ホルマリン (Formalin)

——ホルムアルデヒド水溶液——

高 橋 正 己*

Formaldehyde Methyleneoxide Formalith, Formic Aldehyde, Formol.

Masami TAKAHASHI*

ホルマリンは、ホルムアルデヒド分を40%前後含む水溶液の総称であり、無色透明で窒息性の刺激臭を有する液体で、一般的には、ホルムアルデヒド分として37%水溶液中に、メタノール分4~10%、ギ酸分5~150ppm、その他メチラール、ギ酸メチル、などが微量含まれ、残り水からなる混合液として市販されている。ホルマリンは有機合成の基礎原料として広く用いられ、主には石炭酸系、尿素系、メラミン系、あるいはポリアセタールなどの樹脂原料として用いられる。また一方では、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタエリスリトール、パラホルムアルデヒド、ビニロン、界面活性剤、農薬、医薬、消毒剤、防腐剤、など多岐に及んでいる。最近では、ホルマリン中に含まれるメタノールおよび水などが有機合成原料として必ずしも有効でなく、また省エネ、あるいは、廃水処理などの点から、メタノールおよび水分の少ないすなわち高濃度化されたホルムアルデヒド水溶液が求められている。

1. 製 法

メタノールを出発原料とするホルムアルデヒドの合成には、メタノールの燃焼範囲を下限側で回避して、メタノールの酸化を行う空気過剰法と、上限側で回避して、メタノールの部分酸化を行うメタノール過剰法の2法に大別される。

一般式

空気過剰法:

* 三井東圧化学(株)千葉工業所技術部 ()

* Engineering Department, Chiba Factory, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. ()

メタノール過剰法:

空気過剰法は、触媒にバナジウム、モリブデン、鉄などの金属酸化物を用い、別称「鉄法」とも呼ばれ、反応温度300~400℃で原料のメタノールと過剰の空気の下でホルムアルデヒドの合成を行う。一方、メタノール過剰法は、触媒に銀砂を用い、別称「銀法」とも呼ばれ、反応温度550~650℃で、過剰のメタノールと空気および水蒸気の下でホルムアルデヒドを合成する。合成されたホルムアルデヒドは、水で吸収されホルマリンとなる。従来「銀法」は「鉄法」に比べ、やや製品濃度が薄いとされていたが最近では、合成条件および他の改善により「鉄法」と同等の製品濃度を得ることができ、製品濃度の面での優位差は、なくなってきている。

2. 性 質

HCHO 分子量: 30.03

ホルマリンは、ホルムアルデヒドが水和単量体である、メチレングリコール $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ と、一般式 $(\text{CH}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ で示される水和重合体、ポリオキシメチレングリコールとが平衡な状態を保ちながら水溶液中に存在する。この平衡は、液温とホルムアルデヒド含有量によって決り、高温、低濃度では、水和単量体の形で、また、低温、高濃度では、水和重合体の形で存在する。三量体以上の水和重合体は、常温では、その一部が水に溶解し、一定限度以上のものは、沈殿析出する。貯蔵中に一度この沈殿が生ずると貯槽上下でホルムアルデヒド濃度が異なることになるから沈殿の析出は防がなければならない。通常ホルマリン中に存在する4~10%のメタノール分はメチレングリコールおよびポリオキシメチレングリコールと反応しヘミアセタール類を生成し、水に対する溶解性

表1 ホルマリンの需要実績
(単位: 1,000 トン)

	58年度	前年度比
フェノール樹脂	95.5	101.0
ユリア接着剤	389.3	109.2
ユリア樹脂その他	54.9	96.1
メラミン樹脂	12.9	100.0
ビロンその他繊維	10.6	139.5
ウロトロピン	53.4	104.9
ペンタエリスリトール	97.4	110.9
パラホルムアルデヒド	75.2	120.1
医薬・農薬	20.8	78.8
TMP, TME, NPG	33.4	111.7
ポリアセタール	181.2	130.5
合成ゴム	28.5	86.1
MDI	23.0	100.4
ヘミホルマール	23.7	101.7
その他	34.5	113.1
合 計	1,134.3	109.6

(資料) 通産省
化学経済

1984. 8月 臨時増刊号より

の少ない水和重合物, ポリオキシメチレングリコールの濃度を減少し, 沈殿析出の抑制効果として, ホルマリンの安定剤として添加されている。

純粋な, ホルムアルデヒドガスは, 無色, 刺激臭を有する気体で蒸気比重 (空気=1) 1.1, 融点 -118°C , 沸点 -19.2°C , 爆発範囲 7~73 v%, 発火点 300°C , -20°C における液比重 (水=1) 0.815, 水エーテルに可溶。ホルマリンは, ホルムアルデヒド水溶液 37~50% で取り扱われ, 無色透明刺激臭を有し, 中性または弱酸性の反応性を呈す。

常温 (15°C) 37% ホルマリンの比重 (メタノール分: 8%) 1.0956, 比熱: $0.824 \text{ kcal/kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$, 熱伝導度: $0.41 \text{ kcal/m} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C}$, 粘度: 0.32 c.p.

