酢酸ビニル合成用各種触媒上における副反応†

(昭和40年6月11日受理)

宮 沢 三 郎*

既報のとおり、酢酸ビニルの気相接触合成の際に副生するクロトンアルデヒドは、酢酸ビニルの重合にあたり、致命的障害を与えるので、その副生は少量※1でも忌避される。本報においてはこれに引続いて、主としてクロトンアルデヒドの成因をなすアセトアルデヒドの副生を中心とした研究結果を報告する。

まず、クロトンアルデヒドの成因は、すでに生成したアセトアルデヒドのクロトン縮合であることが実験の結果証明できた。

つぎに、アセトアルデヒドの成因については、従来反応ガスまたは触媒中に存在する水分による酢酸ビニルの加水分解の説が有力であった。しかし、本研究の結果、酢酸ビニルはさらに酢化してエチリデンジアセテートとなり、この分解によりアセトアルデヒドが生成する、いわゆる加酢分解の経路もあることが判明した。

つぎに、アセトンの成因については予想のとおり、酢酸および無水酢酸の脱炭酸分解の結果であり、この両者では無水酢酸の方がはるかに分解が容易であることが確認された。

最後に、アセトアルデヒドの単独または酢酸との混合蒸気を、240°Cの触媒上に通じ、クロトンアルデヒドと水の他に、酢酸ビニルが生成することも発見した。

なお、本研究で使用した、ガスクロマトグラフ固定相は前報と異なり、水分のピークを明瞭に分離し得た。

1 緒 言

前報においては、アセチレンと酢酸とから酢酸ビニルを気相接触合成するに当り、主反応生成物の酢酸ビニルの他に、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、およびアセトン等を定量して、酢酸ビニル合成用各種触媒の選択性を比較研究した結果を報告した。

本報においては、主としてクロトンアルデヒドの成因をなすアセトアルデヒドの副生を中心として研究した結果について報告する。

これらの副生物については古くから論議されていた¹⁻³⁾が、そのうち、アセトアルデヒドの成因として滝川³⁾の考察によれば、

をまず挙げ、また、次式の反応の結果生成する水分による酢酸ビニルの2次的変化すなわち加水分解を指摘した。

さらに酢酸が過剰のときは、

のように、エチリデンジアセテート (EDA) を生成し、さらにアセトアルデヒドを生成するとした。

また、酢酸ビニルを高温度の現用触媒に通じた場合、アセトアルデヒドを生成したところから次式のように分解したと考えた。

† 本報を「酢酸ビニル合成用触媒の研究 (第5報)」とし、これにて本研究一応の完結とする。

* Saburo MIYAZAWA 東京工大付属工高校専攻科：港区芝浦3の3。

※1 現在酢酸ビニルモノマー中のクロトンアルデヒド許容量は最大 10 ppm とされているが、実際に取引されているものは、これよりはるかに少なく 2~3 ppm 程度のごとし。

1) 滝川, 有機合成化学 3, 38 (1945).

2) 矢野, 松本, 工化 54, 498 (1952).

3) 滝川, 工化 57, 474 (1954).

これらの考察はいずれも実験的の裏付けを欠いている。

これらとはにかく、アセトアルデヒドの生成の主因は酢酸ビニルの加水分解であるという思想が主流をなしたと見られる。その一例としてつぎの特許⁴⁾がある。すなわち、非水溶剤に酢酸亜鉛または塩化亜鉛のような亜鉛塩を溶解し、活性炭に含浸させ、乾燥の上使用する完全無水の触媒製造法である。

しかし、著者の追試によれば、酢酸ビニルの合成能の極めて低いのはしばらくおくとしてアセトアルデヒドの生成は依然として相当多量検出された。

この事実からアセトアルデヒドの成因は水分による加水分解のみでないことが予想された。

また滝川は、クロトンアルデヒドについても、蒸留残留物から分離し、定量したが、これのみでは、アセトアルデヒドから直接クロトンアルデヒドが生成された証明にはならない。

また、アセトンについても、蒸留の際その存在を確認したが、これも上記同様実験的に証明を欠く憾みがあった。

著者は、現用触媒を含む数種類の触媒上に、240°Cにおいて、酢酸ビニル、酢酸、アセトアルデヒド等の単独またはこれらの混合蒸気を通じ、生成物をガスクロマトグラフ装置にかけて定量した結果を解析した。

2 実験装置

2.1 合成装置

蒸発器を小型化したほかは、ほぼ前報の装置と同様である。

2.2 ガスクロマトグラフ装置

柳本製 GCG-220 型、その諸元はつぎのとおりである。

カラム：内径 4 mm、長さ 2.5 m の銅管を用いた。固定相：セライト 545 に対し、21.5% に相当するリン酸トリクレシル (TCP) 79、モノステアリン 21 の混合物を、メタノール、エーテルの混合液に溶解した後、セライト 545 に含浸させ、110°C に約 3 時間乾燥して充填した。これは本研究の目的に適合させるため、種々探索した結果見出したものである。フィラメント：0.05

