HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | エチレンの氣相接觸酸化によるエチレンオキサイド並に其の誘導體の製造 |
| Author(s) | 三谷, 光雄; 加納, 久雄 |
| Citation | Memoirs of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, 8(1), 75-106 |
| Issue Date | 1948-02-20 |
| Doc URL | http://hdl.handle.net/2115/37748 |
| Type | bulletin (article) |
| File Information | 8(1)_75-106.pdf |

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# エチレンの氣相接觸酸化による エチレンオキサイド並に其の誘導體の製造

北海道大學應用化學研究室
三谷光雄
加納久雄

(昭和22年3月1日)

# Production of Ethylene Oxide and its Derivatives by Catalytic Vapor Phase Oxidation of Ethylene.

Mitsuo Mitani and Hisao Kano

## Abstract

In order to make use of the catalytic vapor phase oxidation of ethylene for the production of ethylene oxide, following two points are the most important point to be solved :—

a Preparation of the industrial catalyst of superior quality.

b Efficient method in isolating the ethylene oxide from the reaction mixtures.

Undcr these directions the result was obtained as follows :—

1) Most active catalyst was found to be prepared by etching silver wire with $HNO_3$ solution or molten $AgNO_3$, soaking in $AgNO_3$ solution, with addition of Au-salt or Co-salt in $AgNO_3$ solution and then reducing in hydrogen or ethylene atmosphere. This catalyst showed conversion degree 38% at 345°C, space velocity at 5600.

2) Small quantity of acetic acid vapor was found to be most effective for the activation of the catalyst.

3) The isolation of ethylene oxide was achieved by converting it to ethylene glycol, glycol ether or $\beta$-phenyl ethyl alcohol, in acidified water, alcohol or benzol added with $AlCl_3$. In the last case the ethylene oxide was isolated from the reaction mixture by absorbing in water before use.

4. Pilot test was undertaken for the production of $\beta$-phenyl ethyl alcohol, 1 Kg per day.

目　　次

[I] 緒　　論 …… 76
[II] 實驗裝置及び方法 …… 78
1) エチレンの製造 …… 78
2) エチレン酸化裝置 …… 78
3) エチレンオキサイド捕集裝置 …… 80
4) β—フエニルエチルアルコール製造裝置 …… 80
5) エチレンの吸收分離裝置 …… 82
6) エチレンオキサイドの分析 …… 83
7) エチレン及び炭酸ガスの分析 …… 83

[Ⅲ] 觸媒の研究 …… 83
1) アルミナ，輕石，岩綿の如き非金屬を擔體とする觸媒 … 83
2) 銀線擔體觸媒 …… 85
3) 觸媒の被毒と再生賦活法 …… 90
4) 觸媒の壽命試驗 …… 93
5) 觸媒の研究に關する考察 …… 93
[Ⅳ] 反應ガス中のエチレンオキサイド捕集法 …… 94
1) メタノールに依る捕集
（メチルグリコールエーテルへの誘導） …… 94
2) エタノールに依る捕集
（エチルグリコールエーテルへの誘導） …… 95
3) 水に依る捕集（エチレングリコールへの誘導） …… 95
4) 水に依る吸收及び吐出 …… 95
5) エチレンオキサイドの捕集に關する考察 …… 97
[Ⅴ] 氣相酸化中間實驗及び捕集法利用に依るエチレンオキサイド誘導體の製造實驗 …… 98
1) 內徑 4.3cm 硝子管によるエチレンオキサイド合成並にエチレングリコールの製造 …… 98
2) 內徑 4.8cm，長さ 1m 銀管によるエチレンオキサイド合成並に β—フエニルエチルアルコールの製造 …… 99
3) 內徑 5cm，長さ 2m 銀管によるエチレンオキサイド合成 101
4) 內徑 5cm，長さ 2m 銀製反應管 3 本に依るエチレンオキサイド合成並に β—フエニルエチルアルコールの製造 … 102
[Ⅵ] エチレンの捕集 …… 105
[Ⅶ] 總括 …… 106

## [Ⅰ] 緒論

本研究はエチレンの空氣酸化によるエチレンオキサイド製造用觸媒の性能向上に關する研究及び生成エチレンオキサイドを其の誘導體として捕集する方法の研究から成り昭和十七年十月（1942）より昭和二十年八月（1945）の間に於て北海道大學工學部岡本研究室及び鐘淵通信工業株式會社淀川工場に於て實施せるものである。

エチレンオキサイドはエチレングリコール類，アルキルグリコールエーテル，チオヂグリコール，スチロール樹脂，エタノールアミン類，エチレンクロルヒドリン，醫藥品等合成の中間物質として極めて重要な用途を有する。エチレンオキサイドの製造法は種々知られてゐるが，工業的にはエチレンクロルヒドリンをアルカリで脫鹽酸する方法である。原料のエチレンクロルヒドリンは次式に示す如く，鹽素，水及びエチレンから製造される。

$$Cl_2 + H_2O = HOCl + HCl$$

$$C_2H_4 + HOCl = ClCH_2 \cdot CH_2OH$$

$$ClCH_2 \cdot CH_2OH + NaOH = \overset{CH_2-CH_2}{\underset{O}{\diagdown\!\diagup}} + NaCl + H_2O$$

即ちこの方法は鹽素及びアルカリを必要とし而も裝置の腐蝕が甚しいから，若しエチレンを空氣で直接酸化することによつてエチレンオキサイドを製造することが出來ればその方が工業的に遙かに

有利になる。

1933年 Francon[1] は活性化された觸媒の存在でエチレンの空氣酸化を行ひ，次の事實を見出した。即ちエチレンオキサイド生成のための最適反應溫度は 375°C であり，最適の空氣ーエチレン比は 10：1である。燃燒反應が隨伴して炭酸ガスを生じ 375°C 以下では溫度の低下に從ひエチレンオキサイドの生成が減少するに反し，炭酸ガスのそれは變化しない。375°C 以上では溫度の上昇に伴ひエチレンオキサイドも炭酸ガスも增加するが，特に後者の增加著しく，これは出來たエチレンオキサイドが燃燒するためであらうと考へてゐる。同氏[2] は此の反應に使用する觸媒として銀，金又は二者の混合物を擧げてゐる。原料ガス中に水蒸氣を混合するとアルデヒドの如き副產物の生成を妨げる[3]。又アメリカの特許記載によるとエチレンのエチレンオキサイドへの轉換率は 12～18%の範圍內にある。

