酢 酸

前 原 昌 幸*

Acetic Acid (CH₃COOH)

Masayuki MAEHARA*

1. 製 法

1.1. アセトアルデヒド酸化法 酢酸は古くから有機中間体製品として使用されている代表的な有機酸であり、わが国では明治時代の木材の乾留による木酢の製造にはじまる。昭和40年前後までは、カーバイドアセチレンの水和で得られるアセトアルデヒドを酸化して作られていたが、エチレンを原料とするヘキスト・ワッカー法でアセトアルデヒドが作られるようになって、石油系原料への転換が急速に進んだ。わが国では昭和4年から昭和12年頃までの間に、日本合成化学工業、ダイセル化学工業(当時の大日本セルロイド)など数社が企業化したのはじまる。この方法はアセトアルデヒドを常圧下

で、触媒として酢酸マンガンをまたは酢酸コバルトを使用し酸素によって酸化し、得られた粗酢酸を蒸留によって精製する。

1.2. 炭化水素の酸化法 Distillers 社(現在の BP Chemicals 社)によって開発された方法で、軽質ナフサを原料とし、反応温度 160~175℃、圧力 20 または 40 気圧の条件で液相空気酸化する。無触媒でも反応は行いうるがナフテン酸マンガンを、コバルト、ニッケルなどの油性塩が用いられる。生成物としては、酢酸の他に、ギ酸、プロピオン酸、酪酸などが得られるので、これを蒸留などで分離・精製し製品化する。わが国では昭和41年ダイセル化学工業(当時の大日本化成)が、技術導入し企業化した。これと類似なものとして、Celanese 社で開発した n-ブタンを液相で酸化して、酢酸を製造する方法もある。

1.3. メタノール法 近年の石油高騰化時代を迎

え、天然ガスを原料とし得るメタノールのカルボニル化により得られる、いわゆるメタノール法酢酸が注目をあび、レッペ法をもとにした BASF 法、さらにこれの改良による Monsanto 法が世界各地で採用されており、わが国では協同酢酸(ダイセル化学工業、三菱瓦斯化学、電気化学工業、チッソの共同出資会社)が年産15万トンの設備で企業化(55年1月)、現在では22万5000トン設備が順調に稼働している。Monsanto 法では、反応はメタノールと CO を、ロジウムとヨウ素を含む触媒のもとで、28 気圧、175℃で行われる。酢酸の収率は、メタノール基準で99%、CO 基準で90%を越え、副生物の生成が少ない。このメタノール法酢酸の本格操業により、業界再編成が行われ、56年末現在、酢酸を製造しているのは、協同酢酸、昭和アセチル化学、日本合成化学工業、ダイセル化学工業であり、昭和56年のわが国の酢酸生産量は364,712トンであった。

2. 性 状

刺激性の強い臭気と酸味のある液体で、99%酢酸は冬季氷結するので一般に氷酢酸といわれる。比重 1.052(20/4℃)。融点 16.6℃。沸点 118.1℃。引火点 40℃(密閉式)。水、アルコール、エーテルなどの有機溶剤に可溶。二硫化炭素に不溶。

3. 規格・用途

JIS K 1351-66 に99%純氷酢酸と99%工業用氷酢酸、JIS K 8355-61 に試薬用氷酢酸の規格がある。純度は通常99.0%以上で酢酸エステル類、酢酸ビニル、モノクロロ酢酸、無水酢酸、酢酸繊維素などの製造原料、繊維加工、染色および食用などの用途に使われている。不純物は各製法によって異なるがギ酸、ホルムアルデヒドなどが微量含まれている。

4. 取り扱い上の注意

爆発範囲は5.4~16%。容器は密栓し直射日光をさ

* ダイセル化学工業(株)生産技術部( )

* Daicel Chemical Industries, Ltd., ( )

け通風のよい場所に貯蔵する。火気厳禁。許容濃度は10 ppm。濃厚な液に触れると重いやけどを起こす。皮膚についた場合流水でよく洗う。液が目に入った場合は直ちに流水で15分以上洗い医師の手当を受ける。濃厚な蒸気を吸入すると鼻、のど、気管支、肺組織を害するこ

とがある。

既存化学物質 2-688; 消防法 危険物第4類第2石油類; 労働安全衛生法 施行令別表1危険物(引火性のもの); IMCO コード・クラス 3-3(8) 国連番号 1842

(昭和57年3月3日受理)

『有機合成化学協会誌』合本用ファイル

「有機合成化学協会誌」台本ファイル1部に1カ年分(12冊)がとじられるようになっています。

台本ファイル 1部 500円 (送料実費下表参照) の上、前金にてお申込み下さい。

小 包 料 金 表

地 域 別	地 帯 別 都 道 府 県 名	1～4部 1 kg まで	5～9部 2 kg まで	10～14部 3 kg まで	15～19部 4 kg まで
第1地帯	東京都23区内	400円	460円	520円	580円
	東京都下, 山形, 宮城, 福島, 栃木, 茨城, 群馬, 埼玉, 千葉, 神奈川, 新潟, 長野, 山梨, 静岡, 富山, 石川, 岐阜, 愛知, 滋賀, 三重	500円	580円	660円	740円
第2地帯	青森, 岩手, 秋田, 福井, 京都, 奈良, 兵庫, 大阪, 和歌山, 鳥取, 島根, 岡山, 広島, 四国4県	650円	730円	810円	890円
第3地帯	北海道, 山口, 九州7県, 沖縄	800円	880円	960円	1,040円

106 東京都港区麻布台2-2-12 三貴ビル内 有機合成化学協会 台本用ファイル係