メタノールおよび一酸化炭素を原料とする 酢酸の高圧合成

リン酸を触媒とする反応の速度論的研究*

竹崎嘉真** 杉田信之** 福井行正** 湯浅幸雄** 大杉 実** 稲森善次**

High Pressure Synthesis of Acetic Acid from Methanol and Carbon Monoxide —Kinetic Studies on Reaction Catalyzed by Phosphoric Acid—

by Yoshimasa Takezaki**, Nobuyuki Sugita**, Yukimasa Fukui**, Sachio Yuasa**,
Minoru Ōsugi** and Yoshitsugu Inamori**

Summary: Kinetic studies have been made on the high pressure synthesis of acetic acid from methanol and carbon [monoxide] catalyzed by phosphoric acid. The reaction proceeds in the phosphoric medium between the dissolved carbon monoxide and the dissolved methanol, the vapor of the latter being in equilibrium with the dehydration products i.e., dimethylether and water, and the reaction is of the first order with respect to each component.

A theoretical rate equation has been derived which can explain quantitatively the effects of operation variables such as the carbon monoxide pressure and the charge ratio of methanol, water or phosphoric acid; the rate constant is $7.5 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ at 370°C and the activation energy is 27 kcal/mole.

Owing to the occurrence of side reaction producing tarry matters above 390°C , the optimum reaction temperature is confined to 370°C .

The activity of the catalyst increased gradually for the first 2 hours at 370°C , and remained constant thereafter. Furthermore, no change was observed in the activity of the regenerated catalyst, thus, the catalyst appears to have a fairly long life.

緒 言

メタノールと一酸化炭素との反応による酢酸合成に関しては数種の方法が提案されているが、そのうちリン酸を触媒とする方法に関する学術的な報告としては A.D. Singh and N.W. Krase¹⁾ および D.V.N. Hardy²⁾ の2報のみである。このほか10数種の特許³⁾ があるがこれらは収率等の記載のないものが多く前2報も速度論的な取り扱いをしていない。そこでわれわれはこの反応の速度論的研究を行ない、温度、圧力、原料充テン量等の反応速度におよぼす影響を表わす速度式を得、これより速度定数、活性化エネルギー等を知ることができたので以下報告する。

I. 予 備 実 験

本反応の解析に際して必要なメタノールのリン酸中への溶解度、メタノールの脱水平衡およびリン酸水溶液の蒸気圧の測定を行なった。

(1) リン酸水溶液の蒸気圧

銀の内張りをした内容積 57 cc のオートクレープにリン酸水溶液を内容積の約 2/3 充テンして電気炉で昇温し、所定温度で約 1 hr 保ち蒸気圧を測定した。H₂O(mol)/H₃PO₄(mol) ≡ φ が

1, 2, 3, 4 なるおのおのについて log P (単位 atm) と 1/T との関係を示す。また 330°C, 350°C, 370°C の各温度における φ と蒸気圧との関係を第2図に示す。ここで第1図中に Handlos⁴⁾ による 300°C の測定結果を示したが、われわれの測定結果とかなり一致している。第2図から混合モル比 φ に対する蒸気圧の等温線はこの範囲では直線であるとみなしてよく、

第1図 リン酸水溶液の蒸気圧

* 昭和35年5月26日受理

** 京都大学 化学研究所 Institute for Chemical Research, Kyoto University

第2図 リン酸水溶液の蒸気圧

第3図 測定装置の概略図

I-1 式のように近似的に表わされる。

$$P_{H_2O} = A \cdot \phi \quad \text{--- (I-1)}$$

ただし A は定数で 370°C で 30, 350°C で 24, 320°C で 19 である。

なお 280°C で蒸気圧中にリン酸がほとんど認められないという Fontana⁵⁾ の強リン酸の蒸気圧測定の結果から 300°C~370°C でもリン酸の蒸気圧は水のそれに比して無視しようと考へてさしつかえないであろう。

(2) メタノールおよびエーテルのリン酸中への溶解度

第3図の示すような構造をもつ測定管本体 (内容 88 cc) に 85 wt% リン酸とメタノールとを充てんし、空気を水素で常圧置換した後昇温し、所定温度に達したとき完全に平衡に達するように約 10 min 振とうした後、液相部分を 2~3 cc ずつ採取し分析試料とした。液相を抜き終ってから気相部分を抜き

第4図 メタノールのリン酸中への溶解度

第5図 エーテルのリン酸中への溶解度

出し蛇管付トラップにメタノールおよび水 (ジメチルエーテルの一部がこれに溶解) を捕集し、さらにこの凝縮液に捕えられないジメチルエーテルを濃硫酸に吸収せしめた。メタノール、エーテルの分析法は第II部の合成実験のところで述べる方法によった。測定結果は第1表、第4図、第5図に示すとおりで、溶解度の表示に必要なメタノールおよびエーテルの分圧 (単位は atm) は I-2 式により計算した。

$$P \cdot V = n Z R T \quad \text{--- (I-2)}$$

Z はメタノールガスあるいはエーテルガスの圧縮係数を示すがこの実測値はないので一般状態法により求めた⁶⁾。これによると本実験の測定範囲内ではメタノールガスの圧縮係数は 0.95, エーテルガスのそれは 0.92 である。またオートクレーブの測定温度における気相空間容積は、充てんリン酸体積がオートクレーブの全内容積の約 15% 程度で熱膨張および蒸発による体積変化の気相空間容積に及ぼす影響は小さいから室温での液相体積を用いて計算した。このようにして求めた分圧の和は実測全圧とかなりよく一致している。