氣相均一系反應機構に關しては Thompson 及び Hinshelwood[4], Spence 及び Taylor[5], Lenher[6] 等の研究があるが，不均一系反應機構の研究は無い。

上述の如くエチレンの氣相酸化に關する研究は主としてフランス及びアメリカに於て行はれそれら十種餘りの特許文獻から推察すれば未だ工業化に至つてゐないやうである。この工業化を成功せしめるに必要な因子は

(1)　工業用觸媒の發見

(2)　生成せるエチレンオキサイドを反應ガス中から捕集する方法の確立

の二點に在ると判斷される。依て本研究の重點をこれに置き，觸媒に關しては米特許記載の最高收量を十割以上凌駕する觸媒を製し得るに至つた。

又反應ガス中のエチレンオキサイド捕集の在來の方法は活性炭に吸着せしめ然る後水蒸氣で脫着捕集する方法，及び多量の水に吸收させて後蒸溜分離する方法とであるが，何れも操作に要するエネルギー損失及び操作中の生成物の損失大なる爲工業的に有利にエチレンオキサイドを製造する見込の薄いことがわかつた。そこで在來の方法とは全く趣旨を異にする捕集法を行つた。即ちエチレンオキサイドは單獨では實用的用途少く他物質と化合せしめて用ひられるので，エチレンオキサイドを單離する代りに所要の誘導體に變じて捕集してもよい。即ちメタノールよりメチルグリコール

1) J. Francon, chim. et ind., 29 (June, Spec. No.), 869, 1923; Chem. Abs.28, 465, 1934; Brit. Chem. Abs. B, 953, 1933.

2) J, Francon, F. P. 794, 751, 1936; Chem. Abs., 30, 5235, 1936. Brit. P. 444, 186, to Soc. francaise de catalyse généralisée; Brit. Chem. Abs. B, 487, 1936; J. Inst. Pet. Tech., 22, 272A, 1936; Chem. Abs., 30, 5588, 1936. French P. 45,609 1935, addition to 739, 562, to Soc. francaise de catalyse généralisée; Ghem. Abs., 30, 3837, 1936.

3) Brit. P. 402,438, 1933, to Soc. francaise de catalyse généralysén; Chem. Abs. 28, 2731, 1934; Brit. Chem. Abs. P, 232, 1934; J. Inst. Pet. Tech, 20, 192A, 1934; French P. 739, 562, 1933; Chem. Abs., 27, 2163,

4) Proc. Roy. Soc. (London), A 125, 277, 1929; Brit. Chem. Abs. A, 1243, 1929; Chem. Abs., 23, 5394 1929.

5) J. A. C. S. 52, 2399, 1930.

6) J. A. C. S. 53, 3737, 1931; J. A. C. S. 53, 2420, 1931; J. A. C. S. 53, 3752, 1931.

エーテルを，水よりエチレングリコール，ベンゾールより β-フェニルエチルアルコールを夫々合理的に生成せしめることが出來た。かうすれば蒸氣壓の高いエチレンオキサイドを蒸氣壓極めて低い誘導體に轉換することにより容易に捕集することが出來るわけである。

## [II] 實驗裝置及び方法

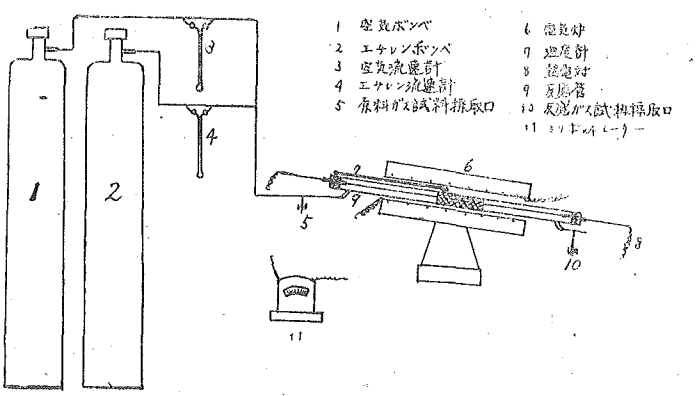
1) エチレンの製造

エチレンはエチルアルコールを酸性白土，アルミナ，珪藻土等にて 300～400°C で脫水して製造し，水，苛性ソーダ，濃硫酸で洗滌後壓縮機でボンベに充塡し使用した。

2) エチレン酸化裝置

エチレンの酸化裝置は觸媒の探究に使用したものと，反應條件の吟味に使用したものとに分けられる。

イ) 第 1 圖は酸化用觸媒の探究に使用した裝置で，ボンベから流出する空氣及びエチレンは夫々フローメーター ③，④ を通つて混合された後反應管 ⑨ に入る。反應管はテレツクス硝子製で，內徑 1.8 cm 及び 2.5 cm の二種を用ひた。加熱は電氣爐 ⑥ によつて行ひ，爐內溫度は水銀寒暖計 ⑦ で測定した。反應管の中央に徑約 3 mm テレツクス管を通し此の中に熱電對を通して其の接點を左右に動かして所々溫度を測定し，これを以て觸媒の溫度とした。




