

酸の生成を明確にした。収量 40%。

即ち amino 基に隣接して oxy 基を有する phenyl-arsin 酸の Bart-Schmidt 反應は、適當なる alkali 性の状態にて進行するものにして、此の種の di-arsin 酸の合成は上記の様にして簡単に達成される。さて、此の場合、反應の條件として alkali の必要な事は benzol 核に存する arsin 酸基の酸性の中和のためと考えられるが、更に amino-oxy の形を有するものの diazo 化の際 diazoxyd を生成し、此の化合物は diazonium 化合物に比して安定で、易く窒素ガスを放たない。此の diazoxyd の生成の條件として、diazo 化の際過剰の無機酸のある場合、酸化作用により quinone に変化する事⁽⁴⁾が知られてゐる。従つて diazoxyd の反應し易い状態にするため、多少の alkali が必要と思はれる。然し此の反應過程の機構に就ては尚説明し難い点がある。

- 文 献 (1) B, 56, 1283. (1923) 年
(2) Ann 421, 159. (1920)
(3) Ann 429, 90. (1922)
(4) Groggins. Unit Process in Organic Synthesis 1938, 130.

15. アセチレンよりイソオクタン原料用 ブテン製造に関する工業化試験に 就て

古川 淳二, 碓山 昇, 宇野庄三, 手島達郎

アセチレンよりモノザイニルアセチレン(MVA)を作りこれに水素添加してブテンを作る事は前報に報告した如く、気相法にて水蒸気を原料ガスに混入してMVAを稀釈する事により好成績を得た。例へばMVA:H₂=1:4に水蒸気2~8倍混和して通常のニッケル珪藻土タブレット触媒を用ひ140~200°C位にて純度

95%のブテン 80-90% 位得られる。又触媒の耐久力も 40 日位ではあまり劣化しない。これが工業化に当って反応炉設計と長い反応管 (2~5 m) を使用する必要があり先づ鉄製油浴加熱式反応管 ($2\frac{1}{2}$ " 径長さ 1 m) を用ひて長さ方向及半径方向の温度分布を調べたが最高夫々 160°C 及び 120°C にも達する事を知った。

そこで温度の変化による反応結果を詳細に調べるために出来る限り均一度温度分布の反応管で触媒充填層を出来るだけ短くしてその原因を探索した。それでも線速度の変化による内部温度上昇は著しく 1" の鉄製油浴反応管では 1 cm/sec で 100°C, 5 cm/sec では 190°C にもなる。が温度は不均一ではない。而してこの温度上昇のため反応が行過ぎブタンが生じて来る。しかし又一方この温度上昇により反応の行過ぎは流速を高めて接触時間を早めると防ぎ得る筈であるので (尤も流速を高めると特別の工夫がなければ温度は益々上昇する。), 各温度に於る適当な流速を再び詳細に調べた。それによると 160°C で 40 per hr, 180°C で 60, 200°C で 80, 230°C で 110, 250°C で 200 となる。又各温度にて用ひる場合触媒の耐久力が変わるかと調べたが処理したガスの總量より見ると大体同一であつた。

次に触媒の活性は反応の初期は過大であつてブタンを相当生ずるが (2 日~3 日) この期間は反応温度及び流速とにより異なる様に見えるがガスの通過總量より見るとやはり大差はなく、同一通過量で正常の活性となる。又反応中副生する重合油は水蒸気を反応ガス中に混和する事により著しく低下するが 20~30% あり、温度流速との関係を調べたが殆んど変化なく主として MVA の濃度に関係ある事が判明した。

かくの如くにして工業用反応器の設計に、必要な条件を詳細に調査して大体温度と流速を適當に選べばよい事になったが工業用長管になると前述の如く温度分布不均一となりピークを生じかゝる不均一な条件の組合せでは如何なる結果を生ずるかを実際条件で検討するため 3~5 m の各種鉄製加熱油循環式反応管を用ひ実験した。その結果はかゝる長管になると温度上昇 (ピークにて) も却て 200°C 位で落付き、この位の不均一では結果は余り悪くなくブテン 85-90% が得られた。たゞ空間速度を適當にすると線速度が過大となり (80 cm/sec 前後) ガスの通過の抵抗も大となり又タブレット触媒の強度が問題になり紛化し管が阻塞する恐れがあり触媒の強度の向上を計らねばならぬ。

尚これらの実験と並行して多管式反応管を用ひて日産 50Kg 以上の試験工場を建設した。直径 1" 長さ 1m の反応管 138 本よりなる加熱油循環式のもので 10% ニッケルタブレット触媒を用ひ MVA : H₂ : H₂O = 1 : 4 : 6 , 温度 145 - 160°C , 空間速度 40 にてブテン 70% を得た。

16. 赤泥の利用に関する研究

澤 村 宏, 川 津 重 男

ボーキサイトよりアルミニウムを精錬する途中に出来る赤泥を鉄鋼材料の脱硫剤及検鏡に於ける研磨剤並びに粉鉍を団鉍とする場合に於ける粘結剤としての価値に就き実験せり。赤泥は日本曹達工業株式会社高岡工場に於いて出来たものにして脱硫剤としては赤泥中の Na に期待し、予備実験として簡単な攪拌実験を行ひしも殆んど脱硫作用が認められず、Na が Silicate の状態で存在し硬水軟化剤である Permutite とよく類似して居るのでその機効を應用して Ca(OH)₂ によつて NaOH として Na を遊離せしめ、この Na を脱硫剤として使用せんとせしも工業的には種々困難な点の存する事を知りたり。次に鉄鋼材料の検鏡試験に於ける研磨剤としての価値に就き実験せり。即ち赤泥に水を加へて攪拌及び鎮静後上層部の液を分取し、この液を一晝夜放置して沈澱物を沈降せしめ、上清液を流して集めた沈澱物を乾燥後約 800°C に焙焼した粉末が研磨剤として使用し得る事を確めた。又粉鉍より団鉍を製する場合に於ける粘結剤としての価値については先づ団鉍を整形する條件、例へば粉鉍の粒度、粘結剤の混合量、混合水分量、製団する場合の加圧度、製団後の乾燥條件等と団鉍の耐圧強度との關係を測定し一定條件の下に於いて種々な粘結剤と共に用ひてその作用を比較検討せり。その結果は赤泥は他の粘結剤に比較して粘結剤としての作用少なく、赤泥に消石灰を混合して焼成したものは粘結剤としての作用は大となるが、その団鉍を還元性ガス中に加熱すると甚だしく耐圧強度が低下し、又この混合粘結剤に Slag を混合したものを粘結剤とすれば還元性ガス中に加熱しても耐圧強度の低下は少なくなり成績良く、又消石灰と Slag との混合物が粘結剤として最もよい結果を示した。以上に就き報告せり。