4) 特公昭 26-7118.

mm のタングステン線。フィラメント電流：100 mA。このほかカラム温度は 110°C または 140°C，mV 記録計は最高感度 2 mV，記録紙送り速度は 10 mm/min である。

3 実験 法

3.1 実験試料

使用した触媒 6 種，すなわち，現用触媒，塩化亜鉛添加現用触媒， $3\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 触媒，塩化亜鉛添加 $3\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 触媒，複合触媒 A (活性炭+ $3\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$) および複合触媒 B (活性炭+ $3\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ +塩化亜鉛) はいずれも前報記載の方法で準備した。

試料酢酸は第 1 報⁵⁾ 記載の方法により精製した。その他の試料はつぎに述べるものである。

3.1.1 酢酸ビニル 複合触媒 B を用い，180~200°C で合成した後，精留して 72~73°C の留分をとり，亜硫酸水素ナトリウムを用い，アルデヒド，ケトン類を除き，ついで水洗，塩化カルシウムにて脱水した後再び精留し，72.5~73°C の留分をとった。なお，念のため，ガスクロマトグラフ装置にかけたが，アルデヒド類，ケトン類，水分および酢酸等の不純物は検出されなかった。

3.1.2 アセトアルデヒド 市販特級のパラアルデヒドに希硫酸を加えて精留し，20~21°C の留分をとった。なおガスクロマトグラフィーで分析したところが不純物は検出されなかった。

3.1.3 エチレンジアセテート 東京化成 (株) 製の特級品をそのまま使用した。

3.2 実験操作

前記触媒のおおの 50 ml を使用し，あらかじめ 200°C においてアセチレンと酢酸のモル比 1 の混合ガスを， $\text{SV}=600\text{ hr}^{-1}$ にて 3 時間通じ酢酸ビニル合成運転をし，定常の触媒活性を得たことをガスクロマトグラフ装置により確認した後，直ちに窒素ガスを通じ反応ガスを駆逐した。このガスをそのまま装置付設の熱伝導度セルに通じ反応ガスの駆逐完了を確認した。完了まで，120 ml N_2/min のとき，約 1.5 時間を要した。

つぎに触媒の温度を 240°C とし，それぞれ酢酸ビニル，酢酸ビニル+酢酸 (モル比 1)，アセトアルデヒド，アセトアルデヒド+酢酸 (モル比 1) および酢酸等をビュレットより記載の順序に蒸発器に滴下した。滴下速度は LHSV がほぼ 1.2 になるように調節した (約 2.5~3 秒に 1 滴の割合に当る)。なお一つの試料を滴下し終えたところで (1 時間後) 窒素ガスを通じ反応ガスを駆逐した。駆逐完了の確認には上記のとおり付設の熱伝導度セルを用いた。

留出物は氷水で冷却したトラップで捕集した。1 時間の後全量を計り，その一部をとってガスクロマトグラフ装置にかけて分析した。定量はすべて前報記載の方法に準じて行なった。

4 実験結果および考察

4.1 酢酸ビニルの分解反応

4.1.1 酢酸ビニル単独の分解反応

酢酸ビニル (VA) の蒸気を 240°C の各触媒に通じた場合に得られる分解留出物のガスクロマトグラムの一例を図 1 に示

図 1 現用触媒に酢酸ビニル (VA) の蒸気を通じた場合の留出物のガスクロマトグラム

ガスクロマトグラフ条件 カラム温度 110°C， H_2 25 ml/min，50 μl ，S-32，2 固定相 (TCP 79，MS 21)

反応条件 反応温度 240°C，LHSV=1.2 hr⁻¹，触媒量 50 ml

A：空気，B：アセトアルデヒド，C：水，D：アセトン，E：未反応 VA，F：クロトンアルデヒド，G：酢酸，H：高沸点不明物質

す。カラム温度 110°C，キャリアー 25 ml H_2/min のとき，各生成物質と保持時間との関係はつぎのようである。すなわち，アセトアルデヒドは 1 分 17 秒，水は 1 分 47 秒，アセトンは 2 分 14 秒，未分解 VA は 2 分 52 秒，クロトンアルデヒドは 8 分 18 秒，酢酸は 14 分であった。これらの外に 37 分 45 秒に不明物質の存在を認めた (この物質については後で詳述する)。なお滝川の考察の分解反応式 (1.6) のジアセチル $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ は検出されなかった。したがって酢酸ビニル単独の分解反応の型式は式 (1.6) で示されたものと異なると判断した。

また，前報のガスクロマトグラフ固定相では水とクロトンアルデヒドが重なるため，第 1 カラムに B_2O_3 を用いて脱水したが，本研究の固定相において水分のピークが独立して明瞭に現出したのでその必要がなかった。つぎの表 1 に上記物質のうち，アセトアルデヒド，アセトン，およびクロトンアルデヒドの各触媒上における生成量を掲げる。

