(昭和 37 年 10 月 4 日受理)

トリレンジイソシアナートの製造に関する 研究 (第 1 報)

ジニトロトルエンの液相水素還元

村 上 知 久*

Studies on the Production of Tolylene Diisocyanate. I

Liquid phase hydrogenation of Dinitrotoluene

Tomohisa MURAKAMI

In the liquid phase hydrogenation of dinitrotoluene (DNT) in 60% aqueous solution of tolylenediamine (TDA), the velocity of hydrogen absorption is proportional to the vapor-liquid contacting effect and the pressure of hydrogen, while the concentration of catalyst is proportional to a certain amount but has no relation beyond this amount. The effect of temp. is not so remarkable as in usual chemical reactions and also it has no relation with the concentration of DNT. Furthermore, the catalyst (Raney nickel) is rapidly poisoned when the concentration of DNT is high. The above result indicated that the hydrogenation of DNT should be made in such a way as to make a continuous feeding of it at a rate suitable for above reacting condition in order to reduce introduced DNT to TDA immediately. The solvent is unnecessary for the reaction by this method and DNT can be hydrogenated with high efficiency.

I. 緒 言

ジニトロトルエン (DNT) の液相水素還元によるトリレンジアミン (TDA) の製造に関して 1950 年頃より多くの特許が発表されているが, これらの方法を集約すると圧力は常圧から 50 atm までが多いが中には 150~200 atm¹⁾ という 高压下に行なう方法もある。反応温度は 100°C 前後が普通であるが, これは DNT の爆発の危険を避けるためであるが原料 DNT を精製すれば 150°C 前後でも安全に還元を行なうことができるという報告²⁾もある。触媒は白金, パラジウム, ラネーニッケルが一

般であるが担体につけたギ酸ニッケルを加熱分解せしめたもの³⁾, 親油性活性炭に白金またはパラジウムを沈着せしめたもの⁴⁾ などがある。また反応を促進するために反応液と水素との良好なる接触が重要であることは多くの特許において強調されている。反応の溶媒としては水⁵⁾, 含水アルコール⁶⁾, アルコール類⁷⁾, TDA の水溶液⁸⁾, 特殊なものとしてはピリジン, モルフォリン⁹⁾ などである。以上はすべて特許として発表されているものであり各種条件が DNT の水素還元速度に及ぼす影響についての実験の報告は発表されていない。

著者は工業的にもっとも有利な方法として, 回収を要する溶媒を使用せずに, 還元反応の生成液中に溶融した

* 保土谷化学工業 K.K. 保土谷工場 (横浜市保土谷区天王寺町)

DNT を直接に仕込む方法を目標とし、各種条件が反応速度に及ぼす影響について実験を行なった。本実験以前に行なった小形オートクレーブによる予備実験の結果本反応において気液の接触効果が非常に重要であること、また触媒（ラネーニッケル）に対して DNT が高濃度に存在すると触媒の活性がいちじるしく低下することを知ったので、反応装置は邪魔板二枚と強力なかくはん機を付けた 20 l のオートクレーブとし、また反応速度測定中に触媒活性の変動が生じないように少量の DNT をアンブルに入れ、触媒および還元反応生成液とともにオートクレーブに仕込み、所定の温度、圧力に達した時にかくはんを開始してアンブルを破壊し反応速度を水素吸収速度を尺度として測定した。さらに本実験装置を用いて行なった DNT 連続仕込みによるパッチ式反応の実験の結果について述べる。

II. 実験方法

1. 原料

i. ジニトロトルエン mp 58°C の工業品であり、その組成は次の通りである。

2,4-DNT	75%
2,6-DNT	19%
2,3+3,4-DNT	4%
2,5-DNT	0.2%
モノニトロトルエン	0.5%
トリニトロトルエン	0.5%

ii. 還元反応生成液 上記 DNT を水素還元し、触媒を除去したもので TDA の約 60% 水溶液である。

iii. 水素 隔膜式食塩電解による水素をポンペに圧縮充テンしたものであり純度は 99.5% である。

iv. 触媒 ラネーニッケル合金を W-7 法⁹⁾によって展開したもの、本報文に記載するラネーニッケルの量は展開前の合金の重量を表わす。

2. 分析法

i. 反応進行度の測定 チタン分析により未反応 DNT および還元中間生成物を DNT に換算して求める。なお還元後の取り出し液は未反応物が検出されない時は無色ないし微カッ色であるが 0.1% 程度の DNT が存在すると明らかに淡カッ色に着色するので反応の完結の確認法として採用した。

ii. 全アミンの測定 氷酢酸中において過塩素酸滴定によって求める。

iii. 触媒活性度の測定 メタノール 20 cc にラネーニッケルを加え、測定装置内を水素で置換し 50°C に保ち一定のかくはんを行ないながら DNT 1 g をメタノー

