(昭和35年10月15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6報)

ホルムアルデヒド製造における反応炉に関する研究

山 内 三 郎*

Studies on the production of formaldehyde from methanol. VI

Studies on the reactor size in the production of formaldehyde

Saburo YAMAUCHI

The effect of using various diameters of 34, 47, 69, 100, and 230mm of reaction tubes on the formation of formaldehyde has been investigated. Also, a few experiments related to reactor construction materials have been carried out. The results indicated that using of larger diameter of reaction tube gave more formation of side-reaction products, especially of carbon dioxide, than using of tubes with smaller diameters and the temperature of reaction became higher in lower air-content. From the above fact, in using of larger diameter of reaction tube, for suppression of the side reaction and prevention of fusion of catalyst, it was necessary to decrease the air/methanol ratio and decrease the rate of passage of methanol per unit cross sectional area of the reaction tube as well as the selection of suitable depth of catalyst layer and the amount of spraying in order to suppress the formation of carbon monoxide and lowering as well as maintaining the uniformity of temperature of catalyst layer. Under a satisfactory operation of the above procedure, test with reaction tube with a diameter of 230 mm (max reactor in tests) with passage of methanol at the rate of $1.37 \text{ g/cm}^2/\text{min}$ and with air/methanol ratio of 0.98~99 l/g gave 75% reaction rate of methanol and 91~92% of theoretical yield. Thus, it was considered that the reaction rate above 60% and 90% of theoretical yield were obtainable under the suitable condition of reaction even with the use of reaction tube having a diameter above 230 mm, and a description was made on an apparatus for industrial operation of manufacturing of 37% formalin at the rate 10 t/day with the use of a furnace having a single reaction tube having a diameter 680 mm. Results of a few experiments of using different metals for the reaction tube indicated that using of copper was the most suitable though 18-8 chromium-nickel steel could be used, but using of soft steel was unsatisfactory.

I. 緒 言

メタノールよりホルムアルデヒドの製造は装置、なら

びに操作の簡易化をはかる上から、使用する反応炉は大口径の単管炉1基によることが最も望ましい。

しかし純メタノールを原料とするホルムアルデヒド製造の方式では反応管の大型化は副反応の増大をもたらす

* 日本瓦斯化学工業 K. K. 研究所 (新潟市榎町5)

ことからきわめて困難で¹⁾、これまで 0.5 t/日 (37% ホルムアルデヒド液) 程度のものが使用されていたに過ぎない²⁾。

ここに著者は 34 mm, 47 mm, 69 mm, 100 mm, 230 mm, としだいに管径を大きくした実験を行ない、管径の増大による反応様態の変化を明らかにするとともに、それらの結果を基として、工業用反応炉、ならびに大口径管の工業的实施についての考察を行なった。また反応管材料についての知見を得るため 18-8 クロム-ニッケル鋼および軟鋼を使用しての実験を一、二、施行した。

つぎにこれらの結果を記述する。

II. 実験装置ならびに方法

1. 実験装置ならびに操作 34 mm ならびに 47 mm 管の実験は第1報¹⁾の記述と同様の装置、操作で行われたが、69 mm, 100 mm, 230 mm の反応管は第3報¹⁾記述の方法で行われた。なお 230 mm 管における反応開始は第5報⁵⁾記述の方法で行われた。

2. 試験メタノール 第1報に記述したものと同様である。

3. 触媒 主として銀触媒を用いたが、種類、形状、寸法などの詳細は、それぞれの過程で説明した。

4. 分析ならびに計算 第1報の記述と同様である。

III. 実験結果ならびに考察

1. 34 mm と 47 mm 反応管におけるホルムアルデヒド製造試験 同一メタノール流量、同一空間速度、(触媒量, メタノール流量, 空気/CH₃OH は同

一条件, 触媒層長は異なる)の結果を 図1に、同一触媒層長、同一空間速度、(触媒量, メタノール流量は異なる。空気/CH₃OH は同一条件)の結果を表1に示した。