第 1 圖 小型觸媒試驗裝置

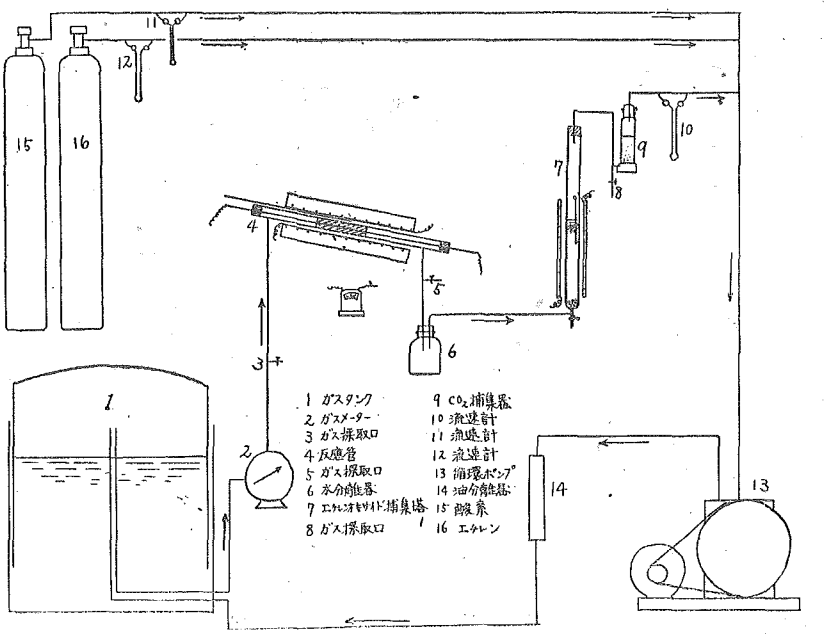
ロ) 循環式裝置

反應ガス中にはなほ未反應のエチレンが含まれてゐるから，エチレンオキサイド，炭酸ガスを除去した上で酸素及びエチレンを補つて元にもどして可及的長時間の運轉が出來る様にした。即ち第 2 圖にある様に觸媒壽命の判定並びに反應ガス中のエチレンオキサイドの捕集の研究のための裝置で循環方式を採用した。

① のタンクに豫め適當の割合で空氣とエチレンを混合して置き ⑬ の循環ポンプを働かすとガスは矢印の方向に流れて再びガスタンク ① に戻ることになる。反應管 ④ を通つたガスは循環ポンプ

に入る前に⑦のエチレンオキサイド捕集塔により反應ガス中のエチレンオキサイドのみを分離する。捕集塔の温度は電氣加熱により凡そ 80°C に調節する。エチレンオキサイド捕集塔を出たガスは⑨なる苛性ソーダ液を入れた捕集器にて炭酸ガスを除去し，流速計⑩を通つて⑬の循環ポンプに入る。消費エチレン及び酸素を補ふためボンベより夫々⑪⑫の流速計を通して酸素及びエチレンを補給する。

この場合反應管の徑の反應に對する影響を知るため內徑 4.3 cm の硬質反應管を用ひた。




第 2 圖　循環式觸媒試驗裝置

次に工業裝置としては金屬製反應管を使用するからそれについて試驗を行つた。

ハ）銀板を內張りした鐵製反應管

鐵管の內面に銀板を內張りした反應管で內張銀板の內徑は 4.8 cm である。他の部分は硝子管の場合（イ）の場合）と略同樣であるが，特に爐は用ひずに鐵管の外部に電熱線を卷いて加熱を行つた。

ニ）內徑 4.8 cm 長さ 100 cm 銀製反應管

內徑 4.8 cm，厚さ 1 mm 銀管で其の他は（ハ）に同じ。

ホ）內徑 5.0 cm，長さ 200 cm 銀製反應管

工業裝置の單位となるもので，加熱は反應管の外側を長さの方向にそふて燃燒ガスを送風機により送つて行つた。裝置の他の部分は硝子管の場合と略々同樣である。

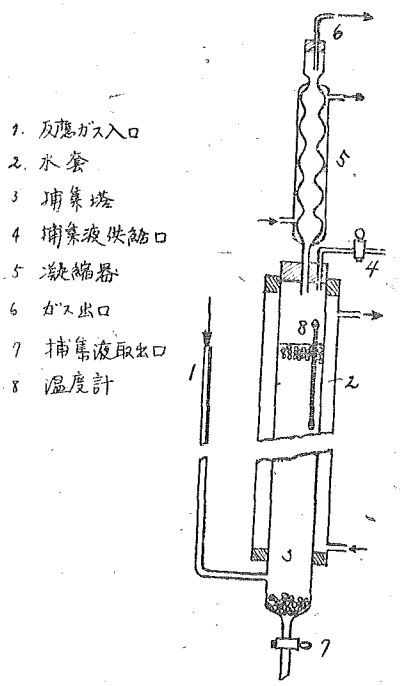
ヘ）内徑 5 cm, 長さ 200 cm 銀製反應管 3 本組

これは ホ）の場合と等しい大いさの反應管を一つにまとめたもので，工業裝置では數十本を一組とする故，其の場合の目安を得る目的のものである。

3）エチレンオキサイド捕集裝置

イ）メタノール，エタノール及び水により誘導體として吸收せしめる場合（第 3 圖）

全裝置硝子製で ①から反應ガスが入り，塔を上昇する。塔は徑 2.5 cm, 高さ 80 cm で約 50 cm の高さに徑約 5 mm の硝子玉を充填し，これにメタノール，エタノール又は水に硫酸或は苛性ソーダを觸媒として少量加へた捕集液を入れる。④は此の液の入口，⑦は出口である。②は溫度を調節する爲の流水で，その溫度は寒暖計 ⑧で測定する。排出ガスに伴はれる吸收液蒸氣は冷却器 ⑤で凝縮して塔に戻る。循環式裝置に於ける捕集塔は第 2 圖に示した。これは徑 4.5 cm の硝子管に硝子玉を約 40 cm の高さに充填したものでこの管の外側に卷いた電熱線で加熱し約 80°C に保つ樣にした。