表 1 を通覧すると，一般に複合触媒は副生物を生成することが少ないことが判る。

4.1.2 酢酸ビニルに酢酸の共存した場合の分解反応 酢酸ビニルと酢酸のモル比 1 の混合蒸気を前項と同様に 240°C において，各触媒上に通じ，その留出物をガスクロマトグラフ装置にかけた。その結果各留出物中には，前項の場合と同様に，アセトア

表 1 酢酸ビニルの単独分解反応生成物と 1 mol の酢酸ビニルからの生成量 (mmol)

生成物	反応条件 反応温度 240°C，触媒量 50 ml，LHSV=1.2					
	現用触媒	現用触媒 + ZnCl_2	$3\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$	$3\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ + ZnCl_2	複合触媒 A	複合触媒 B(A + ZnCl_2)
アセトアルデヒド (mmol/mol VA)	110	68.9	75.3	116	30.7	64.2
アセトン (mmol/mol VA)	50.5	66.0	56.5	45.5	3.12	0
クロトンアルデヒド (mmol/mol VA)	18.9	12.5	18.4	34.4	5.40	9.70

表 2 酢酸ビニル，酢酸共存の場合の分解反応生成物とその生成量

生成物	反応条件 酢酸ビニルと，酢酸のモル比 1，温度 240°C，触媒量 50 ml，LHSV=1.2					
	現用触媒	現用触媒 + ZnCl_2	$3\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$	$3\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ + ZnCl_2	複合触媒 A	複合触媒 B(A + ZnCl_2)
アセトアルデヒド (mmol/mol VA)	192	94.1	132	144	65.0	79.0
アセトン (mmol/mol VA)	63.0	47.2	65.8	31.4	18.7	18.7
クロトンアルデヒド (mmol/mol VA)	40.0	13.0	21.8	30.2	6.39	7.36

5) 宮沢，工化 61，614 (1958)。

ルデヒド、水、アセトン、未分解の酢酸ビニル、クロトンアルデヒド、未分解酢酸および高沸点不明物質が存在した。その生成量は表2に示すとおり、表1のデータとは大分異なる（不明物質は後述する）。

酢酸を共存させた場合まずアセトアルデヒドについて考察すると、その生成量は表1より極めて多いが、その順位は表1と同じである。クロトンアルデヒドの生成量は必ずしもこれに対応せず表1より減少を示した触媒もある。表1の値を表2の対応する値で除したものの（生成比）を、生成物増加の尺度にとって、これを表3に示す。

表3の結果から、塩化亜鉛を添加した触媒は、クロトンアルデヒド生成比が、1.04~0.76で、しかも多くは1よりかなり小さく、アセトアルデヒドの生成比も1.37~1.23で他より小さいことが注目される。またアセトン生成比についても複合触媒以外、1より少ない。

4・1・3 酢酸ビニルと水との混合蒸気を各種触媒に通じた場合
つぎに、酢酸ビニルと水のモル比1の混合蒸気を240℃の各種触媒上に通じ、酢酸ビニルの加水分解をしらべたところ、表4のような結果を得た。

この結果を表1および表2と比較すると、アセトアルデヒドの生成量は著しく増加した。特に塩化亜鉛含有の触媒はこれを含み、対応各触媒より増加の割合が大きいことが注目される。さらに、表1、2の現用触媒においては、塩化亜鉛の効果はアセトアルデヒドの生成を抑制したが、表4においては促進させた。

これらの事実は、酢酸ビニルのアセトアルデヒドに分解する経路が、単独分解（表1）＜加酢分解（表2）＜加水分解（表4）の順位で、分解の依存性を増大するものと考えられる。

酢酸ビニルの単独分解についてはまた後述する。

つぎに、クロトンアルデヒドについては、その生成量は表1、2より著しく減少した。これは式(1・3)より考えて水が生成する反応であるから水の存在は当然クロトン縮合を抑制すると思われる。

4・2 アセトアルデヒドの場合

4・2・1 アセチレンと水蒸気とを各種触媒に通じた場合
緒言の(1・1)式、すなわち、アセチレンの加水反応が、本触媒上に滝川の考察のように果して容易に起こるものか否かを試すために、240℃の各触媒上に、アセチレンと水蒸気をモル比1にて通じ、その留出物をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果各触媒とも痕跡のクロトンアルデヒドを検出したのみであった。この事実より、酢酸ビニルの気相接触合成反応の場合においては、アセチレンの加水反応は無視するも大差ないことが判明した。

4・2・2 アセトアルデヒドの蒸気を各種触媒に通じた場合

アセトアルデヒドの蒸気を単独にて、240℃の各種触媒に通じた場合の留出物中には、そのガスマトグラムより判断して、未反応のアセトアルデヒドの他に、水、酢酸ビニル、およびクロトンアルデヒドを含むことが認められた。この事実から、アセトアル