これより前者の条件では反応管差はほとんど見られないが、後者の同一触媒層長、同一空間速度の条件では、47 mm 管において炭酸ガス生成率の明らかな増大が見

図1 34 mm 反応管と 47 mm 反応管におけるホルムアルデヒド製造試験

表1 34 mm と 47 mm 反応管におけるホルムアルデヒド製造試験

反応管: 銅製 縦型 (47 mm 管) 横型 (34 mm 管)

触媒: 銀網 (線径 0.2261 mm, 網目大いさ 0.495 mm)

型状 ロール型

実験 番号	反応 管内 径 mm	触 媒 層 長 mm	メ タ ノ ール 流 量 kg/hr	空 間 速 度 1/hr	空 気 CH ₃ OH l/g	反 応 温 度 ℃	腐ガス組成 (%)					反応メタノールバランス (%)				原料メタノールバランス (%)						総 理 論 収 率 %
							CO ₂	O ₂	CO	H ₂	N ₂	CO ₂ 生 成	HCHO		CO 生 成	CO ₂ 生 成	HCHO		CO 生 成	全 反 応 CH ₃ OH	未 反 応 CH ₃ OH	
													脱 水 素	成 酸 化			脱 水 素	成 酸 化				
46	34	50	5.12	196900	1.025	604	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
121	47	50	8.19	163000	1.012	617	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
50	34	75	5.36	132200	0.973	627	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
106	47	75	8.34	108400	0.988	663	3.8	0.0	4.0	21.2	71.0	7.5	36.2	48.0	8.3	5.6	26.9	35.8	6.2	74.5	25.5	84.2
25	34	100	2.93	57100	1.075	640	3.5	0.0	0.5	20.6	75.4	6.0	37.7	55.4	0.9	5.2	32.5	47.8	0.8	86.3	13.7	93.1
33	34	100	5.12	104900	1.155	600	3.8	0.0	2.8	21.8	71.6	7.3	37.7	49.3	5.7	6.6	34.3	44.5	5.2	90.6	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)

図2 69 mm 反応管によるホルムアルデヒド製造試験 (47 mm 反応管と比較)

られ、管径の増大に相応しての処理量の増大は副反応、とくに炭酸ガス生成率の増大の点で大きな困難に直面することが知られた。なお表1の下2段に34 mm 管の触媒層長100 mm の場合の実験結果を示したが、これは反応率に86~90% の高値をとった場合も空間速度を 10×10^4 以下にとれば、34 mm 管では87~94% の理論収率の得られることを示したものである。

表2 69 mm 反応管によるホルムアルデヒド製造試験 (47 mm 反応管との比較)

反応管：銅製 縦型

触媒：線径0.2261 mm ならびに線径0.5105 mm 銀線の3~5 mm 切断片

実験 番号	反応 管内 径 mm	触媒層 長 mm	メタノール 流 量		空 間 速 度 1/hr	空 気 CH ₃ OH l/g	反 応 温 度 ℃	ス プ レ ー の 有 無	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 %
			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	CO 生 成	CO ₂ 生 成	HCHO 生 成 脱 水 素	CO 生 成	全 反 応 CH ₃ OH	未 反 応 CH ₃ OH			
202	69	70	21.1	9.41	130500	0.923	720	有	3.2	0.0	0.218	278.4	5.533	560.6	0.4	4.0	23.9	43.4	0.3	71.6	28.4	94.1		
203	69	70	20.8	9.29	128700	0.924	714	有	3.4	0.0	0.119	377.2	6.035	658.2	0.2	4.4	25.9	42.4	0.1	72.8	27.2	93.8		
204	69	70	21.5	9.55	131900	0.913	694~714	有	3.7	0.0	0.320	875.2	6.638	354.6	0.5	4.8	28.1	40.0	0.4	73.3	26.7	92.9		
205	69	70	10.9	4.84	70600	1.005	650~659	有	3.6	0.0	0.519	876.1	6.436	456.8	0.9	5.0	28.8	44.6	0.7	79.0	21.0	92.7		
206	69	70	21.2	9.48	130500	0.916	688	有	3.6	0.0	0.221	275.0	6.438	54.5	0.3	4.7	28.8	40.5	0.3	74.3	25.7	93.3		
197	47	80	11.30	10.9	132000	0.933	733	無	3.2	0.0	0.617	179.1	5.731	261.9	1.2	4.0	21.9	43.5	0.8	70.2	29.8	93.1		
193	47	80	11.00	10.6	134200	1.010	780	有	2.6	0.0	0.016	580.9	4.330	165.6	0.0	3.3	23.3	50.6	0.0	77.2	22.8	95.7		
200	47	80	9.08	8.80	111200	1.014	695	無	3.2	0.0	0.319	077.5	5.634	659.3	0.5	4.5	27.5	47.1	0.4	79.5	20.5	93.9		
201	47	80	8.21	7.93	103000	1.059	754	有	2.8	0.1	0.717	677.8	7.033	058.6	1.4	5.4	25.8	46.0	1.1	78.3	21.7	91.6		
194	47	80	11.3	10.9	144000	1.086	820	有	3.2	0.0	0.216	680.0	5.730	963.0	0.4	4.7	25.1	51.1	0.3	81.2	18.8	93.9		

