(昭和35年3月17日受理)

メタノールよりホルムアルデヒドの製造に関する研究 (第1報)

ホルムアルデヒド製造における反応条件 (空気—メ
タノール混合比, 反応温度, 空間速度) に関する研究

山 内 三 郎*

Studies on the Production of Formaldehyde from Methanol. I

Studies on the reaction Conditions (air : Methanol ratio, reaction
temperature, space velocity) on the Production of formaldehyde.

Saburō Yamauchi

In the manufacturing of formaldehyde from methanol, there are so-called an oxidation method of using air in excess and so-called a dehydrogenation method of using insufficient air. In the manufacturing of formaldehyde by the latter method of using methanol in excess in the presence of a single metal catalyst, the author has investigated on the reaction conditions, the method of suppressing the side reaction, the catalyst, and the diameter of reaction furnace, etc. in order to study a possibility of using a single reaction furnace of large size without mixing of water in methanol. This first report deals with the reaction conditions. The result indicated that a standard ratio of air/ CH_3OH should be taken the value of 0.834 l air/g CH_3OH from equilibrium theory and its optimum value was found to be 0.80~0.95 l/g CH_3OH from the experimental result. Nearly 100% of reaction rate was obtained with the reaction temperature at 700°C and the standard ratio of 0.834 l air/g CH_3OH , but the optimum temperature of reaction was indicated to be in the range of 580~680°C as there was the problem of side reaction. Also, a caution was necessary for side reaction, especially the formation of carbon monoxide, by noting the temperature of gas after passing through the catalyst layer as well as the temperature of catalyst layer. The space velocity up to the maximum of 80×10^4 has been experimented. It was indicated that the space velocity had not much influence on the rate of reaction of methanol and the formation of carbon dioxide, but there was a remarkable effect on the formation of carbon monoxide and it was increased with an increase of space velocity. Also, the formation of carbon monoxide was increased by increasing the rate of gaseous flow in spite of the space velocity was kept constant.

* 日本瓦斯化学工業 K.K. 研究所 (新潟市榎町5)

I. 緒 言

メタノールよりホルムアルデヒドの生成は、1868年 Hofmann¹⁾ により発見され、またその工業的製造は1889年ドイツ Die Firma Mercklin und Lösekann²⁾ に始まるものであるが、その製造技術は年を追うて改良が加えられ³⁻⁷⁾、また生産量も増加の途をたどっている。われわれはメタノールよりホルマリンの製造を計画したが、それにとらるべき操作方式は、純メタノールならびに単体金属触媒を使用する、いわゆるメタノール過剰法で、反応炉は操作の簡易化をはかる上から、大口徑単管炉一基によるべきことが考察された。

さてメタノールよりホルムアルデヒド製造に関する研究は、Hofmann¹⁾ に始まり、Tollens⁸⁾、Loew⁹⁾ と続き、ついで Orloff¹⁰⁾ に至って触媒、反応条件に関する詳細な研究が行われ、また工業装置について新しい提案がなされ、これが製造技術は長足の進歩をとげた。さらに1911年、Le Blanc¹¹⁾ らは銀網を触媒として精密な実験を行い、銀は銅にまさることを示し、続いて1920年 Thomas¹²⁾ は、金、銀、銅、金メッキ銅触媒について、反応条件の詳細な検討を行い、銀触媒が実験された触媒中最良で $0.4 \sim 0.5 \text{ g O}_2/\text{g CH}_3\text{OH}$ で最高操作収率 70~73%が、また $0.25 \sim 0.30 \text{ g O}_2/\text{g CH}_3\text{OH}$ で操作収率 50~60%、反応メタノールのホルムアルデヒドへの変化率 92~95%の得られることを示した。しかし1931年 Faith¹³⁾ らは、メタノールの接触酸化について研究し、触媒の熱伝達の良否が、ホルムアルデヒドの収率に大きく影響することを示した。また1938年 Körding¹⁴⁾ は石英の反応管で種々の空気： CH_3OH 比の下で予熱温度の影響を検討し、予熱温度を高めるとホルムアルデヒドの収量を増し、同時に炭酸ガス生成を減少すること、また空気/ CH_3OH の変化、予熱温度の変化、触媒層保温の有無、そのいずれによるも、反応温度を同一とするときは大体同一の収量の得られることを示した。

日本においては、1914年、向井¹⁵⁾ の触媒、反応条件に関する研究があり、ついで1921年、賀田¹⁶⁾ の工業装置についての研究がある。賀田は大型円筒単管反応炉の使用は困難で、内径 27 mm 程度の反応管を多数使用すべきことを提案した。さらに1929年、門脇ならびに山田¹⁷⁾ は銀網を触媒としたホルムアルデヒドの製造について、反応条件の詳細な検討を行い、また不活性ガスの混入、ならびに酸化助剤としての酸化窒素ガス混入の影響を検討し、原料メタノールのホルムアルデヒドへの変化率約 80% の得られることを報告した。しかし賀田¹⁶⁾ は1938年銅網を使用しての 50 mm 管の結果を報

