(昭和 37 年 3 月 10 日受理)

カーバイド法アセチレンの精製とアセチレンからアセトアルデヒドならびにその誘導体の製造

上 岡 武 雄*

Purification of Acetylene from Calcium Carbide and Production of Acetaldehyde and It's Derivatives from Acetylene.

Takeo KAMIOKA

Manufacturing of acetaldehyde from acetylene (from calcium carbide) and further manufacturing of acetic acid, ethyl acetate, and paraldehyde thereof has been investigated from industrial view point and the following experiments have been made.

(I) As a method for removing of phosphine from acetylene by use of hypochlorite solution a method of continuous regulation of the concentration and the pH was investigated.

(II) (1) In the manufacturing of acetaldehyde by use of metallic mercury and mercuric sulfate as the catalyst, the effect of reaction temperature and iron salt (catalyst promotor), respectively, was different.

(2) In the case of recovering of acetylene from hydrated waste gas by the solvent extraction method, the conditions for a continuous recovery by use of paraldehyde as absorbing agent were sought.

(III) As a method for a continuous manufacturing of acetic acid, the conditions for reaction were investigated and the gaseous compositions of explosion range in waste gas were sought as a safety measure.

(IV) In the manufacturing of ethyl acetate by the Tschitschenko reaction, the relation between the amount of catalyst and the percentage of reaction in the batch process was investigated. It was found that the catalyst could be used repeatedly.

(V) In the manufacturing of paraldehyde, cation-exchange resin was used as the catalyst and the relation between relative exchange capacity and catalyst activity was sought in connection with the treatment of the resin.

緒 言

この研究は、カーバイド法アセチレンよりアセトアル

デヒドならびに、その誘導体である酢酸、酢酸エチル、およびパラアルデヒドの製造に関するものであって、特に工業化の立場から、最も必要と思われる問題に重点をおいて実験を行ったものである。

* 大日本化成株式会社(東京都千代田区有楽町 1 の 12)

すなわち、その内容は次の5部からなり、基礎研究の他に、必要に応じて中規模装置による実験結果をも付記した。

- (I) アセチレン中のリン化水素の除去
- (II) 1 アセトアルデヒド製造における水銀触媒に対する反応温度ならびに、鉄塩の関係
- 2 水和廃ガスからアセチレンの回収
- (III) 酢酸製造における反応方法
- (IV) 酢酸エチル製造におけるアルミニウムエチレート触媒の使用条件
- (V) パラアルデヒド製造における触媒の選択

I. アセチレン中のリン化水素の除去

カーバイド法アセチレンの不純物¹⁾のうち次工程に悪い影響を与えるものは、 NH_3 、 H_2S 、および PH_3 であることは周知であるが、前二者の除去は容易であるので工業的には PH_3 の除去が問題となる。 PH_3 の清浄には、普通これを酸化して除去する方法²⁾、付加化合物として除去する方法³⁾ が知られているが、筆者は酸化法を採用し、酸化剤として次亜塩素酸塩の水溶液を用い、液循環連続清浄方式の実験を行った。

この場合、アセチレンの清浄が進めばリン酸量の増加蓄積により清浄液の pH は変化し清浄液の分解を促進し、清浄操作が不安定となるが、清浄液にカセイソーダを連続添加することで容易に pH を調節することができた⁴⁾。

実験の部

1. PH_3 清浄率と $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 濃度の関係

実験装置 (図 1)

図 1

- (1) ガスメーター
- (2) 清浄塔 50 mm 径 300 mm 高

- (3) アルカリ洗浄塔 50 mm 径 300 mm 高 (2) (3) 共に 6 mm ラシヒリング充填

- (4) 清浄液仕込槽
- (5) 清浄廃液受槽
- (6) アルカリ液仕込槽
- (7) アルカリ廃液受槽

実験方法は次の様に行った。粗アセチレン(予め石灰乳あるいはカセイソーダで H_2S を除去し、次に希 H_2SO_4 で NH_3 を除去した粗製アセチレン)を (1) で 185 l/hr に調節しつつ (2) に通し、ここで予め種々の濃度に調製した清浄液 5 l/hr を (4) から灌液、向流させ PH_3 を酸化除去する。