2. 69 mm 反応管によるホルムアルデヒド製造試験 結果を47 mm 管と比較して表2ならびに図2に示した。

これより空気/CH₃OH 比が69 mm 管において小なるにもかかわらず、炭酸ガス生成率は一般に47 mm 管より大きく、ために理論収率は総括して低いことが知られる。なお一酸化炭素生成率はスプレーによる冷却を行なうことにより低下できるので、反応管径の影響は全く見られない。本実験は空間速度のほぼ等しい条件で試験しているのであるから、69 mm 管は空気使用率の小なるだけ、副反応の防止には都合のよいはずであるが、実際には以上に示したごとく、炭酸ガス生成反応が増大している訳で、前記(1)に記述した34 mm 管と47 mm 管の所見と同様、2つの比較対象のうち大口径管の方が同一反応条件においては常に副反応、とくに炭酸ガス生成反応が大となり、したがってホルムアルデヒドの収率が低下することが知られるものである。

この原因は要するところ生成熱量と反応帯冷却面積の関係にあり、反応管径の大なる程、単位反応管断面面積当りの通過メタノール流量が同一の場合には、生成熱量に対する冷却面積の割合が小となるによるものである。

3. 100 mm 反応管によるホルムアルデヒド製造試験 結果を69 mm 管と比較して表3ならびに図3に示した。

まず触媒層長は同一の条件にての試験結果、すなわち100 mm 管A部の実験と69 mm 管の実験の比較をすると、空気/CH₃OH は100 mm 管において小なるにもかかわらず、炭酸ガス生成率は常に69 mm 管より大き

く、ために理論収率は低下する。なお一酸化炭素生成率はスプレー冷却を行っても 100 mm 管において、常に大きい値を示すが、これは反応管径の増大によるというより、むしろスプレー噴射量が装置上制限をうけ、処理ガス量に対して適当量の噴射ができていなかったことによるものである。また実験 225 ではメタノール通過量が僅少なるにもかかわらず、一酸化炭素生成率、炭酸ガス生成率がともに高いが、これは空気/CH₃OH の大きいことと、スプレーの噴射を反応温度維持の必要から、一応 80 mmHg 程度の噴射圧力に（一般には 400~600 mmHg である）止めたことによるものである。

さて空間速度は 100 mm 管においては 69 mm 管におけるより、若干小さい値で行なわれており、かつ空気/CH₃OH 比も小さい値で行なわれているから、反応の条件としては 100 mm 管の方が副反応の低減には都合がよいように考えられるが、実際には以上のごとき結果が得られた訳で、前項同様大口径管は同一条件においては副反応の生起、とくに炭酸ガスの生成の大きくなることが知られるものである。

また空気/CH₃OH 比と反応温度の関係をみると、100 mm 管は処理するメタノール量にもよるが、少なくとも触

図 3 100 mm 反応管によるホルムアルデヒド製造試験 (69 mm 反応管と比較)

媒層長を 70 mm 程度にとり空間速度を 10×10^4 程度とするときは、空気/CH₃OH は 0.82~0.83 l/g で 750~760°C を示し、かりに副反応の生起が少なくとも、触媒

表 3 100 mm 反応管によるホルムアルデヒド製造試験 (69 mm 反応管との比較)