表3 酢酸ビニル分解における共存酢酸の影響（表2の数値÷表1の数値）

生成物	触媒	現用触媒	現用触媒 + ZnCl ₂	3 ZnO・Cr ₂ O ₃	3 ZnO・Cr ₂ O ₃ + ZnCl ₂	複合触媒	
						A	B(A+ZnCl ₂)
アセトアルデヒド		1.73	1.37	1.74	1.24	2.12	1.23
アセトン		1.24	0.72	1.16	0.69	6.00	∞
クロトンアルデヒド		2.12	1.04	1.18	0.88	1.18	0.76

表4 酢酸ビニル、水の混合蒸気を各種触媒に通じた場合の生成物およびその量（VA1mol についての mmol）

反応条件 モル比 1, 温度 240℃, 触媒量 50 ml, LHSV=1.2

生成物	触媒	現用触媒	現用触媒 + ZnCl ₂	3 ZnO・Cr ₂ O ₃	3 ZnO・Cr ₂ O ₃ + ZnCl ₂	複合触媒	
						A	B(A+ZnCl ₂)
アセトアルデヒド (mmol/mol. VA)		362	711	572	825	495	680
クロトンアルデヒド (mmol/mol. VA)		2.49	5.85	1.41	5.65	2.90	1.95

表5 アセトアルデヒドを各触媒に通じた場合の生成物とその量

反応条件 温度 240℃, 触媒量 50 ml, LHSV=1.2

生成物	触媒	現用触媒	現用触媒 + ZnCl ₂	3 ZnO・Cr ₂ O ₃	3 ZnO・Cr ₂ O ₃ + ZnCl ₂	複合触媒	
						A	B(A+ZnCl ₂)
クロトンアルデヒド (mmol/mol. AcH*)		73.5	56.5	115.3	95.5	84.3	70.5
酢酸ビニル (mmol/mol. AcH)		21.0	15.7	17.8	14.0	15.7	12.2

* AcH は CH₃CHO の略とする。

デヒドよりクロトンアルデヒドと酢酸ビニルが生成したことが判る。その生成量は表5のとおりである。

表5から見ると、まず、各種触媒のアセトアルデヒドよりのクロトンアルデヒドの生成量は 3 ZnO・Cr₂O₃ が最高、現用触媒 + ZnCl₂ が最低を示した。さらに、塩化亜鉛を添加した触媒は、添加しない各対応触媒よりいずれも減少したことは注目すべきことである。

さて、アセトアルデヒドを触媒に通じて生成される物質が酢酸ビニルの他、クロトンアルデヒドと水である事実から、クロトンアルデヒドの成因は極めて常識的な、つぎに示すようないわゆるクロトン縮合反応⁶⁾であることが判明した。

つぎに、酢酸ビニルの生成については、つぎのうちのいずれかであると考察される。

(1) 触媒中に吸着、あるいは収着して残っていたのが放出さ

図2 3ZnO・Cr₂O₃+ZnCl₂触媒にアセトアルデヒドと酢酸の混合蒸気を通じた場合のガスクロマトグラム
ガスクロマトグラフ条件 カラム温度 110℃, H₂ 25 ml/min, 25 μl, S-16
反応条件 反応温度 240℃, モル比 1, LHSV=1.2, 触媒量=50 ml
A: 空気, B: 未反応アセトアルデヒド, C: 水, D: VA, E: クロトンアルデヒド, F: 未反応酢酸

6) 例えば竹林, “有機化学概説” 学術図書 (1964) p. 91.

れたか。

(2) 新たに生成されたものか。

この疑問を解決するために、つぎのような実験を試みた。

4・2・3 アセトアルデヒド、酢酸の混合蒸気を各種触媒に通じた場合

アセトアルデヒド、酢酸のモル比1の混合蒸気を240℃の各種触媒に通じた場合の留出物中には、図2のガスクロマトグラムに見るように、未反応アセトアルデヒド、水、微量のアセトン、酢酸ビニルの相当量、クロトンアルデヒド、未反応酢酸および不明物質を含むことを確認した（なおこの不明物質は後述する）。その生成量はつぎの表6のようになった。

これらの数値を表5と比較すると、酢酸ビニルの生成量は、いずれの触媒の場合でも著増した。とりわけ、 $3\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnCl}_2$ の触媒では実に4倍増と飛躍した。これらの事実から酢酸ビニルは次式に示すように新たに生成されたものと断定する。

すなわち、前項のように、アセトアルデヒドの単独蒸気を各種触媒に通じた場合、酢酸ビニル生成のための酢酸は触媒組成中の収着酢酸より供給されたものと推定して大過なからう。

また本項における酢酸ビニルの各触媒における生成量を見ると、現用触媒が最高で、複合触媒が最低であることから、酢酸とアセチレンとよりの酢酸ビニル気相接触反応の機構は、この両者の間に明らかに差違があると思われる。

