4	1.8	32.5
269	1.1	0.1	29.5	62.4	2.3	4.6	3.6	0.0	0.2	24.2	58.8	4.6	7.6	0.8	25.0
292	1.8	0.3	28.1	63.0	2.3	4.5	3.6	0.0	0.2	25.4	56.0	4.7	10.1	0.4	18.7
157	2.2	0.0	31.1	61.8	1.7	3.2	5.1	0.0	0.7	25.0	59.8	4.0	5.4	1.1	23.1
158	2.2	0.0	31.1	61.8	1.7	3.2	3.6	0.0	0.5	28.6	57.8	2.4	5.1	0.9	18.8
141	0.5	0.0	32.6	57.0	2.9	7.0	1.9	0.0	0.4	28.9	55.4	3.9	9.5	1.0	22.7

第4表 反応温度 420°C の場合

実験 番号	原 料 瓦 斯						反 応 瓦 斯								瓦斯消 費率 CO/H ₂	CO 変化率 Vol %
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	O ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	N ₂			
64	0.4	0.4	34.8	59.3	0.0	5.1	3.8	0.0	0.0	27.7	59.2	2.8	6.7	2.7	24.7	
66	0.6	0.0	32.0	60.4	1.3	5.7	6.4	0.0	0.2	25.2	56.0	1.3	10.9	1.0	30.5	
56	1.1	0.0	32.7	58.5	3.9	3.8	3.0	0.0	0.6	25.3	57.4	5.4	8.6	1.4	31.0	
68	0.8	0.2	33.3	61.2	1.8	1.7	4.3	0.0	0.5	26.5	57.7	4.7	6.3	2.0	27.0	
92	1.2	0.0	31.6	55.7	4.5	7.0	4.4	0.0	0.4	25.5	54.5	7.0	8.2	1.4	27.6	
70	0.0	0.3	33.4	62.3	0.7	3.3	3.2	0.0	0.0	28.8	56.5	3.4	8.1	0.6	20.5	
71	0.0	0.3	33.4	62.3	0.7	3.3	4.3	0.0	0.4	27.9	59.7	1.9	5.8	1.1	20.2	
80	2.0	0.0	29.3	59.6	2.0	7.1	10.5	0.0	1.7	15.8	54.1	10.8	7.1	1.4	50.9	
159	2.2	0.0	31.1	61.8	1.7	3.2	3.6	0.0	0.5	27.6	59.8	2.4	5.1	0.8	20.2	

る。このことがこの添加剤の優秀性を示していると考えられる。

2. 生成熱の概算

一酸化炭素と水素よりアルコール類が合成される反応は次の二式であらわされる。

またこの主反応に伴って次の副反応が起るものと考えられる。

つぎに(A)(B)両式に従って各種アルコール類 1kg

当りの生成熱はつぎのようである。

	A式より	B式より
メタノール	759kcal/kg	759kcal/kg
エタノール	1,314	1,544
プロパノール	1,620	1,968
イソブタノール	1,810	2,228
n-オクタノール	2,135	2,700

今実験番号 55 の合成結果ならびにガス分析結果を参照して概算する。

つぎのような仮定をおく。

エタノールプロパノール留分中にはエタノール、プロパノールは等量含有されている、高沸点部分はオクタノールと仮定した。

実験番号 55 のアルコールより生所される理論水量は(A)式によるとつぎのようである。

メタノール	O
エタノール	$3.1\text{gr} \times 18/46 = 1.22\text{gr}$
プロパノール	$3.1\text{gr} \times 36/60 = 1.86\text{gr}$
イソブタノール	$10.2\text{gr} \times 54/74 = 7.45\text{gr}$
オクタノール	$17.8\text{hr} \times 126/130 = 17.3\text{gr}$
合 計	27.83gr

すなわち 100gr の生成液当り 27.83gr の生成水ができることになる。しかるに 12.8gr しか実際は生成していないので $27.83\text{gr} - 12.8\text{gr} = 15.03\text{gr}$ は $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ の水性ガス反応によつて消失したものと考えられる。

またこの時入口ガス量は 2310.3L, 出口ガス量 2087L である。そこで出入口ガス量とガス分析結果より CO_2 , CH_4 の増加量を計算すると CO_2 は 26.7L, CH_4 は 10.9L の増量となる。

前述の 15.03gr の水より水性ガス反応により生成した炭酸ガスの量は 18.7L となるから $26.7 - 18.7\text{L} = 8.0\text{L}$ の CO_2 は $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ の反応によつて生成したと考えてみる。これは CH_4 の増加量 10.9L とほぼ一致する。