第4図のメタノールの気-液平衡は実験式 I-3 で表わされる。

$$\frac{P_m}{(N_{ml}/N_p)} = 2.9 P_m + 106 \quad (370^\circ\text{C}, 350^\circ\text{C}) \quad \text{--- (I-3)}$$

ここで P_m は気相中メタノールの分圧 (atm), N_p はリン酸のモル数, N_{ml} は溶解メタノールのモル数である。

第5図からエーテルの気-液平衡はヘンリーの法則に従うとしてよく I-4 で表わされる。

$$\frac{N_{et}}{N_p} = 0.001 P_e \quad (370^\circ\text{C}, 350^\circ\text{C}) \quad \text{--- (I-4)}$$

ただし N_{et} は溶解エーテルのモル数, P_e は気相中のエーテル

第1表 メタノール、エーテルのリン酸中への溶解度測定結果

項目	測定温度	370°C				350°C			
充テン MeOH(mol)	0.0992	0.178	0.248	0.248	0.344	0.495	0.099	0.247	
85 wt% H ₃ PO ₄ (g)	19.8	19.7	19.8	19.8	19.7	19.8	19.8	19.7	
H ₃ PO ₄ (mol)	0.172	0.171	0.172	0.172	0.171	0.172	0.172	0.171	
溶解 MeOH *	0.0537	0.108	0.149	0.146	0.160	0.177	0.048	0.136	
溶解 Ether **	0.0216	0.0321	0.0559	0.0538	0.0642	0.119	—	0.053	
気相 MeOH(mol)	0.0102	0.0238	0.0393	0.0367	0.046	0.060	0.0012	0.0338	
気相 Ether(mol)	—	0.0517	0.0783	0.0786	0.118	0.153	—	0.0816	
物質収支 (mol%)	—	88.0	96.4	95.5	96.5	97.8	—	97	
全圧 atm { 実 測	50	95	130	135	165	210	45	110	
計 算	—	98.5	138.8	137.0	179.5	225.7	—	112.9	
P _{H₂O} (atm)	—	47.8	58.3	58.0	62.8	79.5	—	37.9	
P _{Ether} (atm)	—	34.4	53.5	53.8	85.1	105	—	52.5	
P _{MeOH} (atm)	7	16.3	27.0	25.2	31.6	41.2	8.4	22.5	
脱水平衡定数 K _p	—	2.49	2.07	2.21	2.31	2.58	—	2.12	

* 溶解 MeOH : N 溶解 MeOH(mol)/N_{H₃PO₄}(mol)** 溶解 Ether : N 溶解 Ether(mol)/N_{H₃PO₄}(mol)

の分圧 (atm) である。第4図、第5図からメタノールあるいはエーテルの溶解度は 370°C および 350°C においてそれぞれほとんど差がないことがわかる。

(3) メタノールの脱水平衡定数

メタノールは酸性触媒の存在では第6図に示すような速度で脱水反応をし 2 min 程度で平衡に達し、反応式 I-5 の平衡定数 K_p (I-6) は第1表の分圧より 370°C で 2.3, 350°C で 2.1 (平均値) である。

第6図 メタノール脱水反応の速度

$$K_p = \frac{P_{\text{Ether}}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{P_{\text{MeOH}}} \quad \cdots (\text{I-6})$$

II. 合成実験

(1) 実験方法

実験操作

銀の内張りをした内容 130 cc のオートクレープにリン酸と一酸化炭素を充テンし振とう台上の電気炉に装備して昇温し、所定の反応温度に達してから所定量のメタノールをプランジャーポンプで圧入した。その後振とうを開始し所定の反応時間に至りただちに電気炉より取り出し扇風機で強制空冷した。昇温時間は 1 hr 30 min であり、室温までの降温時間は約 40 min である。なおメタノールを充テンし振とうを開始するまでの操作時間および降温時間中に生ずる酢酸量は空実験の結果、たかだか 1 mol% 程度で無視できる。

原料

- (i) 一酸化炭素：熱濃硫酸によりギ酸を分解し発生させ炭酸ガスはアルカリ洗浄液で除去した。純度 99%。

- (ii) メタノール：純度 99.9% (分析による)

- (iii) リン酸：85 wt% リン酸 (一級品) を適宜水と混合した。

分析方法

- (i) 全遊離酸 (ほとんどが酢酸)：水蒸気蒸留留出液のアルカリ滴定による。

- (ii) 酢酸メチル：(i) の滴定後の液に一定過剰の NaOH を加えて加熱し、加水分解させてアルカリの消費量から求めた。

- (iii) ギ酸：甘コウ法に従った。試料液を水蒸気蒸留し留出液に過剰のアルカリを加えて加熱濃縮し、これを中和して HgCl₂ と飽和酢酸ソーダ液とを加えて Hg₂Cl₂ を生ぜしめこれを重量法で定量した。(i), (ii) で得た全酸量からこのギ酸量を減じて全酢酸量とした。

- (iv) メタノール：試料液に過剰のアルカリを加えて一定量の 2 N-CrO₃(H₂SO₄ を含む) 中に留出させて後加温し、酸化を完全にしてから残存 CrO₃ 量を Na₂S₂O₃ で滴定して消費 Cr-O₃ 量を求めメタノールの量を定めた。