つぎに、クロトンアルデヒドの生成の酢酸の共存による影響は、各種触媒まちまちで、多少の抑制または促進したもの、影響しないものがあり、大差ない結果と認められる。

4・3 酢酸蒸気を各種触媒に通じた場合

酢酸の蒸気を240℃の各種触媒に通じた場合の留出物中には、図3のガスクロマトグラムより、アセトン、水および未反応酢酸を含むことが確認できた。この事実から、アセトンの成因は、やはり予想のとおり式(1・2)で示すいわゆる酢酸の脱炭酸分解⁷⁾であることが判明した。

図3 $3\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 触媒に酢酸の蒸気を通じた場合の留出物のガスクロマトグラム

ガスクロマトグラフ条件 カラム温度 110℃, H_2 25 ml/min, 25 μl , S-4
反応条件 反応温度 240℃, LHSV=1.2, 触媒量 50 ml
A: 空気, B: 水, C: アセトン, D: 未反応酢酸

表6 アセトアルデヒド、酢酸の混合蒸気を各種触媒に通じた場合の生成量

生成物	反応条件 AcH/HAcO=1, 触媒量 50 ml, 温度 240℃, LHSV=1.2				複合触媒	
	触媒	現用触媒 + ZnCl ₂	$3\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	$3\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ + ZnCl ₂	A	B(A+ZnCl ₂)
クロトンアルデヒド (mmol/mol. AcH)		56.6	127.0	127.0	70.5	84.2
酢酸ビニル (mmol/mol. AcH)		65.0	51.3	55.8	41.0	28.0
表6のVA+表5のVA		3.1	3.2	4.0	2.6	2.3

表7 酢酸の蒸気を各種触媒に通じた場合のアセトン生成量

生成物	反応条件 温度 240℃, 触媒量 50 ml, LHSV=1.2				複合触媒	
	触媒	現用触媒 + ZnCl ₂	$3\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	$3\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ + ZnCl ₂	A	B(A+ZnCl ₂)
アセトン (mmol/mol. HAcO)		20.3	13.0	9.74	6.41	8.70

つぎに、各種触媒によるアセトンの生成量を表7に示す。

この表の数値についていえば、活性炭を使用した触媒では、塩化亜鉛を添加したことにより、いずれもアセトンの生成量が増加したことは興味を惹かれた（現用触媒および複合触媒）。

4・4 エチリデンジアセテートの生成および分解

4・4・1 不明物質について 前述の4・1・1および4・1・2において、酢酸ビニルの単独または酢酸との混合蒸気を240℃の各触媒に通じた場合の留出物のガスクロマトグラムに、25 ml H_2 /min, カラム温度 110℃ のとき、保持時間 37 分 45 秒、カラム温度 140℃ のとき、16 分、150℃ のとき 10 分 40 秒にピークを有する高沸点不明物質を発見したことはすでに言及した。またこの物質は、アセトアルデヒドと酢酸との混合蒸気を各触媒に通じた際にも生成された（4・2・3 参照）。さらに、各種触媒で酢酸ビニルを気相接触合成した際の生成物のガスクロマトグラム中にも、このピークが明瞭に現われた。図4, 5はいずれもこれらの不明物質のガスクロマトグラムである。

このピークは、その保持時間から考えて相当の高沸点の物質であること、また酢酸ビニルと酢酸との混合蒸気の場合は、単独の場合に比べ一般的に著しくその生成量が増加したこと、および水の相当量の存在のときのガスクロマトグラムには、このピークが

図4 複合触媒Bによる、VA 気相合成生成物のガスクロマトグラム

ガスクロマトグラフ条件 カラム温度 150℃, H_2 25 ml/min, 50 μl , S-2, 固定相 (TCP 79, MS 21)
反応条件 反応温度 180℃, モル比 1, LHSV=1.2, 触媒量 50 ml
A: アセチレン, B: アセトアルデヒド, C: VA, D: 酢酸, E: 不明物質 (実は EDA)

7) 例えば、竹林, “有機化学概説” 学術図書 (1964) p. 99.

現われないこと等から推定して、この高沸点不明物質は酢酸ビニルに、さらに酢酸の結合したエチリデンジアセテート(EDA)であろうと推定した。その生成量を表8に示す。

表8の結果を通覧すると、酢酸ビニル単独蒸気を触媒に通じた場合、塩化亜鉛含有の触媒は含有しない各対応触媒より不明物質の生成量が増加した。また、酢酸ビニル・酢酸共存の場合、この生成量の塩化亜鉛による効果が現用触媒では増加複合触媒は減少を示し、対称的であった。

4.4.2 EDA 前項の推定に基づき、

試みに市販特級のエチリデンジアセテートを上記同様の条件でガスクロマトグラムをとったところ、図6のようにその保持時間は完全に一致した。この事実より前記の不明物質は、エチリデンジアセテート(EDA)と断定した。