ガスは次に (3) に入り (2) で Cl_2 が発生した場合の安全のために 5% NaOH 液で洗浄する。

$$\text{清浄率} \% = \left[\frac{\text{粗ガス中の } \text{PH}_3 \% - \text{精製ガス中の } \text{PH}_3 \%}{\text{粗ガス中の } \text{PH}_3 \%} \right] \times 100$$

とし PH_3 は北川式検知管⁵⁾ によって分析した。なお、粗ガス中の PH_3 は約 0.05% であった。

実験の結果は 図 2 の如く $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 濃度が 2g/l で

図 2 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ と清浄率

急激に清浄率が上昇し、本条件における効果濃度の下限界を示した。

2. 補給清浄液のアルカリ濃度 次に 1 の実験で消耗する分の清浄新液を補給しつつ清浄廃液を繰り返し使用する連続実験を行う場合に、清浄新液に NaOH を種々の濃度に添加して、清浄液の酸度の変化を測定した。

粗アセチレン量	185 l/hr
清浄液灌液量	5 l/hr
清浄液 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 濃度	3 g/l
清浄新液 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 濃度	110 g/l

この場合の実験結果を 図 3 に示す。

縦軸は循環清浄液の酸度(規定数)で、横軸は経過時間数である。

図の (1) は補給液に NaOH を添加せず予め酢酸で中和しておいたもので、予想される如くしだいに酸度が

図 3 添加 NaOH 量と、清浄液性

上昇する。(2) (3) (4) は NaOH 添加量をそれぞれ変えたもので、この添加量を適当に選ぶことにより循環液を中性に保ち、効果的に清浄を行いうことが知られている。

3. 清浄新液の $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 濃度 補給液中の $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 濃度を高くすることは、排出流量が少なくなり、これに伴う溶解アセチレンの損失上望ましいが、高濃度に過ぎると循環液中での分解が起こる。この安定

表 1 添加 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 濃度と分解率

補給液	循 環 液		補 給 後 の 濃 度					pH
			調整値 (g/l)	分 析 値				
				直後	損失	30 m in 後	損失	
Ca(ClO) ₂ (g/l)	Ca(ClO) ₂ (g/l)	酸度 (N)			%		%	
100	1.7	0.015	3.0	2.94	2.0	2.94	2.0	8.1
70	1.7	0.015	3.0	2.98	0.7	2.98	0.7	7.5
50	1.7	0.015	3.0	2.98	0.7	2.98	0.7	7.3
30	1.7	0.015	3.0	2.94	2.0	2.94	2.0	7.0
10	1.7	0.015	3.0	2.95	1.7	2.25	1.7	6.5

図 4 清浄塔運転状況表

性を見るための実験を行った。

すなわち、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 1.7 g/l の循環液を採りかへはんしつつ、種々の $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 濃度の補給液を、3 g/l 濃度になる様に添加し、添加直後、および 30 min 後に分析を行い、分解損失率を求めた。

実験結果は表 1 に示す様に補給 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 濃度は相当高濃度でも分解率は問題にすべき量ではない。また補給直後および 30 min 後の変化も全く見られない。

4. 清浄実験

筆者は上記の基礎実験から、次に 0.3 m 径 2.5 m 高の充テン塔を用い、

粗アセチレン量 40 m³/hr

循環清浄液量 1.5 m³/hr

による中規模連続実験を行った。この場合液—ガス接触効果より、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ の効果濃度は 0.2 g/l で、補給液は $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 20 g/l, NaOH 2 g/l で行った。

実験結果の一例を 図 4 に示す。

II

1. アセトアルデヒド製造における水銀触媒に対する反応温度ならびに、鉄塩の関係 アセチレンの水和による、アセトアルデヒドの製造には、気相法、高压液相法で水銀触媒を用いない方法⁶⁾ も知られているが、反応の容易なことから一般には Hg^{++} を使用し希硫酸中で反応を行うのが普通である。

この場合、水銀を硫酸水銀または酸化水銀の形で、普通硫酸第二鉄と併用して⁷⁾ 反応に与らしめ、還元されて触媒能を失った水銀泥は、これを器外に取り出して処理を行って、元の形として、再び触媒として使用する方法と、直接金属水銀を硫酸第二鉄と併用して、反応器内で Fe^{+++} の酸化力によって Hg^{++} を生成する方法⁸⁾ がある。いずれの場合も、還元された鉄塩は、普通水和系外で硝酸等で酸化され、再使用される。両法において、反応温度ならびに第二鉄の影響について、相異のあることが認められたがそれぞれの適切な反応条件は、必ずしも十分な検討吟味がなされていない点もあるので、以下の実験を行った。