- (v) ジメチルエーテル：気相中のエーテルは粒状のアルカリを詰めた管を通して水とメタノール蒸気を除き、メタノールドライアイス冷媒中につけたトラップに凝縮させて捕集し、さらにこれを気化させて濃硫酸に吸収させその重量増加より定めた。液中の溶解エーテルは試料液に過剰のアルカリを加えて軽く水流ポンプで引いて液中に空気を通しながら加熱し、逆流冷却器を通して出てくるエーテルを前と同様にして捕集定量した

(2) 実験結果

温度の影響：初全圧約 700 atm における反応温度の影響についての結果を第2表および第7図に示す。

第7図 反応温度の影響

初全圧 700 atm, MeOH 0.25 mol, 85 wt% H₃PO₄ 0.25 mol

表中初全圧というのは反応温度においてメタノールを充テンした際の一酸化炭素、水およびメタノールの蒸気およびエーテルの混合ガスの示す実際のゲージ圧のことであり、反応温度におけるメタノールの充テン前のゲージ圧から予備実験で得たリン酸水の蒸気圧を減じたものを一酸化炭素の初圧とした。これらの図および表から注目すべきことは、本反応に関し温度が微

第2表 温度の影響

反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	反応温度における			充 テ ン			結 果					
		初全圧 (atm)	終 圧 (atm)	CO 初圧 (atm)	MeOH (mol)	H ₂ O (mol)	H ₃ PO ₄ (mol)	全 AcOH (mol%)	AcOMe (mol%)	MeOH (mol%)	HCOOH (mol%)	Me ₂ O (mol%)	物質収支 (mol%)
310	5 ^{10/60}	680	700	590	0.230	0.472	0.249	30.2	4.2	—	—	—	—
330	5 ^{25/60}	690	650	570	0.248	0.494	0.243	28.0	2.3	37.0	1.7	31.4	100.3
350	5 ^{30/60}	690	640	550	0.242	0.496	0.259	33.8	0.5	22.6	4.0	—	—
370	30 ^{1/60}	670	660	510	0.248	0.492	0.254	17.2	0.0	30.9	1.5	53.0	101.1
370	2	720	670	560	0.248	0.492	0.254	43.2	4.5	31.6	1.7	29.1	103.9
370	5 ^{30/60}	700	600	530	0.242	0.490	0.250	72.1	2.1	12.2	1.4	—	—
380	4 ^{15/60}	700	640	510	0.251	0.499	0.253	59.0	3.4	21.1	—	—	—
390	5 ^{20/60}	680	590	520	0.246	0.493	0.252	29.4	1.8	23.6	—	—	—
370	30 ^{1/60}	720	680	590	0.243	0.248	0.258	17.5	1.1	25.8	1.5	—	—
370	1	690	630	560	0.247	0.248	0.258	30.5	0.8	27.1	1.6	—	—
390	1	720	580	580	0.240	0.244	0.254	59.5	0.0	10.6	1.9	14.3	84.4
390	1 ^{30/60}	710	590	580	0.242	0.248	0.258	73.3	8.6	7.0	2.0	10.1	90.4
390	2 ^{35/60}	720	590	590	0.242	0.248	0.258	63.8	3.9	3.9	1.8	3.8	71.5

くる。この場合生成液中に油状物質の生成が顕著になってくるが、酢酸のみを 390°C で放置した空実験の結果第3表によっても複雑な分解がかなり著しく起ることがわかる。

圧力の影響: 一酸化炭素の圧力の影響について 370°C で初全圧 960 atm, 700 atm, 500 atm の各場合の時間的経過を第8図に示す。500 atm と 960 atm の場合の各時間の収率は 3 hr までについては後者は前者の約 2 倍である。

第8図 圧力の影響

反応温度 370°C, MeOH 0.25 mol (110 atm)
85 wt% H₃PO₄ 0.25 mol (蒸気圧 30 atm)

第10図 添加水の影響

反応温度 370°C, 反応時間 30 min,
CO 圧 580 atm, MeOH 0.25 mol

第3表 CH₃COOH の分解
CO 常圧置換

充テン CH ₃ COOH	反応温度	反応時間	反応温度 における 圧増加	残 留 CH ₃ COOH	CH ₃ OH	油状物質および炭素様スラッジ
0.333 mol	390~ 410°C	4 hr	20 atm	37 mol%	1.6 mol%	多量

ガス分析

成 分	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
vol%	49.5	19.3	0.7	30.9

触媒およびメタノール充テン量の影響: 370°C で触媒およびメタノール充テン量の各一酸化炭素圧 (480~660 atm) における影響を検討するために行なった実験の結果を第9図 (i), (ii), (iii) に示す。

添加水の影響: リン酸量を一定とし、これに対して水を 1~4 倍量添加して、370°C, 一酸化炭素圧 580 atm, 充テンメタノール 0.25 mol, 反応時間 30 min の反応条件で実験を行なった結果を第10図に示す。これによれば添加水によるリン酸の濃度低下の速度に及ぼす影響はほとんど認められない。

(3) 考 察

初 速 度 式

回分式反応法をとっているから反応時間の経過とともに原料濃度, 組成等に変化が起り時間を変数として含む速度式では解析が複雑となるので, 初速度に及ぼす条件の影響を調べることとする。この初速度式の求め方は以下のごとくである。

予備実験で述べたように気相中にリン酸はほとんど存在しないからこの反応は液相で行なわれると考えられ, メタノールは II-1 式の示すようにエーテル, 水と化学平衡に, またそれらはそれぞれ溶解平衡にあり, このうち溶解メタノールが II-2 式