第 3 圖　エチレンオキサイド捕集塔

ロ）水による吸收及び吐出裝置

水への溶解によつて反應ガス中からエチレンオキサイドを吸收分離し再び空氣を吹込みながら加熱して水から吐出させる目的で呑吐塔を使用した。これは酸化反應管の容量に從ひその大いさも變へた。鐵管に銀板を內張りした反應管及び內徑4.8cm, 長さ 1 m の銀反應管に對しては第4圖の裝置を用ひた。左は吸收塔右は吐出塔である。何れも硝子製で吸收塔は高さ 2.5 m, 內徑 5.5 cm, 吐出塔は高さ 1.8 m 內徑 2.5 cm で，內に長さ 1.3 cm, 徑 0.4 cm のラシヒリングを充填した。吸收塔の外側には冷水を通して冷却し，吐出塔の外套には溫水を通して加熱し，溫度は共に挿入した寒暖計で測定した。

又，中間試驗裝置（酸化反應管として，長さ 2 m, 內徑 5 cm 銀管を 1 本又は 3 本を使用の場合）に於ける大さは，吸收塔高さ 3 m, 內徑 7 cm, 吐出塔高さ 3 m, 內徑 7 cm である。これは何れも鐵製とし，吐出塔の加熱は外側に卷いた電熱線によつた。

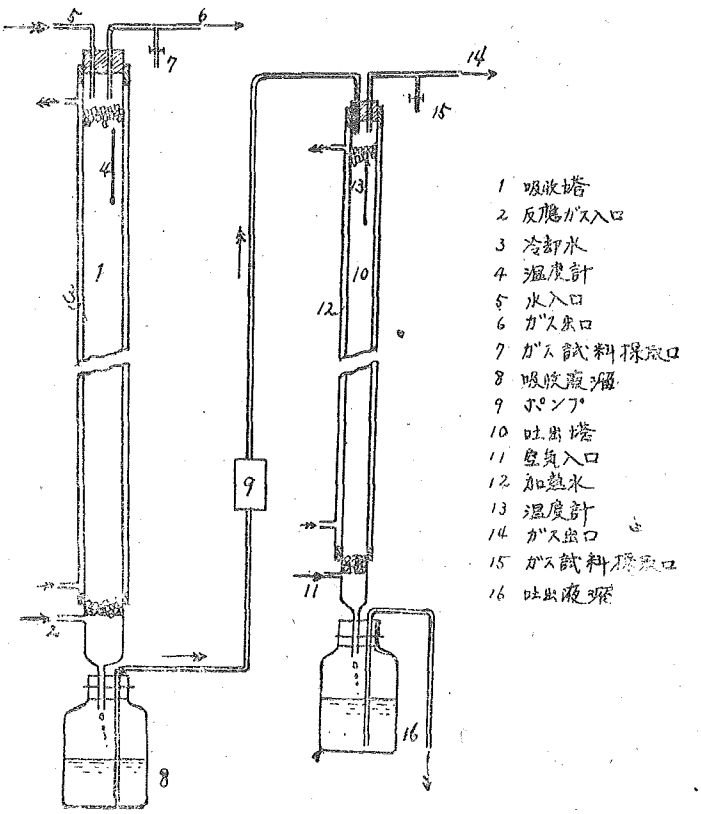
4）β-フェニルエチルアルコール製造裝置

反應ガス中のエチレンオキサイドを水に吸收させて未反應エチレン，炭酸ガス等から分離した後吐出塔を通して空氣で稀釋したエチレンオキサイドをベンゾールと鹽化アルミニウム觸媒存在の下で縮合し β-フェニルエチルアルコールを製造した。第 5 圖及び第 6 圖はその反應器を示す。

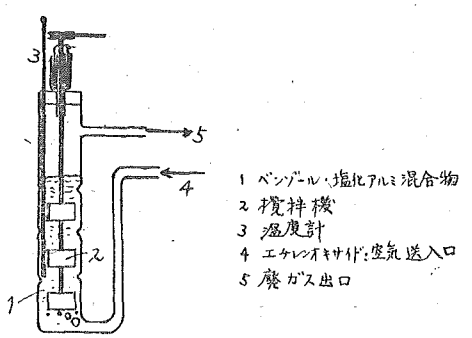
第 5 圖は硝子製で，空氣によつて稀釋したエチレンオキサイドを枝管より反應器の下部へ吹き込

み上部の枝管から逸出させる。激しく攪拌し，反應器は外部から冷水で 5°C 以下に冷却した。

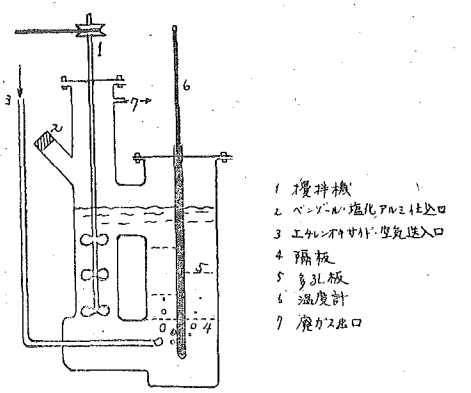
第6圖は中間試驗に使用した全鐵製反應器である。プロペラでベンゾールを循環させ，圖の右の部分にある多孔板でガスと液の混合を充分ならしめた。反應器は外部から冷水で冷却した。