実験の部

実験装置

系統図は 図 5 に示す如きもので

(1) アセチレン清浄塔

(2) 反応塔 ; 内容 800 cc

- (3) クーラー
(4) スクラバー

図 5

実験方法

所定仕込液を予め入れた反応罐に一定速度でアセチレンを吹込み、水和反応を行わしめ、反応ガスは、クーラーで冷却、次にスクラバーで水洗、アルデヒド分を捕集後、再び反応罐は加熱により、所定温度に保つとともに、触媒液および反応水を添加し、間欠的に反応液の一部を抜去り、組成および液量を一定に保つ。クーラーの凝縮液および、スクラバー液のアルデヒドを分析して、アルデヒド生成量 (g/hr)、水銀効率 (アルデヒド生成量 g/Hg⁺⁺ 消費量 g) を求め、成績を比較した。分析は次によった。

Fe⁺⁺ ; KMnO₄ で滴定

Fe⁺⁺⁺ ; Fe⁺⁺ 分析後の液に塩化第一スズ液を加え
KMnO₄ で滴定

Hg⁺⁺ ; 鉄明バン液を指示薬として NH₄CNS で
滴定

Hg ; 硝酸を加えてから上法による
CH₃•CHO ; 友田法⁹⁾

i 反応温度の関係

a. 硫酸水銀法

反応条件

仕込液 ; H₂SO₄ 10, 20, 30% 各 300cc

Fe⁺⁺ 1%

触媒液 ; H₂SO₄ 同上濃度 25 cc/hr

Fe⁺⁺⁺ 1%, Hg⁺⁺ 1%

アセチレン吹込量 ; 100 l/hr

b. 金属水銀法

仕込液 ; H₂SO₄ 5, 10, 15, 30% 各 300cc

Fe⁺⁺ 2% Hg 16.7 g

触媒液 ; H₂SO₄ 同上濃度 25 cc/hr

Fe⁺⁺⁺ 2%

アセチレン吹込量 ; 100 l/hr

実験結果 図 6, 7 に示す

a. 硫酸水銀法

図 6

b. 金属水銀法

図 7

上の結果が示すように、硫酸水銀法では、温度が低い程、高成績の傾向を持っている。一方金属水銀法では、反応温度の影響が、硫酸濃度によって異なり、硫酸濃度小なる場合には、温度が高い程、高成績を示すが、濃度が大になると、成績は反応温度に無関係となっている。このことより、Fe⁺⁺⁺ による Hg → Hg⁺⁺ に律速段階があるものと考えられる。

ii 鉄塩の関係

実験装置 i と同じ装置を使用

実験方法 仕込液量 ; 300cc

吹込ガス量 ; 100 l/hr

触媒添加量 ; 25 cc/hr

反応時間 ; 20 hr

生成アルデヒド取り出し方法 ;

過剰アセチレン循環式

反応温度 : 約 80°C

反応罐には予め所定濃度の硫酸第一鉄硫酸液を仕込む。金属水銀法の場合はさらに 16.7 g の水銀を仕込み、反応罐内濃度と等しい硫酸第二鉄硫酸液を触媒として添加する。硫酸水銀法の場合は、触媒液として、 Hg^{++} 1.7% で反応罐内中液と同濃度の第二鉄硫酸液を添加する。添加と同量の反応液は系外に取り出す。反応水と、蒸発水と等量の水は別に補給する。クーラー凝縮液および洗浄液中のアセトアルデヒドを分析して水和成績を求める。

実験結果

水和成績を時間当りのアセトアルデヒドの生成量で示し、これと鉄濃度との関係を各硫酸濃度について求めた。

(a) 金属水銀触媒

図 8

(b) 硫酸水銀触媒

図 9

(a) の場合は、実験された Fe% の範囲では、水和成績と正相関である。(b) の場合、 Hg^{++} 濃度 1.7% に対しては、Fe 濃度 2% までは、水和成績と正相関、それ以上に対しては、負相関を示している。(a) (b) とともに硫酸濃度の上昇につれ水和成績は高くなっている。