反応管：銅製 縦型

触 媒：線径 0.2261 mm ならびに線径 0.5105 mm 銀線の 3~5 mm 切断片

実験 番号	反応 管内 径 mm	触 媒 層 長 mm	メタノール 量		空 間 速 度 l/hr	空 気 CH ₃ OH l/g	反 応 温 度 ℃	ス プレー の有 無	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 %		
			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	CO 生 成	CO ₂ 生 成	HCHO 生 成 脱 水 素 酸 化	CO 生 成	全 反 応 CH ₃ OH	未 反 応 CH ₃ OH			
225	100 ^④	67	6.45	1.37	20210	0.961	624	有	4.9	0.1	0.9	19.5	74.9	9.7	38.3	50.2	1.8	6.9	27.1	35.5	1.2	70.7	29.3	88.5
230	100 ^④	67	34.6	7.36	100000	0.832	760	有	4.1	0.1	0.6	18.3	76.9	7.7	35.1	56.2	1.0	4.7	21.7	34.8	0.7	61.9	38.1	91.3
228	100 ^③	67	29.4	6.25	85200	0.830	730	有	4.2	0.0	0.8	17.6	77.4	8.0	33.7	56.7	1.6	4.9	20.4	34.3	0.9	60.5	39.5	90.4
226	100 ^④	67	23.4	4.97	71400	0.827	720	有	4.1	0.2	0.5	17.6	77.6	7.6	33.9	57.5	1.0	4.6	20.4	34.7	0.6	60.3	39.7	91.4
229	100 ^④	67	33.8	7.18	97300	0.823	752	有	4.2	0.1	0.9	17.2	77.6	8.1	33.2	56.9	1.8	4.8	19.6	33.6	1.0	59.0	41.0	90.1
204	69	70	21.5	9.55	131900	0.913	704	有	3.7	0.0	0.3	20.8	75.2	6.6	38.3	54.6	0.5	4.8	28.1	40.0	0.4	73.7	26.7	92.9
206	69	70	21.2	9.48	130500	0.916	688	有	3.6	0.0	0.2	21.2	75.0	6.4	38.8	54.5	0.3	4.7	28.8	40.5	0.3	74.3	25.7	93.3
202	69	70	21.1	9.41	130500	0.923	720	有	3.2	0.0	0.2	18.2	78.4	5.5	33.5	56.0	0.4	4.0	23.9	43.4	0.3	71.6	28.4	94.1
203	69	70	20.8	9.29	128700	0.924	714	有	3.4	0.0	0.1	19.3	77.2	6.0	35.6	58.2	0.2	4.4	25.9	42.4	0.1	72.8	27.2	93.8
205	69	70	10.9	4.84	70600	1.005	655	有	3.6	0.0	0.5	19.8	76.1	6.4	36.4	56.8	0.9	5.0	28.8	44.6	0.7	79.0	21.0	92.7
234	100 ^③	25	16.45	3.49	133000	0.920	[445]	有	3.6	0.0	0.3	18.0	78.1	6.4	33.7	59.4	0.5	4.5	23.5	41.5	0.4	69.9	30.1	93.1
233	100 ^③	25	6.32	1.35	51300	0.925	[68]	有	3.2	0.0	0.0	17.7	79.1	5.6	32.9	61.5	0.0	4.0	23.3	43.6	0.0	70.9	29.1	94.4
231	100 ^③	25	6.52	1.39	55400	1.000	[60]	有	3.8	0.0	0.2	16.5	79.5	6.8	31.7	61.6	0.4	5.0	23.2	44.8	0.3	73.3	26.7	92.8

※ [] 内温度は触媒層直下温度

の溶融などの懸念から、それ以上の空気量の増大は不可能なことが考察される。このことは換言すれば、反応率にある極限をとらざるを得なくなることを示すものであって、同一触媒層長、同一メタノール空間速度であれば反応管径が大きいほど、低空気倍率、したがって低反

応率で操作せざるを得ないことを知らせるものである。

以上、大口径管になるほど、同一反応条件では副反応が多く、また触媒溶融などの懸念から空気/CH₃OH を小とせねばならぬことを明らかにしたが、工業的にはある程度以上の反応率が必要であり、それは少なくとも 60% 以上と考えられる。ここに 100 mm 管の実験は反応率においていささか低く、理論収率 90% 以上の維持において、さらに高い反応率の得らるべき何らかの処置が求められることになる。かくて著者はこれが方策に関し、つぎの考察を行った。