告し、原料メタノールのホルムアルデヒドへの変化率約 37% なることを示した。

以上が単体金属触媒とするメタノールよりホルムアルデヒド製造の系統的研究の主なものであるが、なおこれに関する工業装置に対する記述としては、純メタノールを使用するものとして1935年 Klar¹⁸⁾ または1941年 Homer¹⁹⁾、ついで1949年 Durez 社の方式について Olive¹⁹⁾、また1952年 Spencer Chemical 社の方式について Hader²⁰⁾ らの報告があり、また第二次大戦後 I.G. で採用していることが判明した水蒸気混入原料ガスを使用する方式²¹⁻²⁴⁾ については、1950年 Monsanto 社の方式を Pope²⁵⁾ が、1952年 I.C.I. 社の方式を Hedley²⁶⁾ らが、しかし最近 Aero Research 社の方式を Longmann²⁷⁾ が報告している。その外多数の特許があり、種々改良が試みられている。

しかし以上の研究、工業装置の多くの報告にかかわらず、それらよりはさらに、考察した純メタノールを使用する単管大型反応炉の工業的実施についての十分な知見は得られない。ここに著者はメタノールよりホルムアルデヒドの製造について、さらに詳細な検討を行う必要を考え1953年これが研究を開始した。すなわち、まずメタノール-空気混合比、反応温度、空間速度などの反応条件について詳細実験し、ついで副反応の抑制方式を検討した。これよりスプレー噴射の新しい副反応抑制方式が見出された。続いて触媒の種類、形状、充填状況、活性化、被毒、再賦活などについて研究し、また反応開始の諸問題、たとえば加熱方式、メタノール通過量、メタノール-空気比などを検討した。つぎに反応炉口径に関する一連の実験を行ない、口径増と反応の関係を解析し、純メタノール使用においても、水混入メタノールを使用する I.G. 法と同様の大型反応炉を十分高い反応率、収率の下に使用し得ることを明らかにした。かくて以上の研究に基き、内径 680 mm の工業用反応炉を設計運転し、小口径反応炉に劣らない反応率、収率をもって大量のホルマリンを製造し得ることを実証した。しかし現在本研究を基として、1日 60 t のホルマリン (37% HCHO) を製造する反応炉が純メタノールを使用して運転されている。

以上が本研究の主たるものであるが、なお I.G. 型の水・メタノール混液を使用する方式についても検討を行ない、文献に明らかにされていない反応条件の影響を明らかにした。

つぎに著者はこれら研究項目のそれぞれについて報を追うて報告するものであるが、ここにはまず第1報として反応条件に関する事項を総括し、報告する。

II. 実験装置ならびに方法

1. 実験装置ならびに操作 使用した実験装置は図1のごとくで、反応管は銅製横型内径 34 mm と縦型内径 47 mm との2種類である。

注 記
 T₁ メタノール蒸発器温度計 T₆ 予熱または触媒層温度計 M₃ 触媒前圧力計
 T₂ 空気予熱器温度計 T₇ 空気温度計 F₁ 空気流量計
 T₃ メタノール予熱器温度計 T₈ 凝縮メタノール温度計 F₂ メタノール計測器
 T₄ 混合器温度計 M₁ 空気圧力計 L₁ メタノールレベル計
 T₅ 生成ガス温度計 M₂ メタノール蒸発器圧力計 A 電流計

図1 ホルマリン製造実験装置

操作はまずメタノール蒸発器を加熱し、留出量規定状態に至るを確認した後、弁を切り換え、メタノール-空気混合ガスを反応管に通す。反応管はその周囲をガスバーナーにより加熱し、反応を起させる。反応を開始すれば、温度の急上昇のないよう注意しつつ逐次空気量を増し、所定の混合比とする。かくて5~10min 後反応温度に変化のないことを認めれば、記録をとり試験にはいる。実験中は蒸発器電流ならびに空気量を規定値に保つと共に、廃ガスの分析を15~30min ごとに行なう。生成液は定常状態における所定量を受器に採取し、測容の上その一部を分析に供する。

2. 試料メタノール 工業用精製メタノール(純度99.8%以上)を用いた。

3. 触媒 線径 0.2261 mm, 網目大きさ 0.495 mm の銀網を用いた。

4. 分析

(i) ホルムアルデヒド

日本工業規格ホルマリン中のホルムアルデヒド分析法による。

(ii) メタノール

クロム酸々化法 (Blank & Finkenbeiner 法)²⁸⁾ による。

(iii) ギ酸

日本工業規格ホルマリン中遊離酸測定法による。

(iv) ガス分析

ヘンペル法による。

5. 計算 反応様態の考察に使用した収率ならびにメタノールバランスは、導入空気量とメタノール使用量、ならびに空気と廃ガスの分析値を基にして計算した。なお計算の基礎とした反応式は次のごとくである。