(a) の場合 Fe^{+++} 濃度の上昇につれ水和成績の向上

することは、このために $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{++}$ の生成が盛んになるためと考えられる。ただし、この場合、水銀の分散状態が十分で、反応に与かるべき水銀量が多量存在することが必要である。これに反し、(b) の場合は、水和成績上 Fe^{+++} 濃度にはある限界値のあることが判る。筆者の経験によれば、水和反応液中の $\text{Fe}^{+++}/(\text{Fe}^{+++} + \text{Fe}^{++})$ が 0.01~0.05 の範囲では、反応はきわめて順調に行われ、この値が 0.3~0.5 に達すると不調となり反応は困難となる。観察によれば反応液中に存在する灰青色の泥状物は 0.001~0.005 mm 径程度の水銀粒子であって、その表面に、あるいは、液中にさらに微小のコロイド状水銀粒の存在を予想すると、水銀の如き陰性疎水ゾルは Fe^{+++} の如き価数の高いカチオンにより凝結¹⁰⁾し、その表面積を減少し、 $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{++}$ 反応が著しく低下することとなり、上述の $\text{Fe}^{+++}/(\text{Fe}^{+++} + \text{Fe}^{++})$ と反応成績の関係が理解される。すなわち水銀の解膠は、反応液中の電位を支配する $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ により左右されるから、機械的に Hg を細分すると共に、微粒子の存在を許す電気化学的に安定な条件を与えて Fe^{+++} により能率よく $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{++}$ を行わしめることが賢明である。

2. アセトアルデヒド製造における水和廃ガスからアセチレンの回収 アセチレンの水和反応でアセトアルデヒドを製造するとき、S.T.Y. (単位容積単位時間当り生成量) を大にするためにアセチレン濃度の高いことが望ましいことは周知である。過剰アセチレン循環水合法では、原料アセチレン中の不純物が蓄積してくるので、S.T.Y. を大にしようとするれば循環ガスの廃棄量を大にする必要を生ずる。したがって、この場合には廃棄ガスからアセチレンを回収しなければ不経済となる。

筆者は廃ガス (アセチレン濃度 60~90%) の精製法について研究を行った。従来希薄度のアセチレンを濃縮して回収する方法には、加圧水¹¹⁾、液体アンモニア¹²⁾、ジメチルホルムアミド¹³⁾等を使用する多くの方法が知られているが、筆者は溶剤吸収法について、経済的な観点から酢酸エチルとパラアルデヒドを選んで実験した。特にパラアルデヒドの場合には、これが回収ガス中に微量同伴することがあっても、次工程において、アセトアルデヒド以外のものを生じないから水和反応に差支えない利点がある。以下この場合の実験について述べる。

実験の部

パラアルデヒドに対するアセチレンの吸収ならびに、放出についての実験を行った。

吸収実験装置

(1) 溶剤貯槽

- (2) 吸収塔
(3) 溶剤受槽
(4) ガス冷却器

図 10

吸収塔としては次の2種類を使用した。

A. 50 mm 径 1,000 m
m 高, 充テン高 690
mm

B. 50 mm 径 1,500 m
m 高, 充テン高 1,2
30 mm

パラアルデヒドを (1)
より流量計を通して (2)
の塔頂に添加する。アセ
チレンガスは, (2) の塔
底より一定速度で吹込ま

れる。アセチレンを吸収した溶剤は塔底より (3) にたまり, ガスはアセチレン濃度を減じて塔頂より計量されて去る。

放出実験装置

- (1) アセチレン吸収液貯槽
(2) 予熱器
(3) 放出塔
(4) ガス冷却器
(5) 液冷却器
(6) 放出液受槽
(7) アセトアルデヒド吸収瓶

放出塔は 50 mm 径 1,000 mm 高, 充テン高 700 mm のものを使用

図 11

吸収実験でアセチレンを吸収したパラアルデヒドを予熱器で所定温度に加熱後, 放出塔頂に添加する。放出塔は外筒加熱型で溶解アセチレンが放出され, パラアルデヒド蒸気と共に塔頂よりガス冷却器に入り, パラアルデヒドのみ凝縮し放出塔へ還流される。回収ガスは, アセトアルデヒド吸収ビンを経て排出される。分析法は次によった。