すなわち

(A) 反応熱の除去をこれまでのごとく単なる外壁よりの放冷により半径方向への熱除去によって行うのみでなく、単体銀触媒の熱伝導の良好なることを利用して、スプレー噴射による軸方向への熱除去をはかることにより、外壁より離れた触媒の過熱を防止し、反応管径の増大に伴う諸影響の低減をはかること。

(B) しかしして以上を実施するには触媒層の厚さが問題であるが、すなわち厚過ぎるとき (50 mm 以上) はスプレー噴射による反応熱の除去は不十分であり、また薄過ぎるときは (10 mm 以下) 冷却が強すぎて反応停止を招くおそれがある。これより触媒層としては 20~40 mm が適当であること。

(C) かくてさらに触媒単位断面積当りの発熱量を小にするためメタノール通過量を 1~2 g/cm²/min (触媒の単位断面積 (cm²) を単位時間 (min) に通過するメタノール重量 (g) にまで低下すること、

などである。

かくて以上の考察に基づき触媒層長を 25 mm として

図 4 230 mm 反応管によるホルムアルデヒド製造試験 (100 mm 反応管との比較)

表 4 230 mm 反応管によるホルムアルデヒド製造試験 (100 mm 反応管との比較)

反応管: 銅製 縦型

触 媒: 線径 0.2261 mm ならびに線径 0.5105 mm 銀線の 3~5 mm 切断片

実験 番号	反応管内 径mm	触媒層長 mm	メタノール 流 量		空間 速度 1/hr	空 気 CH ₃ OH l/g	反 応 温度 ℃	ス プレー の有無	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 %			
			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 CH ₃ OH		未 反 応 CH ₃ OH		
266	230	*30	34.4	1.383	44400	0.914	620~485	有	4.6	0.0	1.2	17.9	76.3	8.9	34.5	54.2	2.4	5.9	22.7	35.6	1.6	65.8	34.2	88.7
251	230	30	21.2	0.852	27400	0.916	650~610	有	4.2	0.0	0.6	20.2	75.0	7.8	38.0	53.1	1.1	5.5	27.0	37.7	0.8	71.0	29.0	91.1
254	230	30	34.1	1.372	46100	0.989	654~605	有	4.0	0.2	0.0	18.8	77.0	7.4	36.3	56.3	0.0	5.5	27.2	42.2	0.0	74.9	25.1	92.6
255	230	30	34.2	1.373	45900	0.980	670~640	有	4.2	0.2	0.4	19.8	75.4	7.8	38.0	53.4	0.8	5.9	28.5	40.0	0.6	75.0	25.0	91.4
242	230	30	34.9	1.400	47000	0.983	690~610	有	4.2	0.3	1.5	18.6	75.4	8.2	35.2	53.5	3.1	5.9	25.2	38.3	2.3	71.6	28.4	88.3
234	100 [Ⓐ]	25	16.45	3.49	133000	0.920	[445]	有	3.6	0.0	0.3	18.0	78.1	6.4	33.7	59.4	0.5	4.5	23.5	41.5	0.4	69.9	30.1	93.1
233	100 [Ⓑ]	25	6.32	1.345	51300	0.925	[68]	有	3.2	0.0	0.0	17.7	79.1	5.6	32.9	61.5	0.0	4.0	23.3	43.6	0.0	70.9	29.1	94.4
231	100 [Ⓒ]	25	6.52	1.385	55400	1.000	[60]	有	3.8	0.0	0.2	16.5	79.5	6.8	31.7	61.1	0.4	5.0	23.2	44.8	0.3	73.3	26.7	92.8
225	100 [Ⓓ]	67	6.45	1.370	20210	0.961	624	有	4.9	0.1	0.9	19.5	74.9	9.7	38.3	50.2	1.8	6.9	27.1	35.5	1.2	70.7	29.3	88.5