すなわち

(i) ホルムアルデヒド生成反応

(iii) 一酸化炭素生成反応

III. 実験結果ならびに考察

1. メタノール-空気混合比に関する試験 メタノールの脱水素反応に対する平衡恒数を Newton & Dedge の式²⁹⁾ より、また水素の酸化反応(水生成)に対する平衡恒数を Nernst の近似式より求めてメタノールよりホルムアルデヒド生成におけるメタノール反応率、ならびに反応メタノール中の脱水素反応率(平衡時における)を種々の条件について求めると、図2のごとくなる。一般に単体金属を触媒とするホルムアルデヒド生成反応においては、酸化反応と脱水素反応の適当の生起による適温の維持が、収率の向上に最も肝要なことに考えられているが、これよりすると、O₂/CH₃OH の適値として成書⁴⁾に示されている 0.4~0.5 g O₂/g CH₃OH の値は図2に明らかのごとく脱水素反応への期待をきわめて小にするもので、この空気メタノール比は、過大であると考えられ、著者は 0.25 g O₂/g CH₃OH (0.834 l 空気/g CH₃OH) 程度を操作の規準混合比とすべきもの

図2 各種酸素-メタノール混合比におけるメタノール反応率ならびに反応メタノール中の脱水素反応率(平衡時)

と考えた。ちなみに 0.25 g O₂/g CH₃OH において温度 500°C で平衡全反応率 95%, 反応メタノール中の脱水素

反応率 48% である。かくて 0.25 g O₂/g CH₃OH を中心として、そのほぼ 30% より、メタノール-空気爆発上限混合物組成近傍までの実験を自然放冷型 34 mm 銅管で、定メタノール流量下に空気量を変化した形で行い、表 1 に示す結果を得た。

なお反応を自然放冷管で行うことは、空気/CH₃OH の変化は必然温度の変化をもたらすものなので、そこに得られる結果は、混合比のみの影響を示すものではないが、それをも含めての結果を知ることにより実際の意味のあることを考え、本方式にしたがった。

すなわち反応率は空気/CH₃OH に比例して上昇するが、炭酸ガス生成率、一酸化炭素生成率も同様増加するので、理論収率は漸次低下する。たとえば、空気/CH₃OH を 0.26~0.43 l/g にとれば 97% 以上の理論収率が得られるが、反応率は 30% 以下である。しかして空気/CH₃OH を 1.16 l/g にとれば、反応率は 90% 以上にも達するが、理論収率は 87% に下る。工業的には反応率、理論収率ならびに操作の安全性などより、考慮せねばならぬが、ここに使用した程度の反応管では空気/CH₃OH 0.80~0.95 l/g (0.24~0.29 g O₂/g CH₃OH) がその適値と考えられる。これにおけるメタノール反応率は 65~75%, 理論収率は、93~96% である。なお LeBlanc¹¹⁾ らの実験に対しては もちろん、Thomas¹²⁾ の実験に対比しても著者の結果は、同一空気/CH₃OH で反応率が 10~15% 高い。これは著者の実験が、反応管単位断面積当りのメタノール処理量において、数倍ないし 10 数倍高く、したがってこれによる熱蓄積が、脱水素反応を高めたことによるものと考えられる。

表 1 空気-メタノール混合割合の影響

反 応 管: 内径 34 mm 銅製
触 媒: 銀網 (線径 0.2261 mm 網目大きさ 0.495 mm)
型 状 ロール型 (長さ 100 mm)
メタノール流量: 5.10~5.12 kg/hr (9.37~9.40 g/cm²/min)

実 験 番 号	空 気 流 量 m ³ /hr	混 合 割 合		反 応 温 度 ℃	廃ガス組成(%)					酸 素 反 応 率 %	反 応 メ タ ノ ール バ ラ ンス (%)			原 料 メ タ ノ ール バ ラ ンス (%)					*理 論 収 率 %							
											CO ₂	HCHO	CO	CO ₂	HCHO	CO	全	未								
		空 気 /CH ₃ OH l/g	O ₂ /CH ₃ OH		CO ₂	O ₂	CO	H ₂	N ₂		生 成	生 成	生 成	生 成	生 成	生 成	生 成	CH ₃ OH								
			mol/mol																	g/g	生 成	生 成	生 成	生 成	生 成	生 成
31	1.32	0.258	0.077	0.077	336	1.4	1.2	0.0	6.8	90.6	95.3	2.5	13.5	84.0	0.0	0.4	2.2	13.6	0.0	16.2	83.8	97.5				
30	1.35	0.265	0.080	0.080	400	1.7	0.5	0.0	9.5	88.3	98.3	2.8	19.1	78.1	0.0	0.5	3.4	14.3	0.0	18.2	81.8	97.2				
29	2.17	0.426	0.128	0.128	460	1.8	0.2	0.0	17.0	81.0	99.0	2.9	30.0	67.1	0.0	1.0	10.0	22.4	0.0	33.4	66.6	97.1				
28	3.59	0.704	0.211	0.211	553	2.4	0.0	0.0	20.5	77.1	100.0	3.9	35.9	60.2	0.0	2.3	21.1	35.3	0.0	58.7	41.3	96.1				
32	4.43	0.862	0.259	0.259	599	3.0	0.0	0.2	20.7	76.1	100.0	5.1	37.0	57.6	0.3	3.6	26.3	40.8	0.2	70.9	29.1	94.6				
33	5.95	1.161	0.348	0.348	700	3.8	0.0	2.8	21.8	71.6	100.0	7.3	37.7	49.3	5.7	6.6	34.3	44.5	5.2	29.6	9.4	87.0				

