放電による有機化合物の合成 (其三)

オゾンによる酸化

Production and Application of Ozone.

舟 橋 英 哉*

Hideya Funahashi

まえがき

オゾンの有機化合物に対する酸化作用は 20 世紀の初め Harries によつて行われた広汎な研究によつてその基礎が確立せられ、爾後構造決定の重要な手段として用いられると共に一般の酸化剤で得難いようなアルデヒド、ケトン、カルボン酸等の合成にも屢々用いられて来た。しかし工業的にオゾンを有機合成の酸化工程に利用している例は比較的少なく、僅かに香料、医薬等生産数量の少ない、単価の高いものに限られている。これはオゾンの性能そのものによるのではなく、従来のオゾン発生機が大規模の発生には機械的に困難があり、又コストが高くつくと言ふ二点によるものと思われる。

高砂香料工業(株)は廿数年来サフロールのオゾン酸化によつてワニリン、ヘリオトロピンの製造を行つて来たが、最近金属製多管式の能率のよいオゾン発生機の試作に成功、大規模な化学工業にも充分適用出来る機構と低コストのオゾンを発生し得る自信を持つに至つたので、その応用の第一としてオレイン酸のオゾン化切断を計画し現在中間試験を実施中である。

一方アメリカに於いても従来よりオレイン酸のクロム酸酸化によつてアゼライン酸及びノニル酸の製造を行つている Emery 社に於てクロム酸をオゾンに切換える為本年中頃に世界最大のオゾン発生機が運転を開始する予定との事である。オゾンが一般化学工業の舞台へ初登場する計画が海を隔てて、偶然にも時を同じうして進んでいる訳であるが、こうしたオゾンを大量に取扱う立場からその発生や応用について考えて見たいと思う。

第1図 オゾン発生システム図

*高砂化学工業株式会社研究所

1. オゾンの発生

オゾンの発生には種々の方法が提案されており、電解法による発生も高濃度のものが得易いと云ふ点から研究的には可成り進んで来たが、工業的規模の発生は今の処やはり無声放電によるべきであろう。無声放電による発生方式の一例を示すと第1図の通りである。

即ち固形の夾雑物を濾過した空気(酸素)を送風機により冷凍脱湿機に送つて湿気の大部分を除き、更にシリカゲル乾燥塔により水分が 1m^3 中 1g 以下に迄乾燥する。これをオゾン発生機に入れ、空気を原料とした場合は副生する窒素の酸化物を稀アルカリ水溶液のシャワーで除去したる後酸化工程へ導く訳である。以下工業的発生を行う場合問題となりそうな二、三の点について述べて見たい。

(1) 原料 原料としては空気或は酸素ガスであるが、酸素を用いれば空気の場合に比べ 2~2.5 倍のオゾンが得られ、従つて生成オゾンに対する消費電力も略それについて減少する³⁾。然しオゾン濃度が高くなると効率が低下するので生成オゾン濃度を上げるにも自ら限度があり余程大量の酸素源でもない限り未変化の酸素を回収使用する必要があり、微量の有機物の除去が困難な問題となる。又被酸化物の種類によつては酸素中では爆発の危険性も皆無ではなく、オゾンの大量使用の場合には一般的には空気を用いる事になる。

(2) 原料ガスの乾燥 原料ガスの湿気が 1m^3 中 1g 以上になると急激に発生能率が落ち、又発生機の電気的故障の原因ともなるので原料ガスの乾燥には特に留意すべきである。

本邦の秋から冬への乾燥期にはシリカゲル乾燥だけでも問題はないが、春から夏への高温多湿の候にはどうしても冷凍脱湿を併用する必要

がある。冷凍脱湿機はブラインコイルに直ぐ氷が附着し

て能率が落ちるので一定時間毎にガスの出入口を逆に切替えるのが合理的である。シリカゲル乾燥塔は2基を1組として用い最低8時間位で切替えるように設計すべきである。

(3) オゾン発生管 従来の発生管は全硝子製二重管型式のもの或は外管を硝子にして内管にアルミ管を用いたもの等が用いられて来たが、やはり大規模の発生には少なくとも外管に金属管を使つて何本かを多管式のボイラー様の型にしたコンパクトを同心筒多管式のもの或は平板型のもので用いられるべきで、アメリカに於いては主として多管式、西欧に於いては平板型が発達したようである。又消費電力の90%内外が熱になる為発生機の能率如何は如何にしてその熱を除くかにかかり、特に高周波を用いた場合は高压側を冷却する必要上水流をシャワーが切つて電氣的に絶縁する工夫が必要である。