* 触媒層の下半分に銅線切断触媒を用いたがこれはスプレーによる銀の過冷却を防止する意味をもつたものである。

※ [] 内温度は触媒層直下温度

の実験を行ない、表 3 100 mm 管 B に示す結果を得た。これと 100 mm 管 A、また 69 mm 管の結果を比較してつぎのことが知られる。

すなわち、実験 231 と実験 225、また実験 234 と実験 226 の比較より触媒層を短くしてスプレーによる触媒の冷却が適度に行なわれるごとくするとき、炭酸ガス生成は小となり、理論収率が大きく上昇することが知られる。

また実験 231~234 と実験 202~206 の比較から 100 mm 管においてもメタノール通過量を $1.4 \text{ g/cm}^2/\text{min}$ 程度にし、かつスプレーによる触媒冷却を十分に行なうときは、副反応とくに炭酸ガス生成の顕著な低下が見られ、ほとんど 69 mm 管のそれに等しい成績が得られることが知られる。

以上の事象は前記の考察の妥当なることを明らかにしたものであり、これより大口径反応炉を工業的に使用し得る可能性はきわめて大となったものである。

4. 230 mm 反応管によるホルムアルデヒド製造試験
前項において大口径反応炉の工業的使用につき検討し、その可能性きわめて大なることを明らかにしたが、ここにはさらに、その確認を行うため、直径 230 mm の反応管を作製し、検討した。結果を 100 mm 管のそれと比較し表 4、図 4 に示す。

以上より次のことが知られる。

すなわちメタノール通過量を $1.4 \text{ g/cm}^2/\text{min}$ 、また触媒層長を 30 mm としてスプレーによる冷却の効果が触媒の下面のみでなく、反応部の触媒にも適切に及ぶごとく操作する場合は、230 mm の大口径管においても空気/ CH_3OH を $0.9\sim 1.0 \text{ l/g}$ とすることができ、したがって反応率も 70% 以上とすることが可能である。なおこの場合の理論収率は 90% 程度が得られる。このことは炭酸ガス生成率や、触媒温度上昇を懸念することなしに、これまで 69 mm 管以下の小口径管に用いた条件を、230 mm ないし、それ以上の大口径管にも採用し得ることを示すものである。

しかしスプレー噴射による触媒冷却の効果の大きいことは実験 242、254、255 の結果（触媒層長 30 mm でスプレーにより触媒発熱部の冷却をはかった 230 mm 管の結果）が実験 225 の結果（触媒層長 67 mm でスプレーによる冷却は行い、触媒の発熱部まで適切な冷却の及んでいない 100 mm 管の結果）に対比して炭酸ガス生成率の小となることよりも明らかに知られるところである。しかしいずれも触媒の冷却を同様に考慮して行なった実験では実験 231~234 と実験 242~266 の比較で明らかとなつて、反応管径の大なる方において、多少炭酸

ガス生成率が高いことが知られる。

以上で反応管径を大きくして行く場合、反応様態がいかに変化するかが明らかにされたと考えるが、つぎにその結果に基づいて工業用反応炉についての若干の考察をする。

5. 工業用反応炉に関する考察 まず一般論としていえることは、

i 反応の条件 反応の結果（反応の様態）ならびに操作管理上の問題に条件を加えず、単に所定生産を上げることのみを目的とした合成炉を考察する場合は、反応管径の大小などは全く問題にならず、小口径反応炉の多数を用いること、また小口径反応炉の移管束炉を用いること、ないしは大口径反応炉の単管炉を用いること、そのいずれにおいても反応条件の任意の改変のもとに満足すべき結果が得られるものとする。しかし工業的に他の条件を考慮せず、ただ所定の生産量を上げ得る反応炉を考えることは無意味なことであって、かならず、そこには反応の結果に対し、また操作条件に対し、ある種の制限が加えられるものである。しかしてその制限ないし条件により小口径の反応炉を数多く用いるか、あるいは1本の大型反応炉を用いるかなどの方式が出てくるものである。

かくて

ii 触媒の利用効率 すなわち、空間速度を大きくし、また反応率を大として、製品より未反応メタノールの回収のための蒸留を省略し、しかもスプレーなどによる強制冷却を考慮することなしに副反応を小とし、理論収率を高めんとするには小口径の反応炉を多数用いるのが適当である。