さて、この物質は酢酸中に硫酸水銀共存の下にアセチレンを通

表8 各種触媒に酢酸ビニル等の蒸気を通じた場合に生成する不明物質(実は EDA) 生成量

触媒に 通じた蒸気	反応条件 温度 240℃, モル比 1, 触媒量 50 ml, LHSV=1.2					
	現用 触媒	現用触媒 + ZnCl ₂	3 ZnO·Cr ₂ O ₃	3 ZnO·Cr ₂ O ₃ + ZnCl ₂	複 合 触 媒	
酢酸ビニル (mmol/mol VA)	11.3	47.8	1.47	3.42	A 37.6	B(A+ZnCl ₂) 46.4
酢酸ビニル+酢酸 (mmol/mol VA)	9.95	21.2	8.95	4.24	111	105
アセトアルデヒド+酢酸 (mmol/mol AcH)	0.21	0.13	0.17	0.15	0.16	10.8

表9 EDA の蒸気を触媒に通じた場合の生成物と生成量 (mmol/mol. EDA)

触 媒	反応条件 温度 240℃, 触媒, LHSV=1.2				
	アセトア ルデヒド	アセトン	酢酸ビ ニル	クロトンア ルデヒド	未反応 EDA
現 用 触 媒	101	115	22.2	329	193
複 合 触 媒 B	174	118	18.5	385	118

じて酢酸ビニルを製する、いわゆる液相法の場合には、必ず副生⁸⁾する。沸点は 169℃, 沸点において直ちに、次式のように分解⁹⁾するとの記載がある。

ちなみに、このものは著者の得たガスクロマトグラムより、一部は、

のように分解することも判明した。

4.4.3 EDA の蒸気を各種触媒に通じた場合 EDA の蒸気を 240℃ の現用触媒と複合触媒Bに通じた。その留出物のガスクロマトグラム(図7)から、表9に示すような結果を得た。結果の表示は mmol/mol EDA とした。

図5 複合触媒Bに、酢酸、アセトアルデヒドの混合蒸気を通じた場合の留出物のガスクロマトグラム
ガスクロマトグラフ条件 カラム温度 140℃, H₂ 25 ml/min, 25 μl, S-2, 固定相 {TCP 79, MS 21}
反応条件 モル比 1, 反応温度 240℃, LHSV=1.2, 触媒量 50 ml
A: 空気, B: 未反応アセトアルデヒド, C: 水, D: VA, E: クロトンアルデヒド, F: パラアルデヒド, G: 未反応酢酸, H: 不明物質(実は EDA)

図6 EDA のガスクロマトグラム
ガスクロマトグラフ条件 カラム温度 140℃, H₂ 25 ml/min, 25 μl, S-4, 固定相 {TCP 79, MS 21}
A: 空気, B: AcH, C: Ac₂O, D: EDA

図7 EDA を複合触媒Bに通じた場合の留出物のガスクロマトグラム

ガスクロマトグラフ条件 カラム温度 110℃, H₂ 25 ml/min, 25 μl, S-4, 固定相 {TCP 79, MS 21}
反応条件 反応温度 240℃, LHSV=1.2, 触媒量 50 ml
A: 空気, B: アセトアルデヒド, C: アセトン, D: VA, E: クロトンアルデヒド, F: 酢酸, G: 未分解 EDA

表9の数値を表1および2と対照すると、分解生成物は全然同じである。しかしその生成量については幾分の差が認められる。以下その主な相違の点を指摘する。

(1) アセトアルデヒドの生成量は現用触媒においては減少を

- 8) 神谷ら, “ヴィニル系合成樹脂” 高分子化学協会編 (1949) p. 8.
- 9) 同上 p. 13.

示し、複合触媒Bにおいては増加した。

(2) アセトンの生成量については、現用触媒は大差なく、複合触媒Bにおいては著増した。

(3) クロトンアルデヒドについては、両触媒とも著しく増加した。

このことは EDA の未反応量より考えて、その大部分がアセトアルデヒドと無水酢酸とに分解し(4・2 式)、そのアセトアルデヒドはクロトン縮合し(1・1 式参照)、この際副生する水分は、上記の共存する無水酢酸が捕捉して酢酸となるから、ますますクロトン縮合を促進する結果を招く。こうしてクロトンアルデヒドの異状な増加を認めたものと推定した。

4・4・4 無水酢酸の蒸気を各種触媒に通じた場合 無水酢酸の蒸気を 240℃ の各種触媒に通じたところ、つぎの表 10 のような結果を得た。数値は mmol/mol Ac_2O で表示した。

これらの数値を、表7と対照して考察すると、塩化亜鉛添加現用触媒以外は全部アセトンの生成量が著しく増加した。この事実より、全般的にいえば、反応温度において、酢酸より無水酢酸の方が触媒上ではアセトンに分解し易いことが判明した。

この故に、反応温度における触媒上に酢酸ビニルと酢酸の蒸気が接触すれば、その一部は第1段階として EDA が生成し、ついでこれはアセトアルデヒドと無水酢酸に分解し、さらに無水酢酸はアセトンに分解されるものと自然に推定できる。すなわち、