アメリカ、フィラデルフィヤ市の水道の浄水に使っているオゾン発生機は現在世界最大の発生能力を有するもので、今回 Emery 社が建設中のものも同一の Welsbach 社のものである。この発生機は $3\frac{1}{4}$ 吋、長40吋のステンレススチール管85本を多管式にして径 $39\frac{3}{4}$ 吋、長58吋の円筒型に纏めたものが1単位となり、その中に一端を閉じたパイレックス硝子製の管を $1/16\sim 2/16$ 吋のプラスチックのスペーサーを入れて固定する。硝子管の内面は、グラファイトを塗つてこれに高压(60%, 15,000V)を印加し、50単位の発生管を使つて1日460kgのオゾン発生を行つている。この発生量を放電面積 $1m^2$ 当りに計算して見ると約 $0.56kg/day$ となり、消費電力はオゾン1kg当り放電に $17\sim 18kW\cdot hr$ 、脱湿、送風機等の動力用に $2\sim 3kW\cdot hr$ 、を要するとの事である。

パリ上水道の浄水用に使用しているのは Otto Type を改良した平板型で 21×21 吋の水冷式アルミブロックの両側に $27\times 27\times 1/8$ 吋の硝子板をはり高压側と接地側のブロックを交互に位置せしめて周囲から空気を吸込んで中央の口からオゾン化されて出て来るような構造のもので48組が1単位となり、500%, 20,000V、発生濃度 $3g/m^3$ 、消費電力はオゾン1kg当り約 $20kW\cdot hr$ である。

高周波と常用サイクルの得失については最近詳しい報告も出ており、我々の処でワニリン製造に500及1,000%を用いている経験からも、単位放電面積当りの発生量は増すが電力効率の点では却つて不利の結論となり、大規模な発生を行う場合には常用サイクルを用いた方が却つて有利ではないかと思われる。主としてアメリカで

は60%, 西欧では500乃至1,000%の高周波がよく用いられるようである。

我々は各種の誘電材料についてその厚さ、電極の間隙、電圧、流速等の諸条件と発生量、電力効率との関係について詳細な測定を続けた結果大体の結論を得、それを基礎として現在中間試験中の試作機が生れた訳である。この発生機は少なくとも数字的には発表されている欧米のものより優秀な成績を示し、使用電圧は50%, 4,500Vの比較的低圧を用い、電極は両極共金属管の多管型式のもので誘電体は内管上に薄膜状に附着せしめる。オゾン発生量は約 $0.75kg/m^2/day$ 、消費電力は $8kW\cdot hr/O_3 1kg$ である。

(4) アルカリ洗滌 酸素を用いる場合は問題はないが、空気を用いると僅か乍ら窒素の酸化物を併生し(50%, 4,500Vの時生成オゾンの $1/200$ 程度で高压、高周波を用いた場合及び原料ガスが濕つていと多くなる)一般にオゾンの妨害となるので5%位のアルカリ水溶液のシャワーを通す必要がある。

(5) オゾン濃度の分析 大量使用の場合は電力効率から考え $1m^3$ 中10g内外の処がコストの点で有利であるので一般にはその辺の濃度で使用されているが、その濃度の分析或はオゾン化合物の廃ガス中のオゾン濃度を知る為には、ヨードカリ液に一定量のハイポを入れてヨードの着色がある迄の時間を測定する方法が一般に用いられているが、最近可視光線(5,600—6,200Å)の吸収を電光式に測定する方法が報告されている。

2. オゾンの利用

前にも述べたようにオゾンの工業的利用は現在の処極めて少なく、漸く一般化学工業にも応用されそうな兆しが見え始めたに過ぎない。オゾン製造工程に用いた例として我々の知る範囲では香料方面でワニリン、ヘリオトロピン、アニスアルデヒド、医薬方面でコーチゾン、それに現在我々も計画しアメリカでも同様の計画が進んでいると云われるオレイン酸の切断位のものである。

オゾンの酸化反応は必ずしも二重結合に附加してそこから切断するもののみではないが結局化学工業に利用されるのはオゾン特有の二重結合に附加切断して、その切断をアルデヒド、ケトン、或はカルボン酸とする反応である。その特徴とする処は収量が一般によい事、二重結合の異動が起らず多くは他のラジカルに余り変化を与えずに酸化切断が円滑に進み、反応後特別な化合物を残さないから精製が容易な点等が挙げられる。

オゾン1kgを製造する動力費を考えて見ると試作機