第9図 メタノールおよび触媒充テン量の影響

反応温度 370°C

妙な影響を及ぼすことで, 370°C 以下では物質収支は実験精度内で 100 mol% であるが, 390°C 以上ではこれがぐずれてくる上 1 hr・30 min のとき最高収率を示し以後はかえって減少して

の示すように溶解—酸化炭素と反応するものとする。

ここで II-3 式による酢酸メチルの生成が考えられるが、BF₃ 触媒による場合、酢酸メチルの生成速度は酢酸のその 1/40 であることがわれわれの研究室ですでに報告⁷⁾されており、リン酸触媒の場合もメチルカチオン生成による同じ反応機構と考えられるからこれを無視する。また予備実験で述べたようにメタノールの脱水平衡はメタノールを充テンするとただちに完成するとみてよい。そこで初速度は次のように表わされると仮定する。

$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{t=0} = kf_{co} \left[\frac{N_{ml}}{V_f} \right] \quad \text{あるいは} \quad \left(\frac{dy}{dt} \right)_{t=0} = kf_{co} \left(\frac{N_{ml}}{N_{mo}} \right) \cdots \cdots (\text{II-4})$$

ただし $[A] = N_{mo}/V_f$, $y = N_a/N_{mo}$, N_{mo} = 充テンメタノール (mol), N_a = 酢酸 (mol), V_f = 液相容積 (l), N_{ml} = 溶解メタノール (mol), f_{co} = 一酸化炭素のフュガシティー (atm)

以下に N_{ml}/N_{mo} を求める計算の概略を示す。予備実験の結果から気-液平衡関係は次のようになる。

i) エーテルに関して,

$$\frac{N_{el}}{N_p} = \alpha P_e \quad (\text{I-4}), \quad \text{より} \quad N_{el} = \alpha N_p \left(\frac{Z_e RT}{V_f} \right) N_{eg} \quad (\text{II-5})$$

ただし N_{el} = 溶解エーテル (mol), N_p = リン酸 (mol), α = ヘンリー定数, P_e = 気相エーテル分圧 (atm), N_{eg} = 気相のエーテル (mol), V_f = 自由空間 (l), Z_e = エーテルガスの圧縮係数。

ii) 水に関して

I-1 式の右辺の φ の内水の全モル数は充テン時のリン酸水中の含水量とメタノールの脱水反応で生じた水との和である。したがって次のようになる。

$$\begin{aligned} P_w &= A \left\{ \frac{N_{wo} + (N_{el} + N_{eg})}{N_p} \right\} \\ &= A \left\{ \frac{N_{wo}}{N_p} + \left(\frac{\alpha Z_e RT}{V_f} + \frac{1}{N_p} \right) N_{eg} \right\} \cdots \cdots (\text{II-6}) \end{aligned}$$

ただし P_w = 蒸気圧 (atm), N_{wo} = 充テンリン酸中の含水量 (mol), A = I-1 式の定数。

iii) メタノールに関して,

$$\begin{aligned} \frac{P_m}{(N_{ml}/N_p)} &= aP_m + b, \quad \text{I-3 式より} \\ N_{mg} &= a_0 N_{mg} N_{ml} + b_0 N_{ml} \cdots \cdots (\text{II-7}) \end{aligned}$$

ただし a, b = 溶解に関する定数, $a_0 = a/N_p$, $b_0 = bV_f/(Z_m RTN_p)$, N_{ml} = 溶解メタノール (mol), N_{mg} = 気相中メタノール (mol), P_m = 気相のメタノール分圧 (atm), Z_m = メタノールガスの圧縮係数。

脱水反応の平衡 I-6 式と II-5 式, II-6 式から

$$K_p = Z_{(V_f)} \frac{N_{eg}^{1/2} (A_1 + A_2 N_{eg})^{1/2}}{N_{mg}} \cdots \cdots (\text{II-8})$$

ただし

$$Z_{(V_f)} = \frac{\sqrt{Z_e}}{Z_m} \sqrt{\frac{V_f}{RT}}, \quad A_1 = \frac{N_{wo}}{N_p}, \quad A_2 = A \left(\frac{\alpha Z_e RT}{V_f} + \frac{1}{N_p} \right)$$

これより

$$N_{eg} = -R \pm \sqrt{R^2 + KN_{mg}^2} \cdots \cdots (\text{II-9})$$

ただし $R = A_1/2A_2$, $K = K_p^2/A_2Z_e^2(V_f)$

物質収支については $t=0$ では $N_{mo} = N_{ml} + N_{mg} + 2(N_{eg} + N_{el})$ であり, これに II-5 式を代入すれば

$$N_{mo} = N_{ml} + N_{mg} + GN_{eg} \cdots \cdots (\text{II-10})$$

ただし $G = 2 \left(\frac{\alpha Z_e RT N_p}{V_f} + 1 \right)$

II-9 式と II-10 式から N_{mg} は,

$$\begin{aligned} N_{mg} &= \frac{1}{G^2 K - 1} \{ - (N_{mo} + RG - N_{ml}) \\ &\quad \pm \sqrt{(N_{mo} + RG - N_{ml})^2 - (G^2 K - 1) \times} \\ &\quad [R^2 G^2 - (N_{mo} + RG - N_{ml})^2] \} \cdots \cdots (\text{II-11}) \end{aligned}$$