こうして、4・1・2 の実験結果は極めて合理的に説明がつく。

4・4・5 酢酸ビニル単独分解についての考察 前記滝川の考察は、酢酸ビニルの単独分解は(1・6)式のとおりジアセチル($\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$)とアセトアルデヒド(CH_3CHO)等に分解したものとしたが、著者の実験結果ではジアセチルの生成の実証は得られなかったことは前述の通りである。

この場合も(4・4)式のような分解型式であるものと推定する。すなわち、最初酢酸ビニルは反応温度において、触媒組成中の収着酢酸の供給を受け EDA を形成する。これはただちに分解する。生成した無水酢酸は、随伴して起こる(1・1)式および(1・2)式の反応よりの生成水分をとり酢酸を形成して、結局酢酸共存の場合となる。つまるところ、酢酸ビニルの単独分解も本質的には酢酸共存と同一である。表3のアセトアルデヒドの生成比から見ると、酢酸のはじめから共存した場合の方が分解が促進されたことがわかる。

5 寿命試験

現用触媒と、複合触媒Bとを使用して、1日10時間ずつ連続合成運転して、やや長時間にわたる寿命試験を試みた。

5・1 実験法

反応条件は、触媒量 50 ml, アセチレンと酢酸とのモル比 1, $\text{SV}=600 \text{ hr}^{-1}$, 反応温度は、両触媒とも最初 180℃ より出発した。10 時間連続運転の後、反応温度において触媒に窒素ガスを通じ、反応ガスを駆逐した。付設の熱伝導度セルによりその完了を確認して1日分を終了した。窒素ガス 125 ml/min のとき、除去完了まで約 1.5 時間を要した。翌日の反応温度は活性の劣化に

表 10 無水酢酸の蒸気を各種触媒に通じた場合のアセトン生成量 (mmol/mol Ac_2O)

生成物		反応条件 温度 240℃, 触媒量 50 ml, LHSV=1.2				
アセトン	触媒	現用触媒	現用触媒 + ZnCl_2	$3 \text{ ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	$3 \text{ ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ + ZnCl_2	複合触媒
						A B(A + ZnCl_2)
		117	30.8	71.0	49.6	33.6 47.5

応じ適宜温度を上昇した。この程度は現用触媒では約 10℃, 複合触媒Bにては約 2℃ であった。

酢酸ビニルの収量は1日分の生成液を合わせ、その全量を計り、これと、その一部のガスクロマトグラムのピーク面積とより計算した。

クロトンアルデヒドは生成液の一部を蒸留して、75~118℃ の留分をとりこのガスクロマトグラムより前述のとおり計算した。

5・2 実験結果

現用触媒の場合、実験開始後7日にて打切った。この時反応温度は 240℃ であった。酢酸ビニル総収量 204 g に対し、クロトンアルデヒドの副生量は 39 g に達した。これは酢酸ビニルの 19.2% に相当した。

一方、複合触媒Bの場合は、実験開始後 30 日で打切った。このとき反応温度は 240℃ であった。酢酸ビニルの総収量は 4650 g で、副生したクロトンアルデヒドの量は 93 g であった。これは酢酸ビニルの 2.0% に相当する。

既に、前報において活性と選択性について比較し、いずれも複合触媒が現用触媒より優れていることが判明したが、上記の結果を併せ考えると、複合触媒Bは寿命も優れていることがわかる。

6 結 論

アセチレンと酢酸とから酢酸ビニルを気相接触合成する場合の副反応について、前記各実験結果より考察して、つぎのような結論に達した。

6・1 クロトンアルデヒドの成因

クロトンアルデヒドの成因は、すでに副生したアセトアルデヒドのクロトン縮合の結果で、極めて常識的である。したがって、クロトンアルデヒドの副生を抑制するためには、その原因をなすアセトアルデヒドの生成を極力防止することが肝要である。

6・2 アセトアルデヒドの成因

(1) アセチレンの加水反応による成因は本研究の結果、無視しても差支えない。

(2) 水分に起因する酢酸ビニルの加水分解による成因は、従来よりその主流をなすものと考えられる。実験の結果もこれは証明できた。

(3) しかし、これ以外に水分がなくとも加酢分解の経路をとり、アセトアルデヒドを生成することが判明した。これは著者の実験の証明をしたところである。

この理由から、触媒または反応ガス中、いかに水分を含めぬように努力しても、所詮アセトアルデヒドの生成は不可避である。

したがって、アセトアルデヒドの生成に起因する、クロトンアルデヒドの副生を極力抑制するためには、現用触媒では反応温度を下げ、あるいは、酢酸の分圧を小にする（これでは触媒の寿命が短縮されるほか、収率も激減する）とか反応条件を種々工夫する必要があるが、これにもおのずから限界があり困難も伴う。