C_2H_2 ; アセトン吸収法

$CH_3 \cdot CHO$; 友田法

CO_2 ; 検知管

O_2 ; KOH で洗浄後, ピロガロール液吸収法

実験結果

表 2 a) 吸収実験結果

吸収器	吸収温度 °C	導入ガス		未吸収ガス		液量 l/hr	アセチレン吸収		液ガス比 導入ガス l/hr
		l/hr	C_2H_2 %	l/hr	C_2H_2 %		量 l/hr	率 %	
A	18	100	92.7	13.9	47.4	9	86.1	9.3	11
"	"	90	90.4	13.9	38.1	10	76.1	92.7	9
"	"	90	90.0	9.9	9.4	11	80.1	98.9	8
"	"	30	65.3	10.4	0	5	19.6	100	6
"	"	45	"	17.0	8.2	5	28.0	94.6	9
"	"	60	"	30.3	31.4	5	29.7	75.7	12
"	"	90	"	54.3	42	5	35.2	60	8
"	17.5	60	"	28.8	0	10	39.2	100	6
"	"	74	"	26.8	43	10	47.2	97.6	7
"	"	90	"	36.8	15.0	10	53.2	90.6	9
B	21	90	92.0	8.3	12.8	10	81.7	97.9	9
"	17	60	"	18.8	0	10	41.2	100	6
"	"	100	"	36.8	15.0	10	63.2	92	10
"	"	60	"	18.8	0	10	41.2	100	6
"	"	100	"	40.5	22.1	10	59.8	87.3	10
"	"	30	"	10.2	0	5	20.6	100	6
"	"	60	"	27.6	31.9	5	32.4	78.7	12
"	"	90	"	50.3	44.0	5	39.7	64.2	18

表 2 にも明らかな如く, 接触液ガス比が 6 以下の場合には A, B 塔ともその廃棄ガス中のアセチレン濃度は 0 である。これは別に筆者が実験で求めたパラアルデヒドのアセチレン溶解度からみた計算液量の約 1.7 倍必要なることを示す。

表 3 にも示されるように 回収ガスはアセチレン濃度 95% 以上である。

上記試験に基いて行った中規模試験結果は大略次の如くである。

吸収塔温度 ; 18~20°C

放出塔温度 ; 85~92°C

表 3 b) 放出実験結果

パラアルデヒド処理量 l	C ₂ H ₂ % ※1	放出温度 °C	放出ガス		アセチレン比 l/l ※2	出ガス中のアセトアルデヒド		パラアルデヒド分解率 % ※3
			l	C ₂ H ₂ %		g	%	
8.9	90	81	59	97.0	6.4	1.4	1.2	0.015
9.9	"	81	70	97.4	6.9	18.8	12.0	0.19
9.0	"	97	62	97.3	6.7	26.8	18.0	0.30
9.9	"	97	69	97.5	6.8	7.5	5.3	0.08
9.7	"	93	66	97.3	6.6	17.7	12.1	0.18
9.8	68.7	90	35	97.2	3.5	1.7	2.4	0.017
10.0	"	96	45	97.0	4.4	2.6	2.8	0.026
9.5	"	96	41	97.2	4.1	11.4	12.5	0.12
8.6	"	96	45	97.8	5.1	13.9	13.7	0.16
13.5	"	96	59	96.4	4.2	9.7	7.7	0.07
14.0	65.3	95	51	96.8	3.5	21.7	18.0	0.16
9.7	"	95	37	95.5	3.7	10.3	12.4	0.11
8.6	"	96	38	95.0	4.2	4.4	5.6	0.05
19.0	"	95	67	95.5	3.4	15.8	10.7	0.08

※1. 吸収アセチレン濃度

※2. アセチレン回収量/パラアルデヒド処理量

※3. 放出ガス中のアセトアルデヒド g/パラアルデヒド処理量 l) × 100

図 12

註 図上の数字は元の山の縮尺率を示す。

Room Temp. 30.9°C Bridge Curr. 160 mA
 Sample アセチレン吸収塔導入ガス 2 ml Chart Speed 20 mm/min
 Carrier Gas: He, Flow Rate 49.5 cc/min Column Temp. 100 °C

図 13

註 図上の数字は元の山の縮尺率を示す

Room Temp. 31.0°C Bridge Curr. 160 mA
 Sample 回収アセチレン ml Chart Speed 20 mm/min
 Carrier Gas: He, Flow Rate 49.5 cc/min Column Temp. 100 °C

吸収塔導入ガス組成 (vol %)

