

5. アセチレンとその誘導体に関する研究（第8報）*

氣相法によるアセチレンよりアセタルデハイドの合成
に関する研究（その1）

國 近 三 吾

Studies on Acetylene and its Derivatives. (VIII)

Studies on the Synthesis of Acetaldehyde from Acetylene by the Vapor Phase Method. (I)

Sango Kunichika.

The best catalyst for this subject was found to be cadmium chromate-acid clay, after being studied on 20 kinds of catalysts. Using this catalyst, under the following conditions: reaction temperature 250° – 350° ; space velocity of acetylene, about 200 l; mol ratio of acetylene for water, 1:1.5, we obtained the following results: reaction ratio of acetylene, 20–30%; theoretical yield of acetaldehyde, about 85%; durability of the catalyst, considerably long when reactivated occasionally with air and steam; exodus gas, contained CO_2 , CO , CH_4 and H_2 , which were found to have no bad effect in the repeated use.

先づ予備実験的に、酸性白土を擔體とし、その重量の10%に相当する各種のカドミウム塩を擔持させた触媒を用い、反應溫度 150° – 350° で、同一触媒を数回乃至20回（1回の使用時間は5時間）連続使用して、このアセチレンの水和反應を研究してみたところ、酸化カドミウム、水酸化カドミウム及び塩酸、硫酸、磷酸、クロム酸、モリブデン酸、バナジン酸、タングステン酸の各カドミウム塩の中では、クロム酸カドミウムが最もよい結果を興えた。又一方各種の金属のクロム酸塩として、水銀、銅、銀、鉛、亜鉛、銻、マグネシウム等の各クロム酸塩を使つてみたが、やはりクロム酸カドミウムが最も優秀な触媒であつた。そこで以下主として、クロム酸カドミウム—酸性白土系触媒を使つて、この反應を研究した結果の概要をのべる。

（1）擔體の影響 上の予備実験では手近にあつた酸性白土を擔體として用いたのであるが、この外に適当なものはないかとしらべた。触媒はクロム酸カドミウム（その調製法は、酸性白土 100g を 200c.c. の水に浸し、これに 6.3g の $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び 15.4g の $(\text{NH}_4)_2$

* 第7報は物理化学の進歩20, 153 (1946).

Cr_2O_7 をそれぞれ 50cc の水に溶した液を入れ、よくかきまぜながら、これに10%アンモニア水を滴下すると、すぐに黄色沈澱が生成し、この沈澱の生成が止むまでアンモニア水を加え、濾過、洗滌、乾燥し製錠する)を擔体の10%に相当する分量を含むように調製したものを、何れも 50cc づつ用い、同一触媒につき、反應溫度 250° で1,2回、 300° 及び 350° でも数回乃至10数回(毎回の反應時間3~5時間)使用したのであるが、簡単に 300° で5時間反應させた時の1例だけを掲げた。アセタルデハイドは亞硫酸法で定量し、その收率は反應アセチレンに対する理論率を示す。

Table 1 Effect of carriers

擔 体	流 入 C_2H_2 (l)	反 應 C_2H_2		水 (cc)	アセタルデハイド	
		(l)	(%)		(g)	・ (%)
活 性 炭	57.3	2.7	5	55	4.6	81
軽 石	44.1	0.9	2	65	2.5	149
粗 殻 灰	35.4	1.9	5	60	2.3	64
シリカゲル	38.0	3.4	9	100	6.4	98
酸化 錫	33.2	0.8	2	50	5.8	389
アルミナ	51.9	2.1	4	80	2.9	76
硅藻土	43.5	2.1	5	65	2.9	79
ベントナイト	45.2	4.5	10	100	7.4	87
酸性白土	41.2	8.9	21	45	14.9	88
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	36.1	3.2	9	50	2.4	42
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	33.1	1.2	4	50	1.1	60

軽石、酸化錫の場合に收率が100%を越えるのは、分解が激しく、流出ガス量が多いため反應率がわるくあらわれ、このような値がでたものであり、又特に酸化錫のときは、油狀物質が多量にできた。これ等の結果からみると、酸性白土が最適の擔体であることがわかる。

(2) 擔體と触媒成分の配合割合の変更 擔体(酸性白土)に擔持さすクロム酸カドミウムの分量を種々かえて行つた實驗結果の1例を第2表に掲げる。

實驗裝置の都合で、實驗條件が一定のものでないで、比較に難点があるけれども、大体の傾向を示すものとして、カドミウム塩を擔体の5%含むもので、すでにより成績が得られ30%含むものでも、特に反應率が向上するでもなく、耐久性も著しく永くなるということもなかつた。

(3) 水の量と空間速度 流入アセチレンに対する水の量の割合についてしらべるため、1例として20%クロム酸カドミウム-酸性白土系触媒 50cc の上に、毎時約 10l (S. V. 約 200l) のアセチレンを5時間通し、水の分量を加減した時の反應率の変動や、アルデハイド

の収率及び廃ガス中のアセチレンの含有率を比較してみた結果の1例を示す。各温度で流入アセチレンと水とのモル比は大体 1:1.5 ですでに充分であり、むしろ水が多量の時は収率もわるく、廃ガス中のアセチレンの純度も低下する傾向にある。（第3表）

10%クロム酸カドミウム—酸性白土系触媒 50cc を用い、250° 及び 350° で、水の量を大体等量づつ用い、それぞれ5時間反応を行つた結果の1例を示す。（第4表）

Table 2 Influence of Variety in composition of Catalysts.