たとえば

(A) 34 mm 管を用いれば表 1 に示したごとく、空間速度 $6 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ （触媒層長 100 mm）としスプレー冷却を全く行うことなしに反応率 86~90%、理論収率 87~94% の結果が得られる。この場合の 37% ホルマリン 10 t/日を生産するための所要反応管数は 41~69 本で、ホルマリン中メタノール含量を 10% 程度とすれば、未反応メタノールの蒸留を全く必要としない。

(B) また 69 mm 管程度を用いるときは、空間速度 13×10^4 （触媒層長 70 mm）でスプレーの噴射を行うことにより、反応率 70%、理論収率 93% が得られる。これによる 37% ホルマリン 10 t/日 の所要反応管数は 12 本である。

なお小口径反応管を用いる場合は以上の条件を満足するほか、反応炉自体ならびに反応条件が十分に実験的に確認でき、したがって工業操作の結果がきわめて安全に保証されるという利点がある。しかし、その反面多数の

反応炉、たとえば十数本ないし数十本の反応炉をすべて同一条件におくべく操作せねばならぬ複雑さがある。すなわち、それらを厳密に管理しようとするれば、反応管のおおのについて、少なくとも温度測定と反応ガス分析を行ない、必要に応じて流量制御のできるよう処置せねばならぬ。これらは非常に複雑な操作でしかも十分満足に処置することは困難であると考えられる。

iii 合成操作の簡便さ すなわち装置管理上の容易さより反応炉の型式を求めるとすれば、それは単管反応炉ということになる。しかし、単管反応炉はさきにも考察したごとく、その直径が大となればなるほど反応条件に制限が加えられてきます。すなわち反応管径が大となるほど、副反応抑制の点から、また触媒溶融に対する懸念から空気/ CH_3OH 比を小に、単位断面積当りのメタノール流量を小にする必要があり、加えてスプレーによる触媒温度の均一をはかる意味から、適切な触媒層長の決定が問題となる。しかも単管工業炉の成績は事前に確認できないから、工業的実施の場合、その成果にやや不安がある。

以上のごとく、反応炉は小口径管によるも、また大口径管によるも、それぞれに得失があるものであるが、著者は緒言にも述べたごとく、大口径反応管の使用による操作の簡易化をホルムアルデヒド製造における合理化として最も肝要のことと考えており、また

(A) 触媒はできるだけ均一な粒子を用いること(主として Tyler 標準フルイ 16~32 メッシュの粒子で、

とくに粉末を混入しないよう注意すること。)

(B) 触媒充填は反応管の全面にわたり十分均一に行なわれるよう細心の注意を払うこと。

(C) 触媒層長は 30~40 mm としスプレーによる触媒反応部の冷却が適切に行なわれるよう処置すること。

(D) 空気/ CH_3OH は 0.8 l/g までの低下を許すこと。

(E) 触媒単位断面積当りのメタノール通過量は 1~1.4 g/cm²/min とすること。

などとすることにより、大口径反応炉においても触媒層における均一な流量と温度、ならびに工業的に希望する最低の反応率(60%)と理論収率(90%前後)が確保し得ることを考察し、工業用装置は 37% ホルマリン 10 t/日の生産容量に対し、直径 680 mm (断面積 3630 cm²)の単管反応炉 1 基をとることにした。

6. 反応管材質に関する試験 著者はこれまで反応管として銅を用いてきたが、18-8 クロム-ニッケル鋼、軟鋼などの反応管材料としての適否性を検討するため、実験を行ない、表 5 に示す結果を得た。

すなわち、実験 75 の銀触媒のみによる試験を銅管による標準試験とすると、実験 70, 71 に示した 18-8 クロム-ニッケル鋼による結果は CO 生成の増大は見ないが、CO₂ 生成は若干増大することが認められた。したがってこれは反応管材料としては十分なものではないが、なお 90% 以上の理論収率が得られるので一応材料として使用可能なることが知られた。しかし触媒をとり出し

表 5 反応管材質に関する試験

反応管: 銅製 横型 (内径 34 mm)

触 媒: 銀網 (線径 0.2261 mm 網目大いさ 0.495 mm)