ル 20 cc に溶解したものを一挙に添加し水素の吸収速度を求める。本測定法においては水素の吸収速度は DNT の濃度に無関係であり、触媒の濃度に比例するので触媒の単位重量、単位時間当りの水素吸収量をもって触媒活性度の尺度とする。標準の展開直後のラネーニッケルの活性度を 100% とし求むる触媒の活性度を相対的に表示する。

3. 反応装置の気液接触効果の測定法 10% 前後の亜硫酸ソーダ水溶液を所定量を入れて 20±1°C に保ち所定の速度でかくはんを行ない、空気酸化による亜硫酸ソーダの消費量を求める。本反応は亜硫酸ソーダの濃度に無関係であり、亜硫酸ソーダの消費速度と時間との関係は直線的である。なお気液接触効果の表示は溶液 1 l 当りの亜硫酸ソーダの消費速度 k_s (mol/l. hr.) および装置全体としての消費速度 V_{ST} (mol/hr) として表わす。

4. 水素還元速度の測定法 20 l のオートクレーブに所定量の還元反応生成液とラネーニッケルおよび小形アンブルに入れた DNT とを仕込み、所定の温度、水素圧およびかくはん条件でかくはんを開始する。かくはんの開始とともにアンブルは破壊し DNT は液中に分散し触媒と接触する。反応中反応系の圧力が変動しないように蓄圧器より自動的に水素を補給し水素の吸収速度は蓄圧器の圧力変化によって求める。DNT の添加量が多すぎて水素の吸収完了に 10 min 以上も要するときには触媒活性がいちじるしく低下するので、DNT の添加量は水素吸収が 2~3 min 以内に完了するように調節することが必要である。本反応は前述の亜硫酸ソーダの空気酸化速度と同様に DNT の濃度に無関係な零次反応であるが、反応開始の初期にかくはんが定常に達するまでに数秒間を要するのでこの間は除外し、時間と水素吸収速度が直線関係になったところで溶液 1 l 当りの水素吸収速度 k_H (mol/l. hr.)、および反応系全体の水素吸収速度 V_{HT} (mol/hr) を求める。

5. DNT 連続仕込みによる水素還元実験方法 前述の 20 l オートクレーブに所定量の還元反応生成液およびラネーニッケルを仕込み、所定の温度、圧力、かくはん条件において溶融 DNT を所定の速度で仕込む。水素はオートクレーブの内圧が一定であるように自動的に補給する。DNT の仕込み完了後水素の吸収が停止するまで（反応が順調の時には 1~2 min で停止する）にかくはんを行なったのち約 30 min 静置して触媒を沈降せしめ、取り出し管の調節によって所定量の液を残して上澄液（TDA の 60% 水溶液）を取り出し所定の分析を行なう。また触媒の一部を取り出して活性度を測定する。

反応条件が適正で触媒活性の低下が少ない時にはそのまま次の反応を行なう。

III. 実験結果および考察

1. 実験装置の気液接触効果の測定 実験に用いた 20 l のかくはん式オートクレープの各液量における気液接触効果を図 1, 2 に示す。横軸の液量はかくはんを行なわない静置時の液量であるが、かくはんを行なうと空気泡が多量に液中に入り液面はかなり上昇する。また図 1 において測定点を結ぶ線が屈折しているのはかくはん翼と液面との関係によるものである。以上の実験の結果本装置においては単位容積当りの気液の接触は液量が少なるほど良好であるが全溶液当りの気液の接触はかくはん速度によっても異なるが静置時の液量が 5~10 l のところがもっとも良好である。

図 1 実験装置の気液接触効果 (v_{ST})

図 2 実験装置の気液接触効果 (k_S)