触媒 (cc)	流入 C_2H_2 (l)	反 應 C_2H_2		水 (cc)	反応時間 (h)	アルデハイド		空間速度 (l)
		(l)	(%)			(g)	(%)	
1% (200)	226.0	14.3	6	240	7	24.6	96	161
5% (80)	102.7	31.3	30	105	5	48.0	88	257
10% (175)	152.0	47.1	31	180	5	68.8	86	172
15% (180)	152.8	24.1	15	200	5.5	37.0	85	154
20% (50)	38.1	11.7	30	85	5	17.0	81	152
30% (180)	150.1	31.8	21	200	5	48.4	80	185

Table 3. Effect of Water.

流入 C_2H_2 (l)	反 應 C_2H_2		水 (cc)	C_2H_2 に対するモ ル比	反応温度	アルデハイド		廃ガス中 の C_2H_2 (%)	S.V. (l)
	(l)	(%)				(g)	(%)		
49.6	4.0	8	60	1.6	250	6.9	95	92	198
50.5	4.1	8	90	2.4	250	6.7	90	89	202
49.5	7.0	14	50	1.4	300	12.4	93	92	198
51.0	7.4	14	85	2.2	300	10.5	79	89	204
49.9	10.2	23	55	1.5	350	15.9	82	91	200
50.3	12.4	24	100	2.6	350	20.9	93	88	201

Table 4. Effect of Velocity of Acetylene.

流入 C_2H_2 (l)	反 應 C_2H_2		水 (cc)	C_2H_2 に 対するモ ル比	反応温度	アルデハイド		廃ガス中 の C_2H_2 の純度 (%)	S.V. (l)
	(l)	(%)				(g)	(%)		
19.4	1.6	8	70	4.8	250	2.3	77	89	78
32.4	1.6	5	75	3.1	250	2.3	77	93	130
22.9	5.0	22	55	2.5	350	8.9	94	87	92
49.1	9.9	20	60	1.6	350	17.4	93	87	196
70.0	7.9	11	50	1.0	350	11.2	80	82	280

最下欄の数値のように、SV があまり大きいと、生成したアセタルデハイドが十分に捕集されずに未反応アセチレンとともに逃げるので、アルデハイドの収率や廃ガス中のアセチレンの純度が低下する。

(4) 触媒の耐久性と復活. この触媒は反應溫度 $250^{\circ}\sim 350^{\circ}$ で活性が強く、しかも相当長期間使用し得られるのであるが、漸次その活性が低下するので、之を $300^{\circ}\sim 350^{\circ}$ に加熱しつつ、空氣だけ或は水蒸氣と空氣を數時間通す復活操作を行えば殆ど復活する。

この復活操作を再三繰返せば、この触媒は更に長期間使用し得られることを認めた。次にその1例として、10%クロム酸カドミウム-酸性白金系触媒 50cc. 反應溫度 350° の場合を示す。S.T.Y は space time yield を表わし、1l の触媒を用いたとき1時間に生成するアセタルデハイドの瓦数をもつて表わした。この第5表の数値は、連日5時間づつ実験を行つた時の或1日の結果を掲げたもので、実験番号2は第2日目、同じく20は第20日目に得られた数値であり、20日間即ち使用時間累計100時間で、反應率は1/2.5に低下したので、ここで復活操作を行い、第21日目(実験番号21)に復活直後の数値を掲げるという具合に表示したものである。

Table 5. Durability and Effect of Reactivation of Catalyst.

実験番号	流入 (l)	反應 C_2H_2		水 (cc)	使用時間 累計	アルデハイド		S.V. (l)	S.T.Y. (g)
		C_2H_2 (l)	(%)			(g)	(%)		
2	50.8	7.7	15	120	10	13.3	91	208	53
20	50.5	3.0	6	100	100	4.6	81	202	18
350° で7時間空氣と水蒸氣を通す									
21	44.9	8.2	19	70	105	13.8	88	180	55
28	56.3	5.7	10	110	140	9.4	87	225	38
350° で6時間空氣と水蒸氣を通す									
29	46.6	10.7	23	105	145	17.3	85	186	69
35	61.4	3.3	5	110	175	5.1	81	246	20
同上の復活操作									
36	49.0	9.4	19	130	180	14.1	82	177	56
43	43.0	3.5	8	90	215	5.8	88	172	23
同上の復活操作									
44	50.8	8.2	16	115	220	14.4	89	203	58
50	68.7	6.1	9	100	250	9.2	80	275	31
同上の復活操作 3時間									
51	60.9	9.6	16	90	255	15.9	87	244	64
59	59.3	3.3	6	100	295	5.2	88	237	21