C₂H₂ ; 73~80%CH₃·CHO ; 0.1~0.3%CO₂ ; 1~5%O₂ ; 0.8~1.5%

回収アセチレン濃度 ; 93~98%

アセチレン回収率 ; 90~95%

なお、中規模試験における吸収塔導入ガス、回収ガスのガスクロマトグラフを 図 12, 13 に示す。

筆者は本法に関し日本特許申請中である。

III. 酢酸製造における反応方法

アセトアルデヒドの酸素酸化で酢酸を製造する場合、単式反応方式では能率が悪いので一般に連続方式が望まれる。しかし一基の反応塔を使用して連続反応を行い連続的に反応生成物を流出させた場合、流出速度を著しく遅くしない限り、流出粗酢酸中の未反応アセトアルデヒドは数 % にも及び、次工程に悪影響を与えるから一般には同型の二基の反応塔を直列に使用して連続化する。

筆者は一基の反応塔に小型の多管式冷却器型反応罐を付属させ、反応を連続化させる実験を行った。またこの実験において酸化廃ガスの爆発範囲を求め安全対策を定めた。

実験の部

実験装置および操作方法

42 mm 径 5m 高の冷却外筒付の反応罐を直立せしめ、この底部より計量した酸素(純度 99 %)を吹込む。一方反応塔から連続流出された粗酢酸(残留アセトアルデヒド 3 %, 過酢酸 0.2 %)を底部または頂部より仕込み、酸素と並流または向流せしめて、反応罐の頂部、もしくは底部より連続的に溢出せしめる。溢出酸のアセトアルデヒド濃度および過酢酸を分析して酸化成績を比較した。

採用した分析法

酢酸中のアセトアルデヒド ; 友田法

酢酸中の過酢酸 ; 硫酸酸性 KI 溶液を加え、Na₂S₂O₃ 滴定

実験結果

この場合一定酸化温度で、成績に最も影響を与える G/L (吹込酸素量 l/粗酢酸量 l) をパラメーターとして、粗酢酸の停留時間とアルデヒド残量および過酢酸の関係を図示する。

1. アセトアルデヒド残留濃度

図 14 アルデヒド—停滞時間— G/L
(向流 5 m 高)

図 15 アルデヒド—停滞時間— G/L
(並流 5 m 高)

図 14, 15 から, $G/L=10$ の時向流型の方が並流型よりも残留アルデヒドを低くしうるが, 停滞時間が長くなると, すなわち, ガス吹込量の絶対量があり少なくなると, 並流型よりも向流型の方が増加する傾向を示す。

$G/L=15$ の場合は並流型の方がすぐれていて, 原液の 1/100 以下にまで減じうる。いずれの場合も液停滞時間 20 min 以上が実用的と考える。

2. 過酢酸濃度

図 16 過酢酸—停滞時間— G/L
(向流 5 m 高)

図 17 過酢酸—停滞時間— G/L
(並流—5 m 高)

この場合は, いずれも G/L が小になると過酢酸濃度は低くなっている。また共に停滞時間の大きなるほど, 減少の傾向にあるが, これも 20~30 min ごろまで, この傾向が強い。なお, 本法による流出酢酸の品質については図 18, 19 のガスクロマトグラフにみられる如く, 単式酸化法のそれと差異がない。

3. 廃ガスの爆発対策

1, 2 の実験にも示される如く, 酸化成績を上げるための G/L は 15 以上が望ましく, これは理論値の 8 に対して過剰の O_2 が供給されることであった。したがって, その廃ガスはほとんど全部の場合, 爆発性を示した。筆者は, 廃ガスに N_2 を添加希釈して, N_2 , O_2 および C_2H_2 , $CH_3 \cdot CHO$ を含む有機物の三成分につき, 大体の爆発範囲組成を示す三角座標図 (図 20) を求め, 本図により添加 N_2 量を決定し安全に, その後の操作を行っている。

筆者は, 本法による酢酸の連続酸化法につき日本特許を申請中である。

IV. 酢酸エチル製造におけるアルミニウム触媒の使用条件

アセトアルデヒドよりアルミニウムエチレ

図 18

註 図上の数字は元の山の縮尺率を示す。

Room Temp. 25.0°C Bridge Curr. 200 mA
Sample. 酸化終了後, 粗酢酸 0.03 ml Chart Speed 20 mm/min
(普通酸化法)
Carrier. Gas: He, Flow Rate 50.2 cc/min Column Temp. 120°C