* 反応したメタノールに対するホルムアルデヒドに変化したメタノールの百分率(計算値)……(各表同じ)

また空気/ CH_3OH の増大は原料メタノールバランスに示すごとく、酸化反応の絶対量を増加するが、その反応メタノール中に占める割合は、低下する。これは空気量の増大に伴うホルムアルデヒド生成酸化反応以外の酸素消費副反応の増加と温度の上昇からくる脱水素反応の増大に基づくものと考えられる。

2. 反応温度に関する試験 各種 $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 比における温度とメタノール反応率、脱水素反応率の関係は平衡的には、さきに示した図2に明らかで、たとえば $0.25 \text{ g O}_2/\text{g CH}_3\text{OH}$ においては、温度 400, 500, 600°C で平衡メタノール反応率それぞれ 80, 95, 99%, しかし700°Cではほとんど100%になる。しかし実際的には、その影響はメタノール反応率に対するほか、副反応に対するものが問題で、これらについてのさらに詳細な知見を得んため、これが実験を行なった。なお LeBlanc⁽¹¹⁾, Körding⁽¹²⁾ も温度について実験しているが、それらは空気/ CH_3OH の点、あるいは反応管材質の点で工業的に適合しておらず、参考とすべき十分な知見を与えない。

さて著者はまずさきの自然放冷管における空気/ CH_3OH の試験結果から、主として温度にかかわる事項を考察し、次の所見を得た。なお図3は考察の便宜のため、表1を温度を基準として整理し、示したものである。またここにいう温度とは触媒層末端部の温度で一般に層中の最高値である。

すなわち一酸化炭素はほぼ600°Cより生じはじめ、700°C近くで原料メタノールの約5%が一酸化炭素に変

化する。しかし550°C程度まではほとんど一酸化炭素の生成をみない。これより一酸化炭素が $\text{HCHO}=\text{CO} + \text{H}_2$ 反応によって生成するとなると、これは直接には酸素の関与しない反応であるので、空気/ CH_3OH が相当に高くても、なんらかの冷却措置をとることで温度を550°C程度に低下すれば、一酸化炭素生成はほとんどゼロになり得ることが推測される。つぎに336°Cで酸素反応率95.3%が得られるが、これは銀触媒使用における反応開始はこの温度以下で可能であると考えさせるものである。また460°Cでの酸素反応率は99%であるが、これは反応下限温度についての知見を与えるものであり、また工業的実施の最低理論収率を85%程度とすると、反応の上限温度は720°C前後となることが知られる。しかし最適温度範囲は反応率、理論収率より考えて580~680°Cとなろう。つぎに脱水素反応は温度の上昇と共に増大し、たとえば400°Cでは原料メタノールの3.4%が脱水素するのみであるが、700°Cでは34%に達する。

つぎに著者は温度自体の影響をできるだけ抽出して知るために、同一触媒量、同一空気/ CH_3OH 、同一空間速で反応管を保温、または冷却して温度を変化した実験を行なった。結果を表2、図4に示す。

以上より一般的な傾向はさきに自然放冷管において得たものにほとんど同じことが知られる。すなわち炭酸ガス生成率は温度の上昇につれて若干増すが大きな変化はなく、それに比し、一酸化炭素生成率は顕著に変化し、温度の上昇と共に急激に増加する。かくて反応率は温度の上昇と共に増加するが、理論収率は逆に低下する。な

おその急増点は反応の条件により必ずしも一定しないが、600°C前後にある。しかして理論収率85%における反応温度を求めると630~40°Cとなるが、この値はさきに自然放冷管において考察した85%理論収率温度720°Cに対比して相

図3 空気/ CH_3OH を変化して反応温度を維持した場合の自然放冷管の反応様態 (CH_3OH 流量 $5.10 \sim 5.12 \text{ kg/h}$)

表 2 保温 (冷却) により温度を変化した反応温度試験

反応管: 内径 34 mm (実験 35~37) 内径 47 mm (実験 120~122) 銅製

触 媒: 銀網 (線径 0.2261 mm 網目大きさ 0.495 mm)