3. 規格・用途

日本工業規格 (工業用ホルマリン) JIS K 1502-69

ホルムアルデヒド分 (重量%) : 37.0 ± 0.5

遊離酸 (ギ酸として) (g/100 ml) : 0.03 以下

塩化物 (g/100 ml) : 0.0025 以下

硫酸塩 ——— : 澄明又はほとんど澄明

灰分 (g/100 ml) : 0.01 以下

その他, 日本薬局方 (生薬総則: 第二部医薬各条 D-819~824) にも規定がある。

表2 ホルマリンの生産能力
(単位: 1,000 トン)

会社名	生産能力	会社名	生産能力
三井東圧化学	298.9	大日本インキ	21.6
三菱瓦斯化学	258.0	群栄化学	49.2
製鉄化学	139.0	ユーラミン	18.0
広栄化学	117.2	昭和高分子	12.0
日本化成	96.0	東北ユーロイド	24.0
住友ベークライト	30.0	北新合板	18.0
豊ホルマリン	60.0	松栄化学	12.0
東邦理化	80.0	旭特殊樹脂	30.0
日本ホルマリン	64.8	秋田接着剤	36.0
ダイセル	90.0	大鹿ホルマリン	43.2
クラレソプレン	56.0	日本ポリウレタン	12.0
三水ホルマリン	30.0		
岩倉化学	25.2	合 計	1,623.0

(資料) 業界調べ昭和58年実績
化学経済

1984. 8月 臨時増刊号より

用 途

二重結合を有し反応性に富むホルムアルデヒドは, 用途が多岐に及ぶが特に樹脂および接着剤原料にホルマリン総需要のおよそ65%が消費され, 特にエンジニアリングプラスチックの好調を反映してポリアセタール原料向に年率30%を超える伸びを示している。以下, ホルマリンの需要実績を58年度および前年度比で示す。

4. 取り扱い上の注意

貯蔵上の注意

ホルマリンは強い刺激臭を有するため気密性を有する貯槽に充填し, また日光および温度により HCHO がギ酸に変化するためこれらの面からもしゃ光した貯槽を必要とする。

液温および濃度により重合物の生成が起るため, 液温の管理あるいは安定剤の添加などの処置が必要。

輸送上の注意

大口輸送は, タンクローリー, 小口輸送は小型密閉容器 (びん, キュビテナー) を使用。輸送時間および輸送時の気温などにより, 重合物析出防止のための措置が必要, (加温, 保温, 安定剤の添加など) また直射日光を避ける。

使用上の注意

許容濃度 2 ppm.

蒸気は鼻, のど, 気管支, 肺, などを激しく刺激し, また皮膚に接触すると脱脂固化した皮膚炎を起す。従って保

護具として、ゴム手袋、ゴム靴、ゴム前掛、保護メガネ、防毒マスクなどが必要。

接触した部分は多量の清水で洗い流す。

5. 適用法規

消 防 法 第9条の2 届出を要する物質

毒、劇物取締法 第2条 劇物に指定

労働安全衛生法 施行令別表3 特定化学物質

大気汚染防止法 第17条 特定物質に指定

危 規 則 第3条 告示別表第5引火性液体類
港 則 法 施行規則第12条 危険物に指定

6. 他

IMDG コード分類

引火点 61℃ 未満 クラス 3.3 H 国連番号 1198

引火点 61℃ 以上 クラス 9 国連番号 2209

既存化学物質 2-482

(昭和60年3月28日受理)

書 評

「酸-塩基の理論」

H. L. Finston, A. C. Rychtman 著；藤永監訳，橋谷・藤永訳
化学同人，3,200 円

化学の各分野が細分化してしまった現在においても、酸-塩基の概念はほとんどの分野に共通した基本的概念といえる。本書は、さまざまな酸-塩基理論について、より普遍的かつ妥当な概念とは何かという視点で書かれたものであり、その構成は、1章 歴史的背景、2章 Brønsted-Lowry 理論、3章 溶媒系理論、4章 Lewis 理論、5章 Usanovich 理論ならびに酸-塩基反応と酸化-還元反応との相関、6章 種々の酸-塩基理論の立証と調和のための実験という6つの章から成っている。このうち1~4章は、酸や塩基の語源に始まり、Arrhenius の電離説を経て現在一般に受け入れられている Brønsted-Lowry 理論や Lewis 理論に至るまでの解説であり、本書の約2/3を占めている。内容は Lewis 理論に対する量子力学的考察も含めて幅広く論じられており、それぞれの理論に対する著者自身の主張が明快であることおよび適切な翻訳にも助けられて、優れた酸-塩基理論の解

説書となっている。5章は著者が現在最も普遍的な酸-塩基理論であると力説する Usanovich 理論の紹介であり、6章では酸化剤が酸であることを示すことによりその理論を実証することを意図している。その定義によれば電子も一つの塩基とみなせることから、すべての化学物質は酸か塩基となり、酸化-還元過程も酸-塩基反応に含まれてしまう。Mulliken 以降もますます進展している量子力学的な化学反応の取り扱いに対し、酸-塩基の概念を一般化することによりすべての化学反応が取り扱えるという著者の主張が込められた本書は、訳者が記しているように一種の哲学書ともいえるのであろう。

読後あまりにも身近かであるが故にあいまいとなってしまっていた酸-塩基の概念を今一度考える必要が痛感され、教えられるところの多い好書であった。

(荒木孝二)