同上の復活操作 1時間

60	59.0	9.6	13	95	300	11.7	85	230	47
----	------	-----	----	----	-----	------	----	-----	----

かくして總計 300 時間使用した後にも、活性は猶相当よく持続されることを認めた。

（5）混合触媒と助触媒 実験結果の 1 例を第 6 表に示す。

Table 6. Mixed Catalyst and Promoter.

触 媒	実験 番号	流 入 C ₂ H ₂ (L)	反 應 C ₂ H ₂		水 (cc)	反 應 温 度	反 應 時 間	アルデハイド		S.V. (L)	使用時 間累計 (h)
			(L)	(%)				(g)	(%)		
10%クロム酸	1	51.7	1.7	3	60	220	5	3.6	115	129	5
カドミウム十	2	57.7	1.0	2	95	230	〃	3.0	170	92	10
10%クロム酸	7	79.9	2.1	3	70	300	〃	4.2	110	200	35
亜鉛—酸性白	8	78.7	8.5	11	85	350	〃	11.2	73	197	40
土 80cc	20	63.2	4.3	7	80	350	〃	7.0	91	158	100
10%クロム酸	1	42.7	2.3	5	70	200	5	3.4	87	171	5
カドミウム十	2	56.7	3.4	6	65	250	〃	5.2	85	221	10
10%クロム酸	6	57.1	8.1	14	65	300	〃	12.0	82	228	28
バリウム—酸	9	58.9	12.4	21	60	350	〃	17.5	78	236	43
性白土 50c	23	39.0	4.3	11	75	〃	〃	6.1	80	156	113
10%クロム酸	1	39.7	7.2	18	70	350	5	12.4	90	170	5
カドミウム十	10	35.7	5.5	15	80	〃	〃	9.8	93	143	50
5%アルミナ— 酸性白土 50cc	20	55.0	4.0	7	85	〃	〃	6.9	90	220	100
10%クロム酸	1	32.1	4.4	14	45	250	5	4.8	64	128	5
カドミウム十	5	34.8	6.1	17	80	280	〃	9.0	82	139	25
0.2%クロム	23	54.4	5.4	10	55	〃	〃	11.4	114	218	115
酸銅—酸性	24	35.0	5.8	17	55	300	〃	8.7	87	140	120
白土 50cc	30	41.5	4.0	10	40	〃	〃	7.9	116	166	150
	31	30.3	4.9	16	40	350	〃	8.0	96	151	155
10%クロム酸	1	45.5	7.3	16	30	200	5	6.2	50	182	5
カドミウム十	3	34.6	2.7	7	40	〃	〃	6.9	150	138	15
1%クロム酸 銅—酸性白土 50cc	こゝですでに Cupren が生成し、反應管が閉塞す。										
10%クロム酸	1	114.5	26.9	24	115	280	5	35.6	74	152	5
カドミウム十	5	134.5	15.9	12	140	300	〃	22.7	80	179	25
0.1%クロム	14	81.0	4.1	5	90	〃	〃	7.6	98	108	70
酸銀—酸性白	15	102.8	13.3	12	115	350	〃	14.8	64	137	75
土 150cc	25	100.6	6.7	7	95	〃	〃	7.6	43	134	125

これらの結果をみると、僅少量の銅塩を加えると、稍低温でかなりの好成績が得られるが、その他のものは大した効果はあがらない。

（6）廃ガス循環の影響 廃ガスを分析して、その中には未反應のアセチレンの外にCO₂、

CO, H₂, CH₄ や、まだ十分に捕集されなかつたアセタルデハイド等があることがわかつたが、これらのガスが循環実験の時、果して悪い影響があるかどうかを各種の触媒についてしらべてみた結果の数値は省略するが、結論として、これらのガスはこの反應に悪影響を及ぼさないといえる。

以上の結果を要約すると、酸性白土を擔体とし、これにクロム酸カドミウムを主剤とする塩類を 5~10% 擔持させた触媒を用いて、反應溫度 250~350°, 空間速度約 200l で行えば、反應率 20~30%, アセタルデハイドの理論收率 85% 程度で、しかも相当長時間連続使用ができ、廢ガスを循環使用しても何等差支えなくアセタルデハイドの合成を遂行し得ることを認めた。

御懇篤な御指導を賜つた野津教授と実験の一部を擔当し或は手傳つて下さつた中山、木下両理学士並びに赤田、喜多、香西、八代の諸君に深く感謝致します。又文部省科学研究費の援助をうけた。

(1949年11月8日受理)