

氏 名	浅 野 節 信 あさ の せつ のぶ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1361 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	メタノールと一酸化炭素、水素とよりアセトアルデヒドを合成 する高圧反応の工業化に関する研究

論文調査委員	(主査) 教 授 竹 崎 嘉 真	教 授 武 上 善 信	教 授 鍵 谷 勤
--------	---------------------	-------------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はメタノールと一酸化炭素、水素とよりアセトアルデヒドを連続的に合成する高圧反応について、その最適条件を求めるとともに反応管内の気液流動状態を推測し、さらに反応生成液から分離される物質について数量的関係を明らかにしたアセトアルデヒドの工業的製造に関する基礎的研究をまとめたもので、6章からなっている。

第1章では主反応であるコバルトとヨウ素を触媒とするホモロゲーション反応を概説して本研究の目的、意義を述べている。

第2章は、オートクレーブ実験による反応条件の基礎的検討と反応の経時変化について述べている。前者は 100ml の振とう式オートクレーブを用いる 回分実験による検討であって、1) 反応の行われる液相の容積は仕込液量によって左右されるが、実験条件によってその最適量が若干異なること、2) 原料ガス組成についてエタノール生成の最適 H_2/CO は量論比の 2 より低いこと 3) 実験中に反応液に金属コバルトの析出し始める条件を一酸化炭素分圧によって整理し、分圧と絶対温度が Rubkovskii の関係式に適合すること 4) 触媒濃度の影響ではコバルトがアセトアルデヒドやエタノール生成に対して支配的であり、ヨウ素が酸とエステル生成に支配的であること、を明らかにしている。反応の経時変化はメタノールとアセタールについて 300ml の上下攪拌式オートクレーブを用いる半回分実験によって求め、アセトアルデヒドはアルコールと反応してアセタールと平衡状態を保つことにより重縮合反応から保護されていること、アセタールは容易に加水分解されるために生成物としてはアセトアルデヒドと同一視しうることを考察している。

第3章は、小型縦型反応管を用いる流通系について反応条件の検討結果を述べている。実験は原料液とガスを底部より連続的に供給して、圧力 400kg/cm^2 、温度 195°C 、メタノールに 1/4 重量の酢酸メチル添加、の条件で行い、1) 初めに酢酸メチル添加がその生成抑制に有効であることを示し、続いてガスの最適組成追求を一酸化炭素と水素の分圧に関する実験におきかえて検討を加え、管内液中の活性コバルト濃度は一酸化炭素分圧 $180\sim 200\text{kg/cm}^2$ において最大となり、アセトアルデヒド分の最大生成量の軌跡がこ

の分圧範囲に認められると判断している。2) 供給するコバルトとヨウ素の濃度はメタノール 1mol に対しそれぞれ 2,5mg atom が経済的濃度であると結論し、同時にコバルト、ヨウ素の供給濃度比および管内濃度比について考察している。3) SV/LSV の最適比は 1500 付近にあり、LSV が大きくなるに従ってその幅が狭くなり、アセトアルデヒド分生成量も低下する。また酢酸メチル生成は SV/LSV よりも SV が支配的であることを明らかにしている。4) LSV に対する STY 曲線の式化を試み、その中にあるみかけ反応誘導期間と活性触媒濃度を含む項を算出して、上記触媒濃度が経済濃度であることを示している。

第4章は、高温高压下における流通反応管内の気液の挙動について述べている。16mm ϕ の反応管を用い管内液相量と LSV について検討を加え、前章の経済触媒濃度においては管長を 2.2m より長くしてもみかけ液線速度が 0.31cm/sec をこえると管内に液相がなくなり反応の停止するおそれがあると指摘している。また、気相中の液成分の蒸気圧が管内液組成から計算した値よりさらに大きいことを示す一方、代表的実験例について管内の気液密度比が 3.32 であることを算出して液相量激減の流動様式を推定し、また気液の容積割合および実線速度から生成液に蒸気凝縮液が多量に含まれる理由を明らかにした。