となるが根号部分を次のように近似する。まずこれを整理すると,

$$\begin{aligned} \text{根号部分} &= G \sqrt{K N_{mo}} \left\{ 1 + \left(\frac{N_{ml}}{N_{mo}} \right)^2 + 2 \frac{RG}{N_{mo}} - 2 \frac{N_{ml}}{N_{mo}} \right. \\ &\quad \left. - 2 \frac{RG}{N_{mo}} \cdot \frac{N_{ml}}{N_{mo}} + \frac{R^2}{KN_{mo}^2} \right\}^{1/2} \\ &= G \sqrt{K N_{mo}} \sqrt{1 + 2 \frac{RG}{N_{mo}} + \frac{R^2}{KN_{mo}^2}} \\ &\quad \left\{ 1 + \frac{\left(\frac{N_{ml}}{N_{mo}} \right)^2 - 2 \left(1 + \frac{RG}{N_{mo}} \right) \frac{N_{ml}}{N_{mo}}}{1 + 2 \frac{RG}{N_{mo}} + \frac{R^2}{KN_{mo}^2}} \right\}^{1/2} \cdots \cdots (\text{II-12}) \end{aligned}$$

予備実験の結果から本実験の範囲では $0.1 \leq (N_{ml}/N_{mo}) \leq 0.25$ とみなしてよく, これと第4表の各与えられた条件に対応する R, G, K の値を参照してカッコの第二項を考える。まず分子については $2[1 + (RG/N_{mo})](N_{ml}/N_{mo})$ は $2(N_{ml}/N_{mo})$ より小さくはなく, したがって $0.2 \leq 2[1 + (RG/N_{mo})](N_{ml}/N_{mo})$ であり, $(N_{ml}/N_{mo})^2$ の分子への寄与は最大 30% 程度であるのでこれを省略する。その結果第二項は $\{2[1 + (RG/N_{mo})](N_{ml}/N_{mo})\} / \{1 + 2(RG/N_{mo}) + R^2/KN_{mo}^2\} \leq 1/5$ となるので $\{1 + (\text{第二項})\}^{1/2}$ を展開し一次の項までとり整理すると,

$$\text{根号部分} \approx G \sqrt{K H} \left\{ N_{mo} - \frac{P}{H^2} N_{ml} \right\} \cdots \cdots (\text{II-13})$$

$$\text{ただし } H = \sqrt{1 + \frac{2RG}{N_{mo}} + \frac{R^2}{KN_{mo}^2}}, \quad P = 1 + \frac{RG}{N_{mo}}$$

したがって II-11 式は

$$N_{mg} = f_0 N_{mo} + f_1 N_{ml} - f_2 \cdots \cdots (\text{II-14})$$

$$\text{ただし } f_0 = \frac{GH\sqrt{K}-1}{G^2K-1}, \quad f_1 = \frac{1-G\sqrt{K}P/H}{G^2K-1}, \quad f_2 = \frac{RG}{G^2K-1}$$

II-7 式に II-14 式を代入すれば, N_{ml} は,

$$\begin{aligned} N_{ml} &= (1/2 a_0 f_1) \{ - (a_0 f_0 N_{mo} + b_0 - a_0 f_2 - f_1) \\ &\quad + \sqrt{(a_0 f_0 N_{mo} + b_0 - a_0 f_2 - f_1)^2 - 4 a_0 f_1 (f_2 - f_0 N_{mo})} \} \cdots \cdots (\text{II-15}) \end{aligned}$$

したがって初速度の近似式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{dy}{dt} \right)_{t=0} &= kf_{co} \left[\frac{1}{2 a_0 f_1 N_{mo}} \{ - (a_0 f_0 N_{mo} + b_0 - a_0 f_2 - f_1) \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{(a_0 f_0 N_{mo} + b_0 - a_0 f_2 - f_1)^2 - 4 a_0 f_1 (f_2 - f_0 N_{mo})} \} \right] \cdots \cdots (\text{II-16}) \end{aligned}$$

第4表 速度式に含まれる各項の計算値

与えられた条件			与えられた条件のうち N_{mo} に依存しない項							N_{mo} に依存する項			
$\frac{N_{wo}}{N_p}$	N_p (mol)	N_{mo} (mol)	G	$R \times 10^{-1}$	$K \times 10$	$f_2 \times 10^{-3}$	$a_0 \times 10$	b_0	H	P	$f_0 \times 10^{-1}$	$-f_1 \times 10^{-1}$	
0.96	0.125	0.125	2.11	0.569	1.40	0.196	2.32	1.95	1.71	1.95	2.04	1.30	
		0.25	"	"	"	"	"	"	1.40	1.48	1.64	1.19	
		0.50	"	"	"	"	"	"	1.22	1.24	1.40	1.14	
	0.25	0.15	2.24	1.01	1.86	2.46	1.16	0.90	2.00	2.51	1.99	1.20	
		0.25	"	"	"	"	"	"	1.67	1.90	1.65	1.08	
		0.50	"	"	"	"	"	"	1.38	1.45	1.42	1.00	
	0.375	0.125	2.38	1.51	2.87	2.23	0.773	0.561	2.61	3.87	2.00	0.241	
		0.25	"	"	"	"	"	"	1.97	2.44	1.50	0.913	
		0.526	"	"	"	"	"	"	1.56	1.72	1.17	0.442	
2	0.25	0.25	0.24	2.23	1.86	4.45	1.16	0.90	2.22	3.00	2.24	1.31	
4	0.25	0.25	2.24	4.47	1.86	11.0	1.16	0.90	3.03	5.00	3.08	1.63