2. 水素圧力と水素吸収速度との関係 実験結果は表 1 および図 3 に示すように 20 kg/cm² までは水素圧力と水素吸収速度とは比例関係にある。

表 1 水素圧力と水素吸収速度との関係

No.	水素圧力 (kg/cm ²)	水素吸収速度 k_H (mol/l.hr)
1	5	2.5
2	10	6.0
3	15	10.1
4	20	13.4
5	30	18.5
6	40	20.2

かくはん速度 140 r.p.m.
 温度 95°C
 液量 7 l
 気液接触効果 $k_S=0.15$ mol/l. hr
 $v_{ST}=1.0$ mol/l
 触媒量 500 g

図 3 水素圧力と水素吸収速度との関係

3. 反応温度と水素吸収速度との関係 実験結果は表 2 および図 4 に示すように、温度の上昇とともに水素吸収速度は増大するが一般の化学反応におけるほどいちじるしくはない。このことは本反応の速度が DNT と水素との化学的反應過程によって律速されるのではなく、

表 2 反応温度と水素吸収速度との関係

No.	反応温度 (°C)	水素吸収速度 k_H (mol/l.hr)
7	75	7.0
8	85	10.8
9	95	13.1
10	100	15.8
11	110	19.0
12	120	20.2

図 4 反応温度と水素吸収速度との関係

水素ガスの拡散が反応速度を支配していることを暗示する。

4. 触媒量と水素吸収速度との関係 実験結果は表 3 および図 5 に示すように触媒量のある限度までは水素吸収速度を増大せしめるがそれ以上では水素吸収速度は無関係となる。

5. 各液量における気液接触効果 (k_s) と水素吸収速度 (k_H) との関係 実験結果は表 4 および図 6 に示すように各液量およびかくはん速度における水素吸収速度は気液接触効果を表わす図 2 の亜硫酸ソーダ水溶液の空気酸化速度とほとんど比例関係にある。

以上の実験結果に基づいて本反応の速度支配の段階がどこにあるかを考察する。本反応の反応過程は次のごとく区分して考えることができる。

- 水素ガスが液中に溶解する。
- 溶解した水素ガスが触媒に吸着される。
- DNT 分子が触媒に吸着される。
- 触媒表面における水素の活性化。
- 活性化された水素によって DNT が種々の中間体を経由して TDA に変化する化学反応の過程。
- 生成 TDA が触媒から脱離する。

以上の諸過程と実験結果とを比較して考察してみると、まず本反応速度が DNT の濃度に無関係であることより c. の過程は速度の支配過程でない。また反応温度の上昇による水素吸収速度の増加が一般の化学反応に比較してわずかであることは d. および e. の過程も速度の支配に無関係であることを意味する。さらに本反応は

表 3 触媒量と水素吸収速度との関係

No.	かくはん速度 (r.p.m.)	触 媒 量 (g/l)	水素吸収速度 k_H (mol/l.hr)
13	108	4	4.0
14	108	18	7.2
15	108	26	6.2
16	108	40	6.9
17	108	60	7.0
18	108	80	6.8
19	140	4	6.2
20	140	18	10.3
21	140	26	14.1
22	140	40	13.8
23	140	60	13.9
24	140	80	13.8

反 応 温 度 95°C
 水 素 圧 力 20 kg/cm²
 反 応 液 量 7 l
 気液接触効果 $k_s = 0.15 \text{ mol/l.hr}$
 $v_{ST} = 1.0 \text{ mol/l}$

図 5 触媒量と水素吸収速度との関係

高濃度の TDA 中における反応であるゆえ f. の過程も速度支配には関係がないはずであり、結局全反応の速度を支配する過程は前記の実験の内で圧力および気液接触効果と水素吸収速度との関係の実験結果から a. の過程が速度を支配することになるが、触媒量に関する実験の結果を総合して考えると、触媒量が少ないときには溶解した水素が触媒に吸着される b. の過程が速度を支配し、触媒量がある限度以上になると水素ガスが液中に溶解する過程が律速段階であると考えられる。

次に本実験において水素の吸収が完結するのに 10 min 以上も要するような場合には触媒の活性が低下することより考え、本方式による反応を工業的に行なうには DNT を還元するのに必要な量の水素が液中に溶解