図 19

註 図上の数字は元の山の縮尺率を示す。

Room Temp. 酸化終了後、粗酢酸 29.0°C

Sample. (並流法による著者の試験法) 0.03m/

Carrier. Gas: He, Flow Rate 50cc/min

Bridge Curr. 200 mA

Chart Speed 20 mm/min

Column Temp. 120°C

図 20 酸化廃ガス爆発組成 (曲線に囲まれた部分は爆発組成)

図 21

ート (Al-Et) を触媒として酢酸エチル (Ac-Et) を製造¹⁴ する, いわゆるチッシェンコ反応における使用触媒値は Ac-Et 原価中無視しえないものである。筆者は Al-Et の使用量, アセトアルデヒド水分含有量と収率の関係など本反応を工業的見地から基礎条件につき回分式反応において吟味した。

実験の部

装置および操作方法

図 21 の如き実験装置に, あらかじめ 50% Al-Et の Ac-Et 液所定量を入れて, かくはんしつつアセトアルデヒドを滴下し, 反応を行わしめる。液温は 0~3°C に保つ。滴下後

2 hr 5°C 以下に保ち, 後 5 hr 静置し, 次に分別蒸留し 75~78°C 留分を Ac-Et とみなす。かくして, 水分が 0.1% の場合とコン跡の場合の触媒濃度と, 反応変化率の関係を求めた。

ただし

反応変化率とはアセトアルデヒドの

(仕込量 - 未反応量) / 仕込量 の百分率

収率とはアセトアルデヒドの消費量に対する Ac-Et の生成量百分率

アセトアルデヒド中の水分分析は次によった ;

アセトアルデヒドをシアンヒドリンとして固定し

カルフィッシャー法により測定

実験結果

図 22, 23 に示す。

図 22 アセトアルデヒド中の水分 0.1% の場合における触媒量と合成結果の関係

図 23 アセトアルデヒド中水分コン跡の場合における触媒量と合成結果の関係

図 24 縮合物蒸留残サを反復使用せる実験結果 (各再合成に於ける反応変化率, 収率, アルデヒド仕込量とエチレート残サ量)

実験結果を考察すると, 水分 0.1% の場合触媒量をアセトアルデヒド仕込量の 5% にしたところに曲点があり, それ以下に減少せしめることは不利であることが知られる。これに対し水分がコン跡のアセトアルデヒドの場合は, 2% まで下げることが認められた。

つぎに, 上記の如き反応液の蒸留残サの活性力を利用するために, これに流動性を与える程度に Ac-Et を添加し触媒液として反復使用する実験を行った。

すなわち, 第 1 回合成液の蒸留残サの倍量の Ac-Et を加えて溶解し, 第 2 回目の合成実験を行い, 合成結果を求め, 同様にして, これを反復する, 各再成ごとに, どの程度触媒の使用濃度を増加する必要があるが, すなわちアセトアルデヒドの仕込量を, いかなる割合に減らしていくべきかについて, その量的関係を確めた。この一連の再合成実験結果の一例を 図 24 に示す。

使用したアセトアルデヒドの水分は 0.1% で, 初回合成の触媒濃度は 8% で始めた。図 24 中 Ac-Et 残存計算値とあるは, アセトアルデヒド中の水分により加水分解して消耗するもののみとした計算値である。

アセトアルデヒド仕込量を毎回前回の 80% 程度に減少していった結果であるが, 反応変化率は毎回約 2% の低下であるが, 収率は 94% の一定値をもって Ac-Et が得られ, その結果, 触媒の使用率を著しく減少せしめることとなった。この反復使用実験の結果¹⁵⁾は, 連続合成法について示唆を与えるものである。

V. パラアルデヒド製造における触媒の選択

アセトアルデヒドを重合させて, パラアルデヒドとする際における触媒には, 塩酸, 無水亜硫酸¹⁶⁾などもあるが, 硫酸が普通使用される。筆者の実験によれば, 濃硫酸 (98%) の最適使用量は, アセトアルデヒドの 0.024~0.05% であり, かつ, 中和剤としては, 炭酸ソーダが最適であることを認めたが, この場合, 工業的には中和して生じた硫酸ソーダが, きわめて微粒子となるために, 別に困難をきたすなどのわずらわしさがある。筆者は中和工程を必要としない触媒の選択に留意し, イオン交換樹脂の実用性について研究を行った。すなわち, 陽イオン交換樹脂アンバーライト I.R. 120 (I.R.) を選び, I.R. の処理方法による, その比交換容量と触媒能力との関係などについて実験を行った。