第11図 初速度におよぼす圧力の影響

370°C におけるメタノールの平衡定数 $K_p=2.3$, メタノールの溶解平衡に関する定数 $a=2.9$, $b=106(\text{atm})$, エーテルのそれに関する定数 $\alpha=0.001(\text{atm}^{-1})$, および水に関する定数 $A=30$ を用いて速度式 II-16 式中に含まれている定数項を計算すると第4表に示すごとくなる。

II-16 式による検討

初速度の求め方: 初速度は実測の時間-収率曲線を $y=at^2+bt$ なる関数で表現してこれの $t=0$ の微係数をもって求めた。第7, 8, 9図の各図から得た定数 a, b および初速度を第5表に掲げる。

圧力の影響: 第11図のように初速度は一酸化炭素のフガ

第5表 定数 a, b および初速度の値

項目	反応条件	$-a \times 10^{-5}$	$b \times 10^{-3}$	$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} \times 10^{-3}$	適用範囲
圧力の影響 第8図	初全圧 960 atm	5.11	10.8	10.8	70 min まで
	" 700	3.40	7.04	7.04	"
	" 500	2.75	4.78	4.78	"
温度の影響 第7図	温度 390°C	11.1	16.8	16.8	70 min まで
	" 370	3.4	7.04	7.04	"
	" 350	2.28	3.58	3.58	"
	" 330	0	1.20	1.20	"
充テン量の影響 第9図	$N_p = N_{mo} \begin{cases} 0.125 \\ 0.25 \\ 0.50 \end{cases}$	1.0	6.5	6.5	60 min まで
		0.1	4.1	4.1	"
		0	2.0	2.0	50 min まで
	$N_p = N_{mo} \begin{cases} 0.15 \\ 0.25 \\ 0.50 \end{cases}$	3.9	9.0	9.0	60 min まで
		3.4	7.04	7.04	"
		2.6	4.2	4.2	"
	$N_p = N_{mo} \begin{cases} 0.125 \\ 0.25 \\ 0.526 \end{cases}$	15.0	15.0	15.0	50 min まで
		2.5	8.5	8.5	"
		0	4.0	4.0	"

第6表 メタノールおよびリン酸の充テン量の影響に対する検討

P_{co} (atm)	f_{co} (atm)	充テン H_3PO_4 (mol)	充テン MeOH N_{mo} (mol)	計算値 溶解 MeOH N_{ml} (mol)	計算値 $\frac{N_{ml}}{N_{mo}}$	$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0}$ $f_{co} \times 10^{-3}$	$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0}$ $f_{co} \times 10^{-4}$	計算値 k ($\text{atm}^{-1}\text{min}^{-1}$) $\times 10^{-5}$
682	1,000	0.125	0.125	0.010	0.08	6.5	6.5	8.1
596	840		0.25	0.014	0.06	4.0	4.8	7.9
500	660		0.50	0.019	0.04	2.0	3.0	7.5
660	960	0.25	0.15	0.021	0.14	9.0	9.4	6.7
580	800		0.25	0.027	0.11	7.0	8.8	8.0
515	670		0.50	0.038	0.08	4.2	6.3	7.9
606	860	0.375	0.125	0.030	0.24	15.0	17.4	7.2
600	840		0.25	0.039	0.15	8.5	10.1	6.7
476	610		0.526	0.046	0.09	4.0	6.4	7.1

$$k_{av} = 7.5 \times 10^{-5}$$

う。 k の平均値として $7.5 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (370°C) を得る。

添加水の影響: 計算結果は第7表に示すとおりで、この範囲の添加水の影響は認められないという実験結果と一致している。 N_{ml}/N_{mo} がほとんど一定でしかも実測による速度も変わらないという事実は、リン酸の触媒能は濃度の低下によって影響されないことを示し、また添加水による蒸気圧の増加のメタノールの平衡割合に及ぼす影響がほとんどないのは $K_p=2.3$ というかなり大きい平衡定数のためにその変化が小さいからと解しうる。

第7表 添加水の影響に対する検討

$N_{H_2O}(\text{mol})$ $N_{H_3PO_4}(\text{mol})$	P_{co} (atm)	充テン MeOH N_{mo} (mol)	計算値 $\frac{N_{ml}}{N_{mo}}$	$k = 7.5 \times 10^{-5} (\text{atm min})^{-1}$ を 用いて $\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0}$ を計算
1	580	0.25	0.11	7.0×10^{-3}
2	580	0.25	0.128	7.7×10^{-3}
4	580	0.25	0.136	8.1×10^{-3}

$$* P_{co} 580 \text{ atm} = f_{co} 800 \text{ atm}$$

温度の影響: 予備実験の結果からメタノールの脱水平衡定数 K_p は 310°C で 2.1⁹⁾, 350°C で 2.1, 370°C で 2.3 であり、メタノールおよびエーテルの溶解度は 350°C と 370°C とではあまり差がないことがわかっているため、330°C~390°C の範囲では $K_p=2.3$, メタノールの溶解平衡定数 $a=2.9$, $b=106(\text{atm})$, エーテルの溶解平衡定数 $\alpha=0.001(\text{atm}^{-1})$ として計算してさしつかえないであろう。このように考えて速度定数を算出しこの結果を第8表に、アレニウスプロットを第12図に示す。これより活性化エネルギーとして 27 kcal/mol