第 4 圖　水による吸收・吐出裝置




第 5 圖　β-フエニルエチルアルコール製造裝置



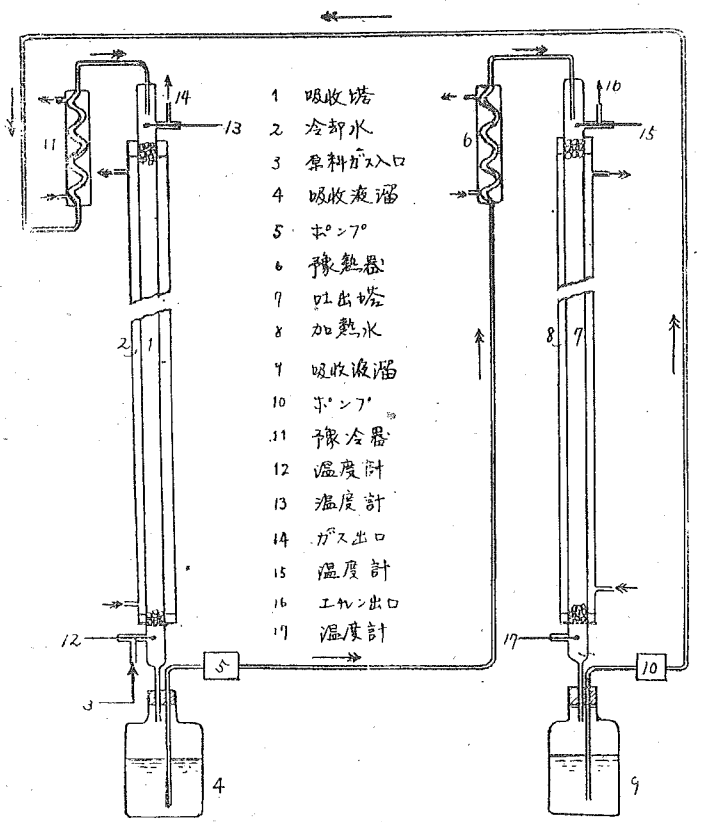

第 6 圖　金屬製 β-フエニルエチルアルコール製造裝置

5) エチレン吸収分離装置

反應ガスから未反應のエチレンを回收するため硝酸銀の硝酸溶液に吸收させ後再び吐出すべく次の如き吸收塔及び吐出塔を使用して吸收能率を測定した。塔は何れも硝子製でその大いさは次の如くである。

吸收塔: 內徑 4.5 cm, 高さ 200 cm

吐出塔: 內徑 4 cm, 高さ 200 cm




第 7 圖 エチレン吸收・吐出裝置

エチレンと中性ガスとの混合ガス（原料ガス）は③から吸收塔に入り，上から流下する吸收液と接觸してエチレンのみ吸收中性ガスと未吸收エチレンとは⑭から塔外に出る。吸收塔の温度は⑫と⑬の寒暖計で測定する。エチレンを吸收した液は④の溜に入りポンプ⑤で豫熱器⑥を通つて吐出塔⑦に送る。吐出塔は外部から温水によつて加熱し，塔を液が流下する中に吸收してゐるエチレンを吐出し⑯からエチレンが出る。温度は⑮，⑰で測定した。エチレンを吐出した液は⑨に溜りポンプによつて豫冷器⑪を通つて再び吸收塔に入る。

6) エチレンオキサイドの分析

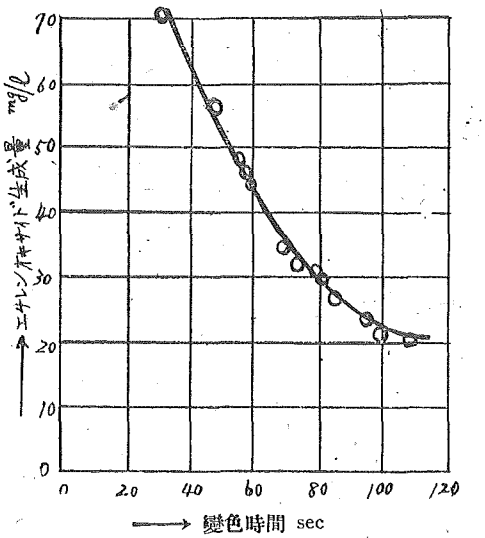
イ) Lubutti の方法 (J. Soc. chem. Ind. Trans. (1932) 361 T.) を用ひガス中のエチレンオキサイドを定量した。此の方法による分析の精度は反應ガス 1*l* 中のエチレンオキサイド 0.1 mg である。

ロ) 檢知劑による半定量的分析

反應中大略のエチレンオキサイド生成量を極めて簡單に知るため次の如き方法を考案した。鹽化マグネシウムの飽和溶液を鹽酸或は硫酸で約 0.05 N の酸性とし，之の 5 cc. を試驗管にとり，メチルオレンヂを加へて赤色とし，之に反應ガスを吹込み始めてからメチルオレンヂの變色するまでの時間を測定する時は，酸はエチレンオキサイドにより中和されるのでエチレンオキサイドの濃度大なる程短時間で變色する。40 mg/*l* 位のエチレンオキサイドを含有する反應ガスを毎時 40*l* の流量でこの試驗管に通した時 1 分前後で變色する。

$$CH_2\text{–}CH_2 \diagdown O \diagup + H^{\cdot} + Cl' \rightarrow \overset{1}{CH_2Cl}\,CH_2OH$$

第 8 圖に變色時間と反應ガス 1 立中のエチレンオキサイドのミリグラム數の關係（實例値）を示す。




第 8 圖　檢知劑變色時間とエチレンオキサイド生成量との關係

7) エチレン及び炭酸ガスの分析

オルザツト氏の裝置と略々同樣の裝置を用ひた。

エチレンの吸收液として次の組成の溶液を使用した。

| | |
|---|---|
| 硝酸第二水銀 | 20 g |
| 2 N 硝酸 | 100 cc |
| 硝酸ソーダ | 上の溶液に飽和させる。 |

炭酸ガスに對しては KOH の 1 : 2 水溶液使用。

## [III] 觸媒の研究

本項では擔體に各種の處理法を施して調製した觸媒に就て，第 1 圖の反應裝置を使用して行つた結果について述べる。

1) アルミナ，輕石，岩綿の如き非金屬を擔體とする觸媒

イ) 觸媒の製法

アルミナ，輕石擔體は適當の粒に成型し，これを主に 50% 硝酸銀水溶液に浸した後乾燥して

400°C で熱分解するか，又は 300°C で水素氣流中で還元して觸媒とした。岩綿を擔體とする場合は銀鍍金液で鍍金したものをそのまゝ觸媒とした。

ロ）實驗結果

アルミナ擔體觸媒

上記の如く製したアルミナ擔體觸媒を內徑 2.5 cm の反應管に約 30 cm の長さにつめ，空氣に約 10% のエチレンを混合した原料ガスを毎時 40 *l* の流量で通した。爐溫 220°C 迄はエチレンオキサイドを生成せずそれ以上に加熱すれば觸媒が局部的に過熱されて 600°C 以上に達し爆發を起すに至るからこれ以上の爐溫では實驗不可能であつた。