実験の部

樹脂処理方法および比交換容量 (E) の測定法¹⁷⁾

図 25 の樹脂層に I.R. 10g を充てんし、後記の処理液を所定量流下後、完全に水洗、乾燥し、その内から M g を秤取し、これに 0.01 N NaCl 100cc 加えメチルオレンジを指示薬として N/10 NaOH で滴定する。

$$E(\text{meq/gr}) = 0.1 v/M$$

図 25

$$v : N/10 \text{ NaOHcc}$$

$$M : \text{試料 g}$$

パラアルデヒド製造実験

1 l のフラスコに、あらかじめパラアルデヒド 500 g を仕込み I.R. 5 g を加え、かくはんしつつ、アセトアルデヒドを添加反応せしめる。反応温度は $20 \pm 2^\circ\text{C}$ とし、液比重が 0.950~0.960 を保つように添加速度を調節しつつアセトアルデヒドを 5 時間加える。かくすることによって反応液中のアセトアルデヒド濃度は $20 \pm 2\%$ に保たれる。添加終了後、すみやかに分析を行い、時間当りの重合量を求め種々の処理方法を行った I.R. 樹脂の比交換容量と触媒能力との関係を求めた。

表 4

Ex. No.	処 理 方 法	比交換容量 (meq/g)	触媒能力 (パラアルデヒド g/樹脂 g/hr.)
1	HCl 100cc	1.26	0
2	HCl 20cc NaCl (液中性になるまで) 以上 3 回繰返し	2.50	7.65
3	NaOH・HCl 20cc NaCl・HCl 20cc (再生)	3.60	21.0
4	HCl 30cc	2.83	4.10
5	" 30cc	3.15	16.2
6	HCl 30cc 水洗 NaOH 30cc 水洗 HCl 120cc	4.49	17.5
7	HCl 30cc 水洗 NaCl・HCl 120cc	3.82	17.5
8	HCl 30cc 水洗 NaOH 30cc 水洗 HCl 120cc 2 回繰返し	3.82	17.2
9	Ex. 6 と同じ	3.80	17.4
10	Ex. 8 と同じ	4.20	17.3
11	HCl 150cc 水洗 NaOH 30cc 水洗 以上 5 回繰返し	4.20	17.3

分析法 パラアルデヒド中のアセトアルデヒド ; 友田法

実験結果

表 4 および 図 26 に示されるように、塩酸、カセイソーダ、または食塩処理の併用がきわめて樹脂の比交換容量を高めることがわかる。

図 26

また、比交換容量と触媒能力との関係は正相関で、特に比交換容量 3 以上において急激に触媒能力が高まっていることは、工業的に使用する場合 3 以上の比交換容量にしなければならぬことを意味する。

文 献

- 1) 村上, 「アセチレン工業」 p 39~45 (1955) 共立出版社; BIOS 1047
- 2) Lunge, Z. Angew. Chem. 1897 651; Wolff, DRP 109,356; 須田, 日特 138,495; 日特公昭 36-16278; BIOS 1049
- 3) Granjon, FP 434,137 (USP 1,074,501)
- 4) 上岡, 日特 215,920
- 5) 北川, 高压ガス協会誌 12 2, 31 (1948)
- 6) 日特公昭 17-5247; 伴, 伊田, 日特 219,244; 伴, 山本, 工化 61 710, 852 (1958)
- 7) USP 1,151,928
- 8) BIOS: 1049
- 9) 友田, 工化 32 660 (1929)
- 10) 玉虫, 「膠質化学」 p 187~193 (1941) 岩波全書
- 11) BP 280,885 FP 643,387
- 12) BP 377,193 USP 2,029,120
- 13) USP 2146,448
- 14) 小方, 有機反応論 p 315 (1950) 国民科学社
- 15) 上岡, 日特 197,958
- 16) 「カラー有機化学 I」 p 227 (1955) 共立出版社
- 17) 吉野, 藤本, 「イオン交換法」 p 12, 26 (1957) 共立出版社