表4 各液量における k_S と k_H との関係

反応温度 95°C
 水素圧力 20 kg/cm²
 触媒量 500 g

No.	反応液量 (l)	108 r.p.m.		140 r.p.m.		180 r.p.m.	
		k_S (mol/l, hr)	k_H (mol/l, hr)	k_S (mol/l, hr)	k_H (mol/l, hr)	k_S (mol/l, hr)	k_H (mol/l, hr)
25	2	0.04	2.0	0.33	26.0	0.57	45.3
26	3	—	—	0.36	31.0	—	—
27	4	0.078	4.13	0.28	32.2	0.51	49.6
28	5	—	—	0.24	30.0	—	—
29	6	0.075	5.55	0.19	20.0	0.29	33.1
30	7	—	—	0.15	13.3	—	—
31	8	0.055	4.38	0.13	12.7	0.22	26.2
32	9	—	—	0.11	10.0	—	—
33	10	0.037	2.10	0.12	13.1	0.17	16.0
34	11	—	—	0.10	8.3	—	—
35	12	0.017	1.53	0.08	6.8	0.14	16.7

する速度よりも DNT の仕込み速度をおそくして、触媒面にはたえず充分な量の水素が吸着されており、DNT 分子が接近したならばただちに還元が完了できる状態で反応を行なうことが必要であり、DNT の仕込み速度がそれ以上に大きいと未反応の DNT が蓄積して触媒面に多量吸着して水素の吸着を妨害するばかりでなく、ついには二液相を呈し触媒の分散が不可能となり反応は停止してしまうことになる。

6. DNT 連続仕込みによる水素還元 実験結果を表5に示す。No.1 では順調に反応が行なわれた。No.2 で同一触媒で反応を行なったところ水素の吸収状況は No.1 と全く一変し、1.5 hr 後に DNT の仕込み

温度 95°C 圧力 20 kg/cm² 触媒 500 g

図6 各液量における k_S と k_H との関係

を中止したのち、さらに 3 hr にわたって水素の吸収が続いた。反応後取出した液中には未反応の DNT が多量に存在し濃カッ色を呈した。この原因は当初 DNT の仕込み速度 (2.7 kg/hr) が速すぎたため触媒の活性が低下したものと判断し、触媒を取り替え DNT の仕込速度を 1.35 kg/hr に減じて反応を行ったところ第1回目

表5 DNT 連続仕込みによる水素還元

反応機 20 l オートクレープ かくはん速度 180 r.p.m.
 反応温度 100±3°C 反応圧力 30 kg/cm²

No.	初期液量または前回の残液量 (l)	DNT の全仕込み量 (kg)	DNT 仕込速度 (kg/hr)	触媒		DNT 仕込み中止後の後続水素吸収時間 (min) および水素量 (l)		上澄液分析		触媒残存活性度 (%)
				同一触媒使用回数 (回)	仕込量 (g)	(min)	(l)	取り出し直後の色相	脱水後の TDA の純度 (%)	
1	2.5	2.7	2.7	1	270	1>	—	微カッ色	99.3	100
2	1.6	3.9	"	2	—	180	1,800	濃赤カッ色	72.0	26
3	2.5	13.0	1.35	1	270	1>	—	微カッ色	99.6	81
4	1.6	1.3	"	2	—	15	330	赤カッ色	97.2	50
5	3.0	13.0	{1.35, 2.7}	1	540	1>	—	微カッ色	99.5	100
6	"	10.4	2.7	2	—	"	—	"		100
7	"	10.4	"	3	—	"	—	"		100
8	"	10.7	"	4	—	"	—	"		100
9	"	10.7	"	5	—	"	—	"		100