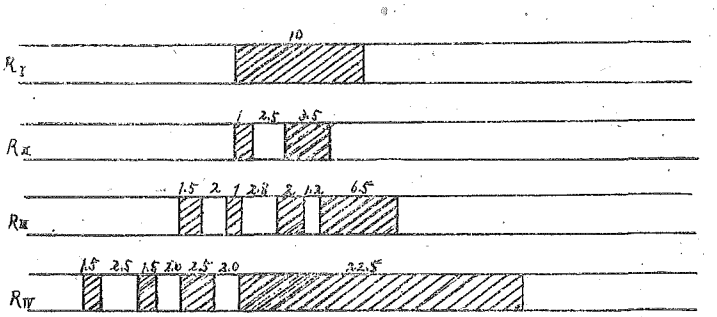
輕石擔體觸媒

アルミナ擔體觸媒と同樣觸媒の局部的溫度上昇を惹き起す。その溫度はアルミナの場合より幾分高いが，それ以外は略々同樣の結果を得たので詳細は省略する。

岩綿擔體觸媒

第 9 圖の如き種々の充塡法により，アルミナの場合と略々同樣の條件で實驗した結果を第 1 表に示す。

最後の欄の轉換率とは通したエチレンに對するエチレンオキサイドの收率である。




第 9 圖　岩綿擔體觸媒の充塡法　單位 cm

第 1 表　岩綿擔體觸媒による實驗結果

| 觸媒の充塡法 | 爐溫 | 原料ガス流量 | 觸媒最高溫度 | 一時間當リエチレンオキサイド生成量 | 消費エチレンに對する收率 | 轉換率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | °C | 立/時 | °C | 瓦/時 | % | % |
| R Ⅰ | 250 | 33 | 530 | 0.26 | 27.2 | 4.6 |
| R Ⅱ | 350 | 25 | 450 | 0.14 | | 2.8 |
| R Ⅲ | 350 | 44 | 450 | 0.39 | 40.0 | 5.0 |
| R Ⅳ | 390 | 47 | 450 | 0.68 | 36.6 | 6.4 |

2) 銀線擔體觸媒

イ) 觸媒の製法 (a)

熔融硝酸銀に銀線を浸しこれを引き上げて加熱爐中で餘分の硝酸銀を滴下せしめるか，或は遠心分離して振り落し，これを水素又はエチレン氣流中で約 300°C で還元する。

製　法 (b)

熔融硝酸銀を附着させた銀線を先づ 400～450°C の爐中で振盪しつゝ熱分解し，而る後再び熔融硝酸銀に浸して硝酸銀をつけ (a) と同様に餘分の硝酸銀を振り落して還元する。

製　法 (c)

製法 (b) と同様熔融硝酸銀處理後熱分解し，而る後硝酸銀水溶液に浸し，乾燥後前記同様還元して觸媒とする。

製　法 (d)

製法 (b) 又は (c) と同様熔融硝酸銀處理後熱分解し，而る後硝酸銀及び硝酸アンモニア金の水溶液に浸し乾燥後還元して觸媒とする。

製　法 (e)

製法 (d) と同様であるが硝酸銀と醋酸コバルトの水溶液を用ひる。

製　法 (f)

銀線をその總量の 2～3% 溶解するに足る稀硝酸液中で煮沸し，侵蝕する。而る後水洗乾燥して硝酸銀水溶液或は之に硝酸アンモニア金，醋酸コバルト等の助觸媒を加へた溶液に浸して乾燥後還元する。

ロ) 實　驗　結　果

觸媒の製法 (a), (b), (c), (d), (e), (f) による觸媒を夫々數回乃至數十回製し，各種條件の下に少くとも二百回以上の實驗を行つた。その代表的な結果を選んで以下記述する。

製法 (a) による觸媒

原料ガス流量を一定とし爐溫を變化させた場合及び爐溫を一定 (318～321°C) として流量を變化させた場合の結果を第 2 表に記す。

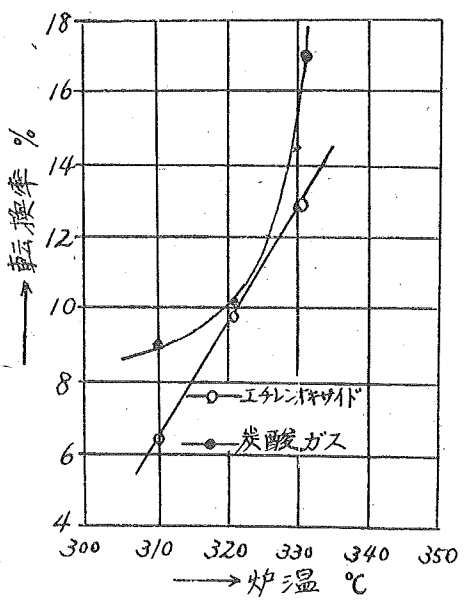
第 2 表から解る様にエチレンオキサイドの收量は爐溫が高い程良いが $CO_2$ も之に伴つて增加する。その關係を第 10 圖に示す。消費エチレンに對する收率は何れの場合も 50% 前後で殘りのエチレンは燃燒に消費されたものである (副生物に就ては 89 頁參照)。又轉換率は溫度の高い程良好である。觸媒の溫度分布は第 11 圖に示す。

流量を變化させた場合消費エチレンに對する收率はやはり 50% 位であるが轉換率は流量大なる程惡くなる。この場合の轉換率及び溫度分布の有樣を第 12 圖及び第 13 圖に示す。