第5章は、生成液の蒸留分離と触媒の回収再利用について述べている。生成液そのままの蒸留ではアセトアルデヒドが中留分にまで混入するので予めアセタールを加水分解してアセトアルデヒドに変換しておけば蒸留の目的を達しうること、供給した触媒は大部分蒸留残渣に含まれ、これを合成に再使用できることを明らかにしている。最後に以上のまとめとして工業規模の循環反応系における物質の流れを数量的に図示した。

第6章は、以上の結果のまとめと結論である。

論文審査の結果の要旨

本論文はコバルト、ヨード触媒を用いてメタノールを一酸化炭素と水素の混合ガスと高压の下で反応せしめアセトアルデヒドを合成するプロセスについて、先づ回分式反応による速度論的立場に立った基礎研究に基づいた反応ステップの解明と最適化学的条件の決定を行ない、ついで本法の工業化をめざして流通法における反応の様相、特に気液流動状態の反応工学的な解析を併せ、連続操作に必要な操作全体についての条件を設定する経過を論じたものであって、得られた成果は次の通りである。

1. 回分式オートクレーブ実験により仕込液量、ガス組成、温度、圧力、触媒濃度等の最適値を求めると共に、生成物分布の時間的变化よりエタノールがアセトアルデヒドを経て合成されること、出来たアルデヒドは原料メタノールと反応しアセタールとして化学平衡を保ちながら存在し、之がアルデヒドの重縮合の併発を抑制し、収率低下を防ぐ役をしていること、コバルトはカーボニルに変換し之がアセトアルデヒド、エタノールの生成に、沃素は酸、エステル生成に夫々支配的役目をするを見出し、カーボニルより金属コバルトが析出するのを防ぐために必要な一酸化炭素分圧を算出する式を決定し、低温低压でもコバルトの析出がない限り本反応は進行することを明らかにした。

2. 流通法実験では初期に急に生成する酢酸メチルを原料に予め添加することにより前者の副生を抑制し収率を上げることが出来ること、両ガスの分圧を夫々変数として結果を整理することにより収率最大域

は p_{Co} 180–200atm にあり之は液内コバルト濃度最大点と一致する。 p_{H_2} は大なる程収率はよいこと、液内カーボニル濃度最大を与える経済的 Co/I 比は 2/5 なること、更に、コバルトを有効に液内に濃縮するのに必要な沃素チャージ量を予知する式を求め、又管内の Co/I 比は供給 Co/I が変化しても約 2 に保たれることなどを見出した。

3. 液相の空間速度 LSV とガス液比 G/L との反応に及ぼす影響については $G/L \approx 1500$ でアルデヒド生成速度最大となるが、 STY_{max} と之を与える LSV_{max} が分ればみかけの誘導期間の逆数と触媒活性濃度指数を求めることが出来より各 LSV に対する時空収率 STY を予測する式を導出することに成功し、之らの値を用いてスケールアップの指針を得た。

4. 反応管内気液の挙動を検討するに当り液相が存在しうる「みかけの液線速度」と残液率との関係を求め之と LSV, G/L の値とよりアルデヒド収率は残液率にほぼ比例することを見出した。更に LSV_{max} を用いて残液率が激減する限界みかけ液線速度を予知する方法を見出した。又管内気液両相の密度比を推算しその値よりこの操作条件下では LSV の増大時に気泡流から栓状流をこえて環状流に一気に変ることを明らかにして収率の激減する現象を解明した。同様に系内液、蒸気、ガスの組成から気液の実線速度比を求め之が極めて大きいことからガスに伴われて流出する液相成分の蒸気量が極めて大となり之が引いては副反応の抑制に役立っていることを明らかにした。

5. 最後に以上の結果に基いて 1 ton/hr の実装置についてのバランスを試算している。

以上を要するにこの成果はアルデヒド合成に関し反応の様相を基礎的に解明したのみならず工業化に対し必要な諸条件を確立し得たものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。