第12図 速度定数の温度変化

を得る。

第8表 温度の影響

充テン MeOH 0.25 mol, 85 wt% H_3PO_4 0.25 mol

温度 $^{\circ}C$	P_{CO} (atm)	f_{CO} (atm)	$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0}$ $\times 10^{-3}$	計 算 値	
				N_{ml}/N_{mo}	k $atm^{-1}min^{-1}$
330	550	740	1.20	0.092	1.76×10^{-5}
350	580	800	3.58	0.100	4.47×10^{-5}
370	580	800	—	—	7.5×10^{-5}
390	590	840	16.8	0.116	17.2×10^{-5}

* 第6表の結果

III 触媒の種類および触媒の耐久性の検討

(1) 実験法

実験操作およびリン酸以外の分析法は [II] のところで述べたとおりであるので、ここではリン酸の分析法のみを述べる。

リン酸の分析法⁹⁾

i) オルソリン酸：試料を N/10-NaOH で中和し過剰のマグネシア混液および 2.5% NH_4OH 水を加えて沈殿を完了させ、さらに 20% NH_4OH 水を加えて 2 hr 放置してから沈殿をろ過し、ろ液中に EBT 指示薬により Mg^{2+} の認められな

第13図 触媒活性および寿命の検討

くなるまで洗浄する。しかる後沈殿を N/10-HCl に溶解させて EDTA 標準溶液の過剰量を加え、希アンモニア水でアルカリ性としさらに緩衝液 (pH=10) を加え、EBT 指示薬により硫酸亜鉛標準溶液で EDTA の過剰量を逆滴定して定めた。

ii) ピロリン酸：試料液に酢酸亜鉛試薬を加え NH_4OH または CH_3COOH を加えて pH=4 に調整して得た沈殿をろ過し、沈殿に緩衝液 (pH=10) を加えて水でうすめ EBT 指示薬を加えて EDTA 標準溶液で滴定して P_2O_5 量を定めた。

(2) 実験結果

触媒の耐久性：370 $^{\circ}C$ で1~5 hr の種々の時間、85 wt% リン酸をオートクレーブ内で約 600 atm の一酸化炭素の存在下で加熱放置した後、メタノールを充テンして反応を行ない、反応時間 30 min の収率をもって比較検討した。この結果を第9表の実験番号 APA-0~11 および第13図に示す。

すなわち加熱放置時間 2 hr までは収率が徐々に増加し、2 hr で放置時間 0 の場合の約60% 増しそれ以後は変化しない。またオルソリン酸の変性で生ずるピロリン酸の量は充テンオルソリン酸の約 10% 当量の一定値を示している。ただしオートクレーブを徐冷して得た試料についての分析であるから、あるいは一部がオルソに戻っているかも知れず、反応状況下でのピロリン酸の割合がどうであるか明確でない。また加熱時間に応じてわずかではあるが圧力の増加が見られたが、これはピロリン酸

第9表 触媒耐久性の検討

実験番号	APA-0	APA-2	APA-10	APA-4	APA-5	APA-11	S	APR-7	APR-8	APR-9
実験条件	反応温度 $^{\circ}C$	370	370	370	370	370	370	370	370	370
	反応時間 hr	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2	0.5	0.5
	放置時間 hr	0	1	2	3	5	*2.3	0	3	0
	反応温度でのCO初圧 atm	610	610	610	630	620	610	700	620	670
	放置時間中の圧力増加 atm	—	15	15	50	40	35	—	30	—
	反応時間中の圧力低下 atm	40	50	60	70	75	70	—	—	75
	充テン MeOH mol	0.243	0.278	0.246	0.241	0.239	0.240	0.125	0.448	0.239
結果	充テン H_3PO_4 mol	0.252	0.252	0.253	0.252	0.252	0.253	0.125	0.522	*0.286
	全 CH_3COOH mol%	18.5	17.5	29.5	30.3	28.4	28.9	18.2	—	**30.4
	CH_3OH mol%	32.5	29.8	27.1	22.7	22.9	27.2	—	—	**35.4
	$H_4P_2O_7$, Eq- H_3PO_4 mol	0.019	0.021	0.016	0.021	0.026	0.019	—	—	22.9
	H_3PO_4 mol	0.226	0.247	0.246	0.232	0.231	0.237	—	—	*0.140
備考	生成物の色	—	淡カッ色	淡緑カッ色	淡黄緑色	緑色	淡黄緑色	—	暗緑色	黒カッ色
							放置時間中 2 hr 振とう			APR-7 のリン酸をそのまゝ用いる。 **再生リン酸中の残留酸を差し引く。