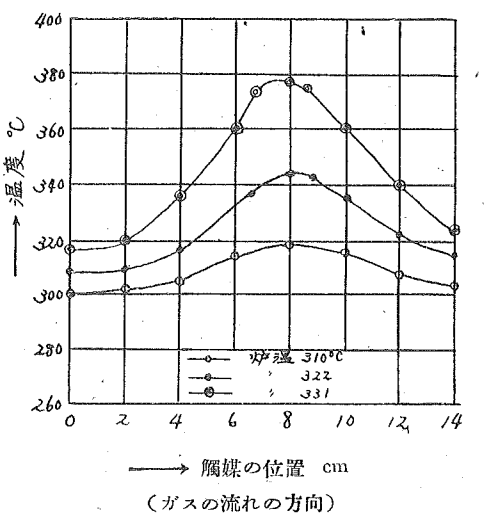
## 第 2 表　製法(a)による觸媒性能

觸媒番號　W¹　　觸媒の量　32g
反應管內徑 1.8cm　　觸媒の長さ 14cm
エチレン空氣混合比 1：9

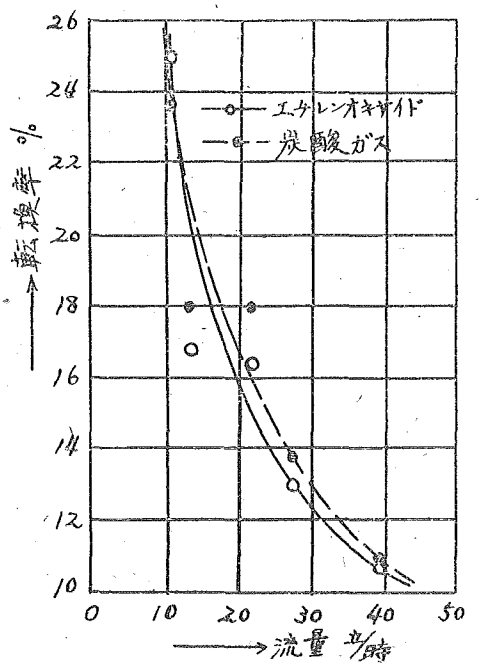
| 實驗番號 | 原料ガス流量 | 空間速度 | 爐溫 | 觸媒最高溫度 | 一時間當りエチレンオキサイド生成量 | 一時間當り炭酸ガス生成量 | 消費エチレンに對する收率 | 轉換率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 立/時 | | °C | °C | 瓦/時 | 立/時 | % | % |
| 67 (1) | 45 | 14800 | 310 | 318 | 0.55 | 0.79 | 41 | 6.2 |
| 67 (2) | 45 | 14800 | 322 | 344 | 0.86 | 0.90 | 49 | 9.8 |
| 67 (3) | 45 | 14800 | 331 | 377 | 1.12 | 1.48 | 43 | 12.7 |
| 67 (4) | 11.1 | 3640 | 318 | 320 | 0.54 | 0.52 | 52 | 25.0 |
| 67 (5) | 16.7 | 5480 | 319 | 325 | 0.60 | 0.60 | 50 | 16.8 |
| 67 (6) | 22.2 | 7280 | 321 | 332 | 0.72 | 0.80 | 48 | 16.4 |
| 67 (7) | 28 | 9180 | 319 | 332 | 0.70 | 0.77 | 48 | 12.7 |
| 67 (8) | 39 | 12800 | 320 | 343 | 0.81 | 0.82 | 50 | 10.5 |



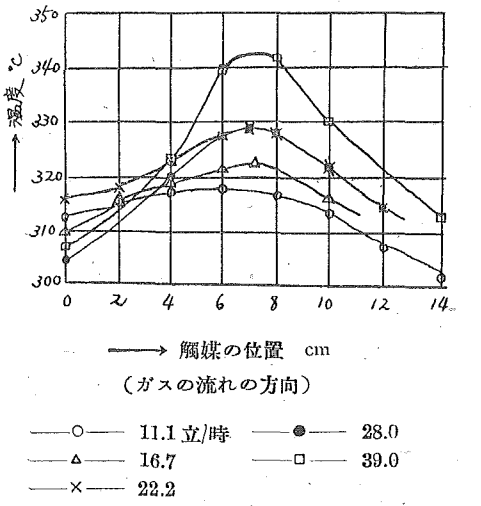

第 10 圖　爐溫と轉換率との關係
觸媒番號　W¹
空間速度　14800




第 11 圖　爐溫による觸媒層溫度分布の變化
觸媒番號　W¹
空間速度　14800




第 12 圖　流量と轉換率との關係
觸媒番號　W¹
爐　　温　320±2°C




第 13 圖　流量による觸媒層温度分布の變化
觸媒番號　W¹
爐　　温　320±2°C

製法 (d) による觸媒

擔體として銀線 75 g を熔融硝酸銀處理熱分解を行つた後 $AgNO_3$ 25%, $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$ 0.3% の水溶液に浸し，乾燥後エチレン氣流中 180～300°C で還元した。内徑 2.5 cm の反應管を使用し反應管中觸媒は 30 cm の長さを占めた。

此の觸媒に就てエチレンの濃度及び反應温度を變化させて行つた實驗結果は第 3 表に示す。

第 3 表　製法 (d) による觸媒性能試驗結果

觸媒の量　75 g　　空間速度　6020～6160
反應管内徑　2.5cm　　觸媒の長さ　30 cm

| 實驗番號 | 原料ガス流量 | エチレン濃度 | 爐　温 | 觸媒最高温度 | 一時間當りエチレンオキサイド生成量 | 轉換率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 立/時 | % | °C | °C | 瓦/時 | % |
| 11 | 44 | 10 | 284 | 330 | 1.23 | 15.7 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 300 | 360 | 1.41 | 18.0 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 311 | 370 | 1.24 | 15.8 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 349 | 398 | 1.50 | 19.0 |
| 〃 | 43 | 7 | 288 | 291 | 0.47 | 0.8 |

| 實驗番號 | 原料ガス流量 | エチレン濃度 | 爐　　温 | 觸媒最高溫度 | 一時間當リエチレンオキサイド生成量 | 轉　換　率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 11 | 43 | 7 | 301 | 316 | 0.60 | 10.2 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 313 | 334 | 0.77 | 13.1 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 330 | 360 | 1.08 | 18.3 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 350 | 390 | 1.46 | 24.8 |