型 状 ロール型

実験 番号	試験材料の種 類と使用量 (cc)	触媒使用 量 cc	メタ ノール 流量 kg/hr	空 気 CH ₃ OH l/g	反応 温度 ℃	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 %	反応温 度維持 の様態	
						CO ₂ 生成	HCHO 生 成 脱 水 素 酸 化		CO 生成	CO ₂ 生成	HCHO 生 成 脱 水 素 酸 化		CO 生成	全 反 応 CH ₃ OH			未 反 応 CH ₃ OH
							生 成	生 成			生 成	生 成					
75	—	90	5.29	0.996	650	6.5	32.4	59.0	2.1	4.9	23.9	43.6	1.6	74.0	26.0	91.4	自然放冷
70	クロムニッケル鋼* 削 屑 (45cc)	90	5.32	0.978	540	9.1	36.7	54.2	0.0	5.4	22.1	32.7	0.0	60.2	39.8	90.9	自然放冷
71	クロムニッケル鋼※ 削 屑 (45cc)	90	5.27	1.01	610	8.0	31.0	59.2	1.8	5.2	20.0	38.6	1.2	65.0	35.0	90.2	自然放冷
73	軟 鋼 削 屑 (23cc)	90	5.38	0.963	570	7.2	37.0	50.3	5.5	5.2	26.9	36.7	4.0	72.8	27.2	87.3	自然放冷
69	クロムニッケル鋼* 削 屑 (45cc)	—	2.83	0.905	530	9.8	8.7	81.5	0.0	1.4	1.3	11.9	0.0	14.6	85.4	90.2	強制加熱
72	軟 鋼 削 屑 (23cc)	—	2.99	0.787	590	10.4	35.4	18.0	36.2	5.8	19.5	9.9	19.9	55.1	44.9	53.4	強制加熱

* クロム 17.4%, ニッケル 8.5% のクロム-ニッケル鋼

※ クロム 19.6%, ニッケル 6.9% のクロム-ニッケル鋼

(触媒使用時はこれら試験材料は触媒の後部に充てんした)

た結果によると実験 70 に使用したクロム-ニッケル鋼には全く炭素の付着がないが、実験 71 に使用したのものには相当量の炭素の析出が見られた。前者のクロム-ニッケル鋼はクロム 17.4%、ニッケル 8.5%、後者はクロム 19.6%、ニッケルは 6.9% であるが、これよりするとオーステナイト組織とするに必要に十分なニッケルを含まないものは適当でないと考えられる。なお実験 69 にクロムニッケル鋼 (クロム 17.4%、ニッケル 8.5%) のみによるホルムアルデヒド製造試験を示したが、これにおいて若干の CO_2 生成はみられるが、 CO 生成は全く存在しないことが知られる。

つぎに軟鋼はこれをいく分サビのあるものについて試験したが、実験 72, 73 に示すごとく、 CO 生成、 CO_2 生成、とくに CO 生成を促進し、到底反応管材料としては使用し得ないことが知られる。

以上より反応管材質は銅が最も望ましいが、必要によ

ってはクロム-ニッケル鋼 (クロム 17.4%、ニッケル 8.5%) の使用も可能なることが知られた。

付 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1製造部長宮崎正雄氏また研究に協力を頂いた島宗静男氏に厚く感謝致します。

文 献

- 1) 賀田, 工化 **24** 228 (1921)
- 2) R. N. Hader, R. D. Wallace, R. W. McKinney, *Ind. Eng. Chem.* **44** 1508 (1952)
- 3) 山内, 有合化 **18** 592 (1960)
- 4) 山内, 有合化 **18** 652 (1960)
- 5) 山内, 有合化 **19** 124 (1961)

訂 正

第 19 巻第 3 号前付 昭和 35 年度有機合成化学協会賞表彰理由の項「アクリル酸エステル (レッベ法) の工業化」の記事を次の通り訂正致します。

訂箇正所

誤

正

上 1 行目

鈴木重成, (大橋九万雄) 両氏が

野仲伊熊他 3 氏が

上 4 行目

両 氏

諸 氏

下 4 行目

両 氏

諸 氏

下 4 行目

両 氏

諸 氏