

アセチレンとその誘導體に関する研究 (第9報)

アセトアルデハイド及び水の各種金屬 酸化物との氣相接觸反應に就て¹⁾

磯 島 敏 三

アセトアルデハイドが各種有機藥品の製造原料として用いられている事は周知の事實であるが、アセトン合成法の一つとしてアセトアルデハイドと水を酸化亜鉛²⁾酸化鐵等の金屬酸化物と氣相に於て接觸反應を行わしめる法がある。筆者はアセトアルデハイドと水を屢々觸媒として用いられる各種金屬酸化物と氣相に於て接觸反應を行わしめた時、アセトアルデハイドが如何なる舉動をするかを調べた。

〔1〕 實驗裝置：省略

〔2〕 實驗方法 (i) 實驗操作：シリカ製反應管の反應部分(長さ30cm, 内徑1.5cm)に所要觸媒30ccを充填し、實驗溫度に加熱後試料30%アセトアルデハイド水溶液を滴下し始める。反應終了後凝縮液を集め分析を行う。一方生成ガスを採取しガス分析を行う。

(ii) 觸媒：用いた觸媒は次の通りである。

CuO, CaO, MgO, ZnO, CdO, Al₂O₃, TiO₂, SnO₂, PbO, V₂O₅, Cr₂O₃, MoO₃,
MnO₂, MnO, Fe₂O₃, CoO, NiO

(iii) 試料調製：アセトアルデハイド(21~23°C)に蒸溜水を混じり約30%アセトアルデハイド水溶液を調製し、ヒドロキシラミン鹽酸鹽法に依り濃度を決定した。

(iv) 實驗條件：

觸媒量 30cc 觸媒層の長さ 30cm 反應溫度 400°C 試料滴下速度 10cc/hr
試料使用量 25cc

(v) 反應生成物分析法

(a) 液體の部：反應生成液體部分を合し之に就て醋酸，アセトアルデハイド，アセトンの三者を定量した。定量法として M. S. Platonov 及 V. A. Plakidina³⁾の法を一部改變して用いた。次にその概略を述べる。(イ) 醋酸の定量：試料を採り溶解せる炭酸ガスを除去後，フェノールフタレーンを指示薬とし，0.1N-NaOHにて滴定し，醋酸を定量した。(ロ) アセトアルデハイドとアセトンの合計量の定量⁴⁾：試料を採り，指示薬としてメチルオレンジを用い，ヒドロキシラミン鹽酸鹽法により，0.1N-NaOHにて兩者の合計量を定量した。(この際メチルオレンジを指示薬とした時の醋酸の滴定量を差引いておく)。(ハ) アセトンの定量⁵⁾：試料中のアセトアルデハイドを硫酸酸性0.1N-KMnO₄にて酸化後，過剰のKMnO₄を3%H₂O₂

にて脱色，次に 2 N-NaOH, 10% MnSO₄ を加え水にて稀釋し濾過す。アセトアルデハイド，マンガン，過酸化水素を除去した濾液を採りヨードフォルム反應⁷⁾にてアセトンを定量した。(ニ) アセトアルデハイドの量の計算：上記の(ハ)の結果を(ロ)の結果より差引きアセトアルデハイドの量を求めた。

(b) 氣體の部：Hempel の法により CO₂, CnH_{2n}, O₂, CO, H₂, CH₄, N₂ に就き組成を調べた。

(3) 實驗結果：1 例を掲げると次表の通り(ガス分析結果は省略)

觸 媒	反 應 試 料 (g/10 cc)*	反 應 率 (%)	收 率**	
			醋 酸	アセト ン
-***	3.046	14.5	-	0
CuO	2.678	43.8	38.1	21.0
CaO	3.047	54.9	-	29.5
MgO	3.160	42.3	-	7.5
ZnO	2.599	87.8	-	74.0
CdO	3.145	77.6	-	69.6
Al ₂ O ₃	3.209	16.5	-	0
TiO ₂	3.128	30.2	-	5.6
SnO ₂	2.846	56.0	13.4	29.2
PbO	3.075	87.3	-	71.7
V ₂ O ₅	2.978	62.6	20.4	18.2
Cr ₂ O ₃	2.991	40.0	-	21.5
MoO ₃	2.948	35.5	65.9	32.4
MnO ₂	3.202	77.3	-	23.4
MnO	2.789	43.4	-	32.0
Fe ₂ O ₃	2.585	95.7	-	80.3
CoO	2.978	28.7	-	14.0
NiO	2.924	100.0	-	0

* 10cc中のアセトアルデハイドの含有量を示す

** 反應アセトアルデハイドに對する理論的收率

*** Blank test

(4) 總括：(i) ZnO, CdO, PbO, Fe₂O₃ を用いた時は反應率，アセトンの收率共に著しく大であり，(ii) CaO, SnO₂, MnO₂ は反應率，アセトンの收率中間に位し，(iii) NiO は反應率著しく大なるもアセトンの收率は0にして，(iv) Al₂O₃ は何等の影響を及ぼさず，(v) CuO, SnO₂, V₂O₅, MoO₃ は他に比し醋酸の收率大なる事を知つた。

本研究に當り御指導を賜つた野津龍三郎教授に感謝の意を表す。

註 1) 本報は「アセチレンとその誘導體に關する研究」(第9報)「アセトアルデハイドよりアセトンへの接觸的轉換」に關する研究の一部である。

2) E.P. 313, 897

3) E.P. 302, 759

4) C.A. 29 2478 (1935)

5) M. Marasco : Jnd. Eng. Chem. 18 701 (1926)

勝野 : 工化誌 46 112 (1943)

6) C.A. 24 2692 (1930)

A. I. Kogan : Zeit. Anal. Chem. 80 112 (1930)

7) J. Messinger : Ber. 21 3366 (1888)

L. F. Goodwin : J. A. C. S. 42 39 (1920)