形状 ロール型 (長さ 100 mm 実験 35~37)

(長さ 50 mm 実験 120~122)

メタノール流量ならびに空気/CH₃OH: 5.22 kg/hr (9.59 g/cm²/min) (0.985~1.01 l/g CH₃OH) (実験 35~37)8.15~8.23 kg/hr (7.84~7.91 g/cm²/min) (0.990~1.01 l/g CH₃OH)

(実験 120~122)

実験 番号	反応 温度 ℃	廃ガス組成 (%)					反応メタノール バランス (%)				原料メタノールバランス (%)						理論 収率 %	反応管の保温または 冷 却 の 方 式
		CO ₂	O ₂	CO	H ₂	N ₂	CO ₂ 生 成	HCHO 生 成 脱水 素 化	CO 生 成	CO ₂ 生 成	HCHO 生 成 脱水 素 化	CO 生 成	全反応 CH ₃ OH	未反応 CH ₃ OH				
37	580	3.0	3.4	0.4	14.8	78.4	6.4	32.9	59.8	0.9	3.9	20.4	37.2	0.6	62.1	37.9	92.8	触媒末端部外部より水冷
36	624	2.8	3.4	0.6	14.9	78.3	5.8	32.3	60.5	1.4	3.7	20.4	38.1	0.8	63.0	37.0	92.8	反応管出口パイプ水冷
35	650	3.5	0.0	8.3	19.4	68.8	8.1	27.0	44.7	20.2	5.5	18.4	30.4	13.7	68.0	32.0	71.7	反応管出口パイプ保温
120	530	2.6	3.0	0.0	14.8	79.6	5.2	31.8	63.0	0.0	3.4	20.6	40.8	0.0	64.8	35.2	94.8	触媒層直下スプレー噴射
121	705	3.3	0.0	6.0	22.1	68.6	7.8	40.1	37.1	15.0	5.2	26.7	24.8	10.0	66.7	33.3	77.2	自然放冷
122	730	3.6	0.0	8.4	24.9	63.1	8.0	38.1	34.5	19.4	6.1	29.2	26.4	14.9	76.6	23.4	72.6	反応管全長保温

図 4 保温 (冷却) 管における反応温度試験
(第 2 表, 実験 35~37)(CH₃OH 5.22 kg/h, 空気/CH₃OH=0.980~1.01 l/g)

当に低い。これは反応管の保温, 加熱などの処置が一酸化炭素の生成に対し反応温度の上昇以上に大きく影響していることのあることを示すもので, それは主として, 触媒層通過後の反応ガスの冷却速度にあると考えられる。すなわち冷却が速かなほど触媒自体の温度は高くとも, あるいは触媒層出口直後の温度は高くとも分解にもとづく一酸化炭素生成はすくなくなるものと考えられる。

3. 空間速度に関する試験 空間速度については, これまでも触媒層長の試験として, また単位触媒層断面積当りのメタノール通過量の試験として行われてお

り^{11, 12, 15, 17)}, 一応の傾向は得られているが, それらの条件範囲のせまいこと, また空気/CH₃OHの大きい, 爆発範囲内のものを使用していることから, 工業的実際の参考とするに十分なものが無い。ここに著者はさきに工業的使用の適値として考察した混合比範囲 0.24~0.29 g O₂/g CH₃OH を標準として, 空間速度最高 80×10⁴ までの実験を行ない, その影響を検討した。なお実験は触媒量一定の下にガス流量を変化する場合とガス流量一定下に触媒量を変化する場合との二つを行った。

i. 触媒量一定における空間速度試験 (メタノール処理量試験)

(A) 反応管径 34 mm, 触媒層長 25 mm における空間速度試験

空気/CH₃OH はできるだけ一定として, 首題の実験を行い表 3 の結果を得た。

すなわち空間速度の増加によって, 炭酸ガス生成率はほとんど変化しないが, 一酸化炭素生成率は顕著に増加し, したがって理論収率は大きく低下する。しかし反応率自体の低下は緩やかで, 空時得量はほとんど空間速度に比例して増加する。また温度は空間速度の増大につれて上昇しているが, これが一酸化炭素増加の一因をなしていることは明らかであろう。なお工業的実施の成績を反応率 65% 以上, 理論収率 85% 以上とすれば, ここにとった条件ではとり得る上限の空間速度は約 20×10⁴ である。しかし 50×10⁴ 程度の空間速度でも, 反応率は 75% 程度を示しているのでも, もし何らかの方法で一酸化炭素生成を抑制できれば, さらに上限空間速度は上昇

表 3 空間速度試験 (メタノール処理量試験)

反 応 管: 内径 34 mm 銅製

触 媒: 銀網 (線径 0.2261 mm 網目大きさ 0.495 mm)

型 状 ロール型 (長さ 25 mm)

空気/CH₃OH: 0.990~1.065 l/g CH₃OH (0.297~0.320 g O₂/g CH₃OH)