そこでつぎのような反応が起つたものとする。

(A) 反応による生成水の一部はつぎの水性ガス反応によつて消費される。

すなわち

の反応が一部起つている。

またこの反応による以外に CO_2 はつぎの反応によつて生成する。

その他複雑な反応が起つているであろうが三反応にもとづくものとして生成液 1kg について (A) 式にもとづき 1,056kcal, (F) 式, (D) 式にもとづいて 86.7kcal, 211kcal の生成熱を得る。そこで生成液 1kg を生成するにはこれらの総和 1353.7kcal/kg が発生することになる。同様にして実験番号 56 の合成結果ならびにガス分析結果より概算すると大体上記と同様の反応が起つていることが推定され、反応温度 420°C の場合の生成熱 1kg 当りの生成熱 1,674kcal を得る。これらの生成熱は反応温度 400°C , 420°C において夫々メタノール合成反応の場合の 1.4 倍, 1.7 倍に当る。

実際は色々な副反応を伴うものであるからこれよりも大きくなるものと考えられ、工業的合成塔の設計に際しては特別の考慮が必要と考えられる。

IV 総 括

1. $\text{Zn} : \text{Cr} : \text{K}_2\text{CO}_3 = 80 : 20 : 20$ 組成の触媒に対し Mn , Mo , W , V , Mg , Ca , Ba , Co , Th , Fe , $\text{Mn} + \text{V}_2\text{O}_5$, $+\text{Mo}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}$, K_2SiO_3 , H_3BO_4 , AlCl_3 などを添加し影響を調べた。実験条件は反応温度 $400 \sim 420^\circ\text{C}$, 反応圧力 200 気圧, $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$, 空間速度 6,000 を使用した。

2. これらの添加物中 Mo が最も良好促進剤であることを発見した。 Mo の作用として考えられることは $\text{Zn}-\text{K}_2\text{CO}_3$ 系に Mo を添加するとほとんど水の生成反応のみであるのに $\text{Zn}-\text{Cr}-\text{K}_2\text{CO}_3$ 系に添加すると $\text{Zn}-\text{Cr}-\text{K}_2\text{CO}_3$ 系の場合よりも水の生成は減少しイソブタノール収率は向上する。これはアルコールの縮合反応によつて生成する水を水性ガス反応によつて除去し触媒性能を向上させているものと考えられる。もちろんカリとの共存においてその作用が促進される。

3. Mo , Th , W はイソブタノール触媒の良い添加剤であり CO_2 , CH_4 の生成反応は他の添加剤に比較しても少い。この点でも工業上良好な添加剤である。

4. 反応温度 400°C の場合は $\text{CO} : \text{H}_2$, 消費率が 1:1 また 420°C の場合は 1.4:1 の時イソブタノール収率は良好である。

5. 実験番号 55, 56 について生成熱の計算を行い反応温度 400°C , 420°C の場合夫々生成液 1kg 当り 1353.7kcal, 1,674kcal となり、メタノール合成の場合の 1.4 倍, 1.7 倍に当り工業上反応塔の設計については特別の工夫が必要である。

6. 生成熱の計算においてつぎのような反応が主として起つていることがわかつた。

(A)(B) の組合せによる

その他

最後に終始御指導いただきました藤村建支氏, ならびにこの研究に協力下さった斎藤利家氏また本稿の発表を御許可下さった新居浜製造所長大隅改介氏ならびに研究部長平田稔氏に厚く感謝の意を表す。

Studies for synthesis of Isobutanol from Carbon Monoxide and Hydrogen (II)

by Toshihede Gotoh

(Sumitomo Kagaku Kogyo Co.)

SYNOPSIS:—Because, in the first report, we understood that chrome is a most suitable promoter for Zn-alkali system, we investigated in this report the effects of various metal oxides for Zn-Cr-alkali system.

As results of this investigation, we found that Mo, Th and W are good, especially Mo is most excellent.

In case of Zn-Alkali system, addition of Mo promoted only formation of water, but we discovered that they have more excellent character by co-existence of Cr.

Specially, as distinctive feature of Mo, we think that formation of water is less than theoretical quantity viz. promotes following reaction

Also we estimated roughly heat of formation about this system catalyser and we found that at temperature 400°C and 420°C, 1,354kcal and 1,674kcal are respectively generated per liquid of formation 1kg.

会費払込みについて

本年度本会々費未納の方は、下記により早急に御払込み下さいますようお願い致します。

昭和35年度	特別会員会費 (1口)	7.000 円
〃	正会員会費 〃	1.000 円

振替口座 東京 55504 番
Tel. 東京 (561) 3760 番