6・3 アセトンの成因

アセトンの成因は、酢酸および無水酢酸の脱炭酸分解の結果で

ある。実験の結果では後者の分解はるかに大きいことが判明した。このことは本研究ではじめてわかった。

6・4 複合触媒 B

従来よりの本研究を総合して、複合触媒 B は活性、選択性および寿命とも特に優秀であるとの結論に達した。これにより本研究の目的である触媒改良は一応達成されたものとし、本研究を完結とする。

7 本研究の総括

本研究完結に際し、既往の研究の総括を掲げる。

7・1 酸化金属触媒

現用触媒は酢酸亜鉛を活性炭に担持させたものであるが、果して酢酸亜鉛が最良のものか否かを確かめるため、つぎの実験を試みた。すなわち、電子管式自動制御反応装置を用い、相互に比較し得る一定条件の下に固定層流通法により、金属酸化物のみを触媒にして酢酸ビニルの気相合成を試みた。その結果、単一金属酸化物 30 数種中、Cr, Fe, Zn, Si, Sn の酸化物が極めて僅かな触媒活性を示したに過ぎなかったが、Zn とそれら金属の 2 元系酸化物触媒では、V-Zn がもっとも活性大で、以下 Fe-Zn, Si-Zn, Cr-Zn の順序であることが判明した (第 1 報¹⁰⁾)。

7・2 酸化金属触媒の反応過程における活性および組成の経時変化

酢酸ビニル合成反応過程における酸化金属触媒の活性および組成の変化は、いずれの触媒でも反応の初期において著しかった。この間に活性は零から極大に達し、ついで緩やかとなった。またこの期間に炭素の生成も認められた。これらより酸化金属触媒の活性減衰の原因は触媒の組成変化と、触媒活性面の堆積炭素による汚染がその主要なものであると推定した。

一方、定常状態における酸化金属触媒の主体をなす亜鉛塩の化合形態は、大略 $3\sim 4 \text{ ZnO} \cdot \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、現用触媒のそれは、 $2 \text{ ZnO} \cdot 3 \text{ Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の組成を有するオキシ酢酸塩なることをつきとめた (第 2 報¹¹⁾)。

7・3 触媒の活性減衰防止

$3 \text{ ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO} \cdot 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ 等の初期活性の大なる触媒に対する活性減衰防止剤を探索した結果、塩化亜鉛がもっとも効果的で

あることを発見し、ついで塩化亜鉛と酢酸亜鉛の各種組成の混合物について、示差熱解析、X線回折、熱天秤および化学分析等による研究の結果、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ の分子化合物の存在を発見した。また炭素の生成は主として酢酸亜鉛の熱分解に起因することが判明した。

以上の事実から塩化亜鉛の活性減衰防止効果の本質はつぎのように明瞭になった。すなわち共存する塩化亜鉛は酸化金属触媒の反応中に生成した酢酸亜鉛の一部と上記のような分子化合物を生成する。これがため酢酸亜鉛の熱安定性が著しく増加し、またその昇華損失、分解損失が著しく減少する。かくて活性減衰の 2 大原因、すなわち、触媒の組成変化と、炭素の生成は同時に防止される結果となる (第 3 報¹²⁾)。

7・4 各種触媒の選択性

クロトンアルデヒドの副生に注目して、現用触媒を含む 6 種類の各種触媒について、その活性と選択性について比較研究した。その結果クロトンアルデヒドの副生量は試験した反応温度 $180\sim 250^\circ\text{C}$ にわたり、現用触媒がもっとも多く、 $3 \text{ ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ と活性炭との複合触媒は $180\sim 200^\circ\text{C}$ では皆無、 $220\sim 250^\circ\text{C}$ でも、現用触媒の $1/8\sim 1/6$ という注目すべき結果を得た。以上によりこの触媒は活性・寿命・選択性いずれの面でも現用触媒より著しく優れているものと帰納した (第 4 報¹³⁾)。

7・5 各種触媒上の副反応

酢酸ビニル気相接触合成に際して、もっとも忌避されるクロトンアルデヒドの生成母体であるアセトアルデヒドは、従来いわれている水分による加水分解の他に、酢酸ビニルがさらに酢化し、中間的にエチリデンジアセテートが生成し、反応温度においてこれが直ちに分解する、いわゆる加酢分解反応によっても生成されることを証明した。ついで、アセトンは本触媒上でも、酢酸および無水酢酸の脱炭酸分解により生成することを実験的に明らかにした (第 5 報¹⁴⁾)。

(昭和 40 年 4 月、日本化学会第 18 年会講演)

本研究を完結するに当たり、本研究の機縁を賜った恩師加藤与五郎名誉教授、ならびに終始御懇篤なる指導をされた資源化学研究所所長森川清 教授に深甚なる謝意を表する。

12) 宮沢, 工化 66, 39 (1963).

13) 宮沢, 工化 68, 485 (1965).

14) 本報.

10) 前出, 宮沢, 工化 61, 614 (1958).

11) 宮沢, 工化 64, 1460 (1961).