実験 番号	メタノール 流 量		反応 温度 ℃	廃ガス組成 (%)					反応メタノール バランス (%)			原料メタノールバランス (%)					理論 収率 %	空時得量 (ホルム アルデヒ ド) kg/l/hr			
	空間速度 l/hr	kg/hr g/cm ² / min		CO ₂	O ₂	CO	H ₂	N ₂	CO ₂ 生 成	HCHO 生 成 脱水素 化	CO 生 成	CO ₂ 生 成	HCHO 生 成 脱水素 化	CO 生 成	全 反 応	未 反 応					
41	119,000	1.54	2.83	465	2.9	0.0	2.9	17.0	77.2	5.5	28.3	60.3	5.9	4.3	21.9	46.6	4.6	77.4	22.6	88.6	44
43	217,000	2.88	5.29	535	3.0	0.0	5.4	20.1	71.5	5.9	31.1	51.4	11.6	4.4	22.9	37.7	8.6	73.6	26.4	82.5	72
42	384,000	5.14	9.45	605	2.5	0.0	11.5	22.1	63.9	5.9	26.3	38.9	28.9	4.2	18.9	27.8	20.6	71.5	28.5	65.2	99
44	476,000	6.30	11.57	635	2.6	0.0	11.8	23.1	62.5	6.0	28.5	36.0	29.5	4.5	21.5	27.2	22.4	75.6	24.4	64.5	126

* 計算値

し得るはずである。

(B) 反応管径 47 mm, 触媒層長 10 mm における空間速度試験

本実験は前記(A)実験にて装置の関係から施行できなかった, 空間速度 50×10^4 以上の影響を見るため, とくに触媒層を 10 mm として試験したものである。結果

を図 5 に示す。

すなわち炭酸ガス生成率は, 空間速度 40×10^4 まではあまり変化しないが, それ以上になると比較的明瞭な上昇を示す。しかし一酸化炭素生成率は空間速度 50×10^4 程度までは, ほとんど直線的に上昇するが, それ以上においては比較的緩慢となる。また反応率は空間速度 50×10^4 以上でその低下率若干大となるが, 空時得量は空間速度 80×10^4 においても未だ上昇の傾向を示す。なお工業的实施において, もしメタノール反応率に 60% の値を許せば副反応の抑制を期待した場合, 上限空間速度は最高 65×10^4 までとり得ることが知られる。

ii. メタノール量一定における空間速度試験 (触媒層長試験) メタノール量, ならびに空気/CH₃OH 一定下に触媒層長を変化した実験を行い, その影響を検討した。使用した反応管は内径 34 mm の銅管でメタノール流量は 5 kg/hr と 7 kg/hr との二つである。まず 5 kg/hr の場合を記述する。

(A) メタノール流量 5 kg/hr における触媒層長試験

首題の条件において触媒層長を 25~175 mm の間に变化して, その影響を調べ, 表 4 の結果を得た。すなわち触媒の増加(触媒層長の増大)に伴ない, 一酸化炭素生成率は減少し, 最長 175 mm でほとんどゼロになる。この結果は LeBlanc¹¹⁾ らの触媒層を長くすると損失の増加するという所見, また門脇¹²⁾ らのある程度以上 (20~60 mm 以上) の長さの触媒層は却って損失を増加するという所見と一致しないが, これは前記諸研究者と著者の実験条件の相違, 特

図 5 空間速度試験 (管径 47 mm, 触媒層長 10 mm)
(空気/CH₃OH=0.956~0.974 l/g)

表 4 触媒層長試験 (空間速度試験)

反 応 管: 内径34 mm 銅製
触 媒: 銀網 (線径 0.2261 mm 網目大きさ 0.495 mm)
形状 ロール型

メタノール流量: 5.12~5.40 kg/hr (9.42~9.92 g/cm²/min)

空気/CH₃OH: 0.973~1.025 l/g (0.292~0.308 g O₂/g CH₃OH)

実験 番号	触媒層長 mm	空間速度 1/hr	反応温度 ℃	触媒抵抗 mm Hg	廃ガス組成 (%)					反応メタノール バランス (%)				原料メタノールバランス (%)					理論 収率 %	
					CO ₂	O ₂	CO	H ₂	N ₂	CO ₂ 生成	HCHO 生成		CO 生成	CO ₂ 生成	HCHO 生成		CO 生成	全反応 CH ₃ OH		未反応 CH ₃ OH
											脱水素	酸化			脱水素	酸化				
42	25	384,000	605	23	2.5	0.0	11.5	22.1	63.9	5.9	26.3	38.9	28.9	4.2	18.9	27.8	20.6	71.5	28.5	65.2
46	50	197,000	607	30	2.7	0.0	5.2	20.4	71.7	5.1	31.1	53.0	10.8	4.0	24.3	41.4	8.4	78.1	21.9	84.1
50	75	132,000	630	—	2.7	0.0	4.2	20.6	72.5	4.9	32.8	53.9	8.4	3.7	24.9	40.9	6.5	76.0	24.0	86.7
54	100	98,800	640	36	3.0	0.0	3.5	20.8	72.3	5.7	34.5	52.9	6.9	4.3	26.3	40.4	5.3	76.3	23.7	87.4
58	125	79,100	645	43	3.0	0.0	3.2	20.0	73.8	5.5	33.3	54.9	6.3	4.3	25.6	42.3	4.9	77.1	22.9	88.2
62	175	57,900	605	70	3.0	0.0	0.1	19.3	77.6	5.0	34.9	59.9	0.2	4.0	28.0	48.0	0.1	80.1	19.9	94.8