第10表 触媒の種類を検討

実験 番号	反応条件			充テン量					備考
	温度 °C	時間 hr	最高圧 atm	触媒	MeOH (mol)	H ₂ O (mol)	AcOH (mol%)	残留 MeOH (mol%)	
No. 9	335	5.7	800	act. C. (40 g) + H ₃ PO ₄ (0.27 M)	0.344	0.372	22.6	29.3	触媒は気相におく。 粒状活性炭に 85 wt% H ₃ PO ₄ をしませる。
No. 12	350	4	905	酸性白土 (46 g) + H ₃ PO ₄ (0.225 M)	0.281	0.278	6.3	6.7	触媒は気相におく。 酸性白土と 85 wt% H ₃ PO ₄ とを練り成型。
AP-2	370	1	690	—	* リン酸 メチル	0.244	53.5	27.2	* リン酸(メチル mono- 55 wt%, di- 45 wt%), 20.2 g 反応生成液: 黒カッ色粘チョウ。
AXC	370	1	685	act. C. (23 g) + H ₃ PO ₄ (0.525 M)	0.312	0.504	22.7	27.8	粉状活性炭と 85 wt% H ₃ PO ₄ をノリ状に練る。
AXP	370	1	665	ピロリン酸 (0.247M)	0.25	0.25	47.3	21.8	リン酸種の検討。
AXM	370	1	730	メタリン酸 (0.268 M)	0.25	0.25	2.1	13.5	同上の検討。
AXA	370	1	770	100% H ₃ PO ₄ (0.186 M)	0.186	0	47.5	0.9	水の無い例。
AX-10	370	1	705	H ₃ PO ₄ (0.26 M) + BaCl ₂ (1 g)	0.25	0.278	19.5	—	塩類効果の検討。
AX-11	370	1	680	強リン酸 (30 g)	0.25	0	9.4	—	85 wt% H ₃ PO ₄ を 280°C で加熱濃縮して調製。 反応生成物: 油状物質多く黒カッ色。
No. 8	270	4.5	700	H ₃ PO ₄ ·BF ₃ (0.299 M)	0.306	0.30	89.6	2.3	85 wt% H ₃ PO ₄ を 100°C に加熱し BF ₃ を吹き込んで 調製。
No. 5	335	5	960	act. C. + H ₂ P ₂ O ₇ (0.18 M)	0.209	0.20	60	—	触媒は気相。 粒状活性炭に H ₂ P ₂ O ₇ をしませる。
NX-1	370	1	780	備考	0.24	—	39.8	—	85 wt% H ₃ PO ₄ (50 g) + Ni ₃ (PO ₄) ₂ (0.5 g) の割合で調 製したものを 30 g 使用。
MX-1	370	2	750	備考	0.247	—	44.8	18.2	塩類効果の検討。 85 wt% H ₃ PO ₄ (30 g) + 22.7% KCl soln. 4 cc

への脱水移行を示すものと推定される。表中 APR-8 は一度反応に使用したリン酸 (APR-7) 中から水、酢酸およびメタノールを減圧蒸留して除去したものを再使用した場合の結果であり、APR-9 はそのリン酸に水を加えて、もとの 85 wt% リン酸として再使用した場合の結果である。実験番号 S は放置時間 0 の場合の APR-9 と比較すべきデータである。APR-8 の条件は APR-4 に対応し収率は全く同じである。また APR-9 と S との比較の結果は APR-0 と APR-4 との比較において得た結果と同一である。以上のことから加熱時間 2 hr までは活性があがりそれ以後の活性は時間に無関係に不変であり、また一度使用したのも未使用のものと同様の活性があるといえる。

触媒の種類を検討: 結果を第 10 表に示す。

現在のところ有効適切な助触媒はないようである。AXP の示すようにピロリン酸はオルソリン酸より触媒能が高いがリンの重量あたりにすれば有利ではない。また AXM の示すようにメタリン酸は触媒能はない。

総括

メタノールおよび一酸化炭素を原料とするリン酸触媒による酢酸の高圧合成に関する速度論的研究を行ない次の諸点を明らかにした。

1) 本反応はメタノールの一部が脱水しジメチルエーテルと気相で平衡にあり、これと溶解平衡にあるリン酸中のメタノールが溶解した一酸化炭素と反応することによって進行するものであり、その速度はこれらのおのおの液中濃度の一次に比例する。

得られた速度式は一酸化炭素圧、メタノール、リン酸および水の充テン率等の条件の反応速度におよぼす影響を定量的に説

明しうる。370°C における速度定数は $7.5 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ であり、活性化エネルギーは 27 kcal/mol である。

2) 反応温度が 390°C 以上になると油状物質生成の副反応が起るので、この反応の最適温度は 370°C である。

3) リン酸量が一定であれば、水を加えてその濃度を下げても速度にほとんど影響がない。

4) リン酸の触媒活性は 370°C で加熱時間 2 hr までは徐々にあがり、それ以後は不変である。また一度使用したリン酸より未反応原料と酢酸を分離するのみで再度使用しても活性が低下しない。これからリン酸の触媒寿命は相当長いと思われる。

5) オルソ、ピロ、メタの 3 種のリン酸のうち、ピロリン酸が使用モルあたりでは最も触媒能が高いがリンの重量あたりにすれば有利ではなく、またメタリン酸はほとんど触媒能はない。

本研究の実施にあたっては日本瓦斯化学工業株式会社の御援助を得た。記して厚く感謝の意を表わす。

文 献

- 1) A.D. Singh and N.W. Krase, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 909 (1935).
- 2) D.V.N. Hardy, *J. Chem. Soc.*, 1335 (1934).
- 3) U.S.P. 1,927,414, 1,961,736, 1,953,905, 2,030,048, 184,643, 2,217,650; B.P. 283,989, 317,867, 337,053; F.P. 699,933, 691,209, 637,763; D.R.P. 572,868
- 4) A.E. Handlos and A.C. Nixon, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1960 (1956).
- 5) B.J. Fontana, *J. A. C. S.*, **73**, 3348 (1951).
- 6) R.C. Reid and T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, 43 (1958).
- 7) 竹崎, 岡本, 宮崎, 湯浅, 工化, **60**, 1038 (1957).
- 8) 竹崎, 杉田, 河谷, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **2**, 94 (1960).
- 9) 加藤, 荻原, 藤沢, 塚田, 分析化学, **4**, 84 (1954).