(No. 3) は順調に進行したが、同一触媒を用いた No. 4 においては DNT の仕込み中止後 No. 2 と同様に水素吸収のおくれが生じた。この原因について調査したところ表 5 から明らかなように No. 1 および No. 3 においては初期液量が 2.5 l のところから反応をはじめたので気液接触効果は図 1 により $V_{ST}=1.4$ mol/hr であったが、No. 2 および No. 4 においては前回の反応上溶液の取り出し管が深すぎたので残存量は 1.6 l ($V_{ST}=0.8$ mol/hr) となり気液接触効果が不良であったにもかかわらず水素の吸収能力以上の DNT を仕込んだために触媒の活性が低下し、このためさらに DNT が蓄積する。そして液量が増加して気液の接触効果が良くなった時にはすでに触媒の表面は DNT によって包まれてしまい水素の吸着を妨害したために反応が進まなくなったものである。No. 5 以下においては取り出し管の長さを短かくして反応液を取出した残液量が 3 l となるように、すなわち次の反応の初液量が 3 l から開始するようにしたところ、反応は予想通りに順調に進行し、No. 5 の後半には DNT の仕込み速度を 2.7 kg/hr にしても触媒活性の低下はなく No. 5 より No. 9 まで同一触媒 540 g で約 50 kg の DNT を処理し、しかも触媒の活性は最初と変らぬという結果を得た。

IV. 総 括

ラネーニッケルを触媒とし DNT の水素還元生成液中における DNT の水素還元反応の律速段階は水素が反応液中に溶解する過程にあり、反応速度は反応圧力および亜硫酸ソーダ水溶液の空気酸化速度を尺度として測定した反応装置の気液接触効果に比例する。それゆえ触媒活性を低下せしめないで本反応を能率よく行なうには、圧力、温度、触媒量とともに各液量における気液接触効果に基づき、その反応系の水素溶解能力に応じた DNT の仕込速度を規制することが重要である。この方法により回収を要する特別な溶媒を使用せずに還元反応生成液自体を溶媒とし、安価なラネーニッケルを触媒とする DNT の水素還元反応を行なうことができる。

文 献

- 1) F. Bayer Akt-Ges., BP 768,111 (1957)
- 2) Allied Chem. and Dye Corp., 日特公 35-5763
- 3) 三井化学工業 K.K., 日特公 37-12664
- 4) E. I. du Pont de Nemours & Co., 日特公 昭 35-7
- 5) E. I. du Pont de Nemours & Co., USP 2,619,503 (1952)
- 6) Imp. Chem. Ind. Ltd., BP 852,144 (1960)
- 7) General Aniline and Film Corp., BP 805,249 (1958)
- 8) H. Adkins, H. R. Billica, J. Am. Chem. Soc. 70 695 (1948)

米 国 留 学 生 募 集 に つ い て

在日合衆国教育委員会（フルブライト委員会）では 1964 年秋からの一学年間米国留学を希望するものを次の要領で募集しております。

このプログラムは全分野における大学院留学ならびに英語科教員の研修のための特別プログラムである。

滞在費に関しては数種の奨学金があるが、合格者にはすべて往復の渡航費および健康傷害保険が支給される。

応募資格

1. 日本国籍を有するもの
2. 英語能力は専攻分野によってその標準が異なるが、米国留学に適する英語力を有するもの
3. 心身健康なるもの
4. 大学院留学では、1962 年 4 月 1 日以前に 4 年制大学を卒業し、1928 年 7 月 1 日以降出生したもの

英語筆記試験

応募者はすべて、1963 年 7 月 24 日（水）午前 9 時から 12 時まで英語の試験を受けること。

米国政府全額奨学金

往復の旅費、健康傷害保険の他一学年間の授業料、生活費、雑費およびオリエンテーションの費用を支給する応募は次の分野を専攻する者のみに限られる。

アメリカ研究（将来教職を志す者）

アメリカ合衆国以外の地域研究（同上）

応募手続

応募登録票は各地のアメリカ文化センターおよびフルブライト委員会で購入して下さい。

東京受験者は登録票記入後これを全部フルブライト委員会に締切日（7 月 10 日）午後 4 時までに提出すること
英語筆記試験は立教大学で受験のこと。

地方受験者は登録票 2 部は締切日までにフルブライト委員会に提出し、残りの登録票一枚はアメリカ文化センター中最寄のセンターに同じく締切日（7 月 10 日午後 4 時）までに提出し、英語筆記試験はこの一枚の登録票を提出したアメリカ文化センターで受験すること。

英語筆記試験の結果合格者は応募書類を記入の上 9 月にフルブライト委員会へ提出のこと、書類選考の結果にもとづき後日東京で面接試験が行われる予定。

その他詳細に関してはフルブライト委員会およびアメリカ文化センターへお照会下さい。

東京都港区芝田村町 1-3

在日合衆国教育委員会（フルブライト委員会）
電話 (501) 1331~5