に空気使用量の相違 (前記研究者らのそれは 0.43~0.46 g O₂/g CH₃OH できわめて高い) に大きくよるものと考えられる。なおここに著者の得た、触媒層長を長くするほど (同一流量では空間速度は小になる) 一酸化炭素生成の小となるという結果は、さきに著者が触媒層長一定の条件で行った流量試験においてガス量を小にするほど、すなわち空間速度を小にするほど一酸化炭素生成が少なくなるという所見と全く一致する。

触媒層長の変化による炭酸ガス生成率ならびに反応率の変化はあまりない。しかし触媒層長を短くするほど (これは空間速度の増加を意味するが) 一酸化炭素生成率を増加するので理論収率は減少する。なお反応温度と触媒層長の変化は必ずしも関連しないから、触媒層長を短くした場合の一酸化炭素生成率の上昇はここに示した反応温度の変化では説明しにくい。これは接触時間自体に大きく影響する所があり、また触媒はホルムアルデヒド分解反応抑制の作用をもつことを推定させる。

(B) メタノール流量 7 kg/hr における触媒層長試験

メタノール流量大略 7 kg/hr において触媒層長を 25~125 mm の間に变化した実験を行った。

なお空気/CH₃OH の比較的高い場合 (0.285~0.315 g O₂/g CH₃OH) と比較的低い場合 (0.265~0.276 g O₂/g CH₃OH) の二つを試験した。結果を図 6 に示す。

(a) 空気/CH₃OH = 0.950~1.05 l/g (0.285~0.315

図 6 触媒層長試験 (CH₃OH 約 7 kg/hr, 管径 34 mm)

(—) 空気/CH₃OH 0.883~0.921 l/g

(---) 空気/CH₃OH 0.950~1.05 l/g

g O₂/g CH₃OH) の場合

図 6 において破線で示してあるのがその結果であるが、それは前記(A)の場合とほとんど同じである。

すなわち触媒層長を増加するほど一酸化炭素生成率は減少し、したがって理論収率は増大する。また触媒層長による反応温度の変化はほとんどなく、さきの試験と同様、一酸化炭素生成率の変化を反応温度の変化で説明す

ることはできない。なおこれ以上増大せしめる必要がないという意味での触媒層長は、図において一酸化炭素生成率の水平となる点、すなわち 100 mm 程度にあると思われるが、この場合の空間速度はほぼ 12×10^4 である。

(b) 空気/ $\text{CH}_3\text{OH}=0.883 \sim 0.921$ l/g (0.265~0.276 g O_2 /g CH_3OH) の場合

結果は図6に実線で示したが、それは上記(a)の高い空気/ CH_3OH の場合に比しいちじるしい相違を示した。すなわち空気/ $\text{CH}_3\text{OH}=0.950 \sim 1.05$ l/gの場合触媒層長 25 mm においては(空間速度 43×10^4) 23%の一酸化炭素生成率を示すが、この場合には2.5%程度の一酸化炭素生成率を示すに過ぎず、しかもそれ以上触媒層長を増加してもほとんど変化を見ない。したがって理論収率は触媒層長に関せずほぼ一定である。また高空気倍率の場合は、触媒層長による反応率の変化はほとんど見られないが、低空気倍率では触媒層長の短い場合いくぶん減少し、75 mm 程度で大体一定に達した。理論収率は触媒層長によってほとんど変わらないから、この 75 mm を必要にして十分な触媒層長と考えてよく、したがって下限空間速度(これ以上低下する必要のないという意味での空間速度)は約 15×10^4 となる。

なお反応温度は触媒層長の短い場合いくぶん低下した。以上より空気/ CH_3OH の値は触媒層長の影響に顕著な作用をおよぼすことが知られ、その値を小にすれば(0.28 g O_2 /g CH_3OH 以下)理論収率に及ぼす触媒層長の影響はほとんど消去し得ることが知られる。また逆に触媒層長を大にすれば、(ここにとった実験範囲ではほぼ 100 mm 以上)空気/ CH_3OH の影響はいちじるしく低下し得ることが知られる。

これより工業操作において、その条件を定める場合、ある程度、空間速度に無関係に操業しようとするれば、空気/ CH_3OH は反応率の許す範囲でできるだけ低くとることが必要であり、また空気/ CH_3OH の影響を小さくするにはできるだけ空間速度を小さくすることが必要であることが知られる。

iii. メタノール流量試験と触媒層長試験の

図7 空間速度の影響 (34 mm 管, 空気/ CH_3OH : 0.973~1.07 l/g)

空間速度を標準としての比較 著者は空間速度試験として、前、i, ii 項において、触媒容積を一定としてメタノ

図8 各種触媒層長における空間速度とCO生成率ならびに理論収率の関係 (反応管内径 47 mm)

ール流量を変化した場合(いわゆるメタノール流量試験)とメタノール流量を一定にして、触媒容積を変化した場合(同一反応管ではいわゆる触媒層長試験)の二つを報告した。ここにそれらメタノール流量試験と触媒層長試験を空間速度を標準として比較して見る。さて図7はさきに記述した i (A) と ii (A) の結果の総括である。

これより明らかにメタノール流量一定における触媒量の影響も、また触媒容積一定におけるメタノール流量の影響も、原料ガス空間速度を標準として考えるときは、それらは全く同様の関係にあり、一酸化炭素生成率は空間速度を大にするとともに、上昇し理論収率は低下することが知られる。しかし同一反応管では空間速度は一定でもガス通過量(空気/ CH_3OH が同一のときはメタノール処理量で示されるが)の大なるほど一酸化炭素生成率は大となり、理論収率は低下する。これは空気/ CH_3OH が同一で空間速度を等しくする場合、反応率はほとんど差がないので、結局ガス処理量の大なるほど、反応管単位断面積当りの発熱量が大きくなることによると考えられる。このことは工業的には重要なことで、空間速度は単位断面積当りのガス通過量も考慮の上に決定せねばならぬことを知らせるものである。なおこれらの関係をさらに明確ならしめるため図8に各種触媒層長における空間速度と一酸化炭素生成率の関係を示した。

これより明らかに同一空間速度においては一酸化炭素生成率は触媒層長の長いもの、すなわち原料メタノール処理量の大なるものにおいて大きくなることが知られる。

附 記

本研究の発表を許可された会社当局、ならびに研究の遂行に当り懇篤なご指導を賜った当社、副社長江口孝博士、研究所長山本為親博士、第一製造部長宮崎正雄氏、また実験に協力を頂いた島宗静男氏に厚く感謝致します。

文 献

- 1) A. W. Hofmann, *Ann.* **145** 357 (1868); *Ber.* **2**

- 152 (1869)
- 2) G. Bugge, *Chem. App.* **18** 157 (1931)
- 3) M. Klar, *Chem.-Ztg.* **59** 741 (1935)
- 4) 柴田, 触媒化学 第4巻(ホルマリン合成) (1938) 尚賢堂
- 5) 江口, メタノール及びホルマリン, p 135 (1941) 共立社
- 6) J. F. Walkar, *Formaldehyde* 2 Ed. (1953) Reinhold
- 7) H. Hausdörfer, *Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie* 3. Aufl. Bd. 7 S. 656 (1956)
- 8) B. Tollens, *Ber.* **15** 1629 (1882); *Ber.* **19** 2133 (1886)
- 9) O. Loew, *J. Prak. Chem.* (2) **33** 321 (1886)
- 10) J. E. Orloff, *Formaldehyde*, (1909) J. A. Barth
- 11) M. Le Blanc, E. Plaschke, *Z. Elektrochem.* **17** 45 (1911)
- 12) M. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **42** 867 (1920)
- 13) W. L. Faith, D. B. Keyes, *Ind. Eng. Chem.* **23** 1250 (1931)
- 14) *PB* 73452
- 15) 向井, 工化 **17** 1118 (1914)
- 16) 賀田, 工化 **24** 228 (1921)
- 17) 門脇, 山田, 大工試報 第10回 第7号 (1929)
- 18) H. W. Homer, *J. Soc. Chem. Ind.* (London) **60** 213 (1941)
- 19) T. R. Olive, *Chem. Eng.* **56** No 2 130, 146 (1949)
- 20) R. N. Hader, R. D. Wallace, R. W. McKinney, *Ind. Eng. Chem.* **44** 1508 (1952)
- 21) *BIOS* 978
- 22) *BIOS* 1331
- 23) *FIAT* 999
- 24) *PB* 103990
- 25) L. B. Pope, *Chem. Eng.* **57** No 1, 102 (1950)
- 26) J. A. J. Hedley, F. F. Snowden, *Ind. Chemist.* **28** 311 (1952)
- 27) C. W. Longmann, *Ind. Chemist.* **32** 307 (1956)
- 28) O. Blank, H. Finkenbeiner, *Ber.* **39** 1326 (1906)
- 29) R. H. Newton, B. F. Dodge, *J. Am. Chem. Soc.* **55** 4747 (1933)