製法 (e) による觸媒

擔體として銀線 75 g を熔融硝酸銀處理熱分解を行つた後 $AgNO_3$ 25%, $Co(C_2H_3O_2)_2\ 4H_2O$ 0.1% の水溶液に浸し, 乾燥後エチレン氣流中 120～300°C で還元した。反應管は內徑 2.5 cm の硝子管を使用し, 觸媒は 25 cm の長さを占めた。此の觸媒に就て原料ガス流量を一定としエチレン濃度及び反應溫度を變化して轉換率を調べ第 4 表の結果を得た。

第 4 表　製法 (e) による觸媒性能試驗結果

觸媒の量 75 g　反應管內徑 2.5 cm
觸媒の長さ 2.5cm

| 實驗番號 | 原料ガス流量 | エチレン濃度 | 爐　　温 | 觸媒最高溫度 | 一時間當リエチレンオキサイド生成量 | 轉　換　率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 立/時 | % | C° | C° | 瓦/時 | % |
| 130 | 40 | 8 | 316 | 315 | 0.88 | 14.0 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 329 | 344 | 1.70 | 27.0 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 334 | 362 | 2.00 | 31.7 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 336 | 368 | 2.06 | 32.7 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 340 | 397 | 2.28 | 36.4 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 342 | 386 | 2.28 | 36.4 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 345 | 378 | 2.40 | 38.0 |
| 〃 | 〃 | 5 | 318 | 316 | 1.02 | 16.2 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 340 | 353 | 1.51 | 24.0 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 344 | 364 | 1.68 | 26.7 |

製法 (f) による觸媒

銀線 76.6 g を稀硝酸と煮沸して侵蝕し 74.0 g となし, 之に硝酸銀 25%, 醋酸コバルト 0.1% の水溶液を浸して乾燥後內徑 2.5 cm 反應管につめて (長さ 20 cm) エチレン氣流中 120～300°C で還元した。

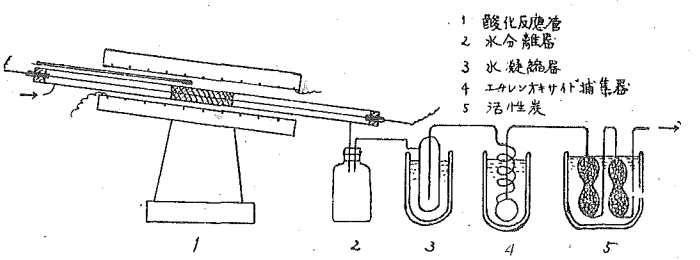
此の觸媒は第 5 表に示す如き成績を示した。

第 5 表　製法(f)による觸媒性能試驗結果

觸媒の量　76.6g　反應管內徑　2.5cm
觸媒の長さ　20cm　空間速度　5490

| 實驗番號 | 原料ガス流量 | エチレン濃度 | 爐溫 | 觸媒最高溫度 | 一時間當リエチレンオキサイド生成量 | 轉換率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 立/時 | % | °C | °C | 瓦/時 | % |
| 341 (1) | 40 | 8 | 369 | 423 | 2.32 | 36.9 |
| 341 (2) | 〃 | 〃 | 337 | 388 | 2.24 | 35.6 |

エチレンオキサイドの純度と副生物




第 14 圖　酸化生成物捕集裝置

銀觸媒使用の場合のエチレンの空氣酸化生成物に就いて吟味した。

第14圖に於て①は酸化反應管で反應ガスは②で室溫で凝縮する水分を除去せられた後，水と食鹽によつて −21°C に冷却したトラップ③に於て水を凝縮する。次いで −60°C に冷却したトラップ④により主としてエチレンオキサイドを捕集した後 −40°C に冷却した活性炭層⑤(二つのトラップの各々に 10 g 宛の活性炭を充填した)を通す。トラップ④によりエチレンオキサイドを主として捕集し，その他に少量の水と酸化によつて生成すると豫想されるアルデヒト及び酸を凝縮する。活性炭には，エチレン，エチレンオキサイド，水，炭酸ガス，アルデヒド，酸等を吸着する。④及び⑤による捕集物質は眞空裝置を使用して，エチレン，水，炭酸ガスを除き Lubutti の方法に從つてエチレンオキサイドの純度を測定した。即ち鹽化マグネシウムの飽和溶液 50 cc に約 0.5 N-$H_2SO_4$ 5 cc を加へ更に鹽化マグネシウムの結晶を 10 g 加へた容器の中で試料を封じ込んだアンプルを破り，室溫でしばらく振つた後約 0.1N-KOH で滴定する。

硫酸の濃度　0.0822 N

試　料　0.0415 g

室溫で 15 分間振盪後，その中の 10 cc をとり，0.0935 N-KOH で滴定し，その 6.8 cc を要した。故にエチレンオキサイド(試料中の)の量は

$5 \times 44\ (0.0822 \times 10/1000 - 0.0935 \times 6.8/1000) = 0.0411$ g

故に純度は　$0.411/0.0415 \times 100 = 99\%$

此の分析に於て，アセトアルデヒドが影響を與へないことは豫め試驗して置いた。又酸類（蟻酸醋酸等）があるとすれば，アルカリの滴定數を增加する故，エチレンオキサイドの純度は 99% 以上であることが確かである。以上により銀線觸媒使用の場合のエチレンの酸化生成物は主としてエチレンオキサイド，炭酸ガス及び水である。その反應式は次に示す如くである。

$$CH_2:CH_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = \begin{matrix}CH_2\text{–}CH_2\\ \diagdown O \diagup\end{matrix} + 29.5\ \text{kcal}$$

$$CH_2:CH_2 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + 331.6\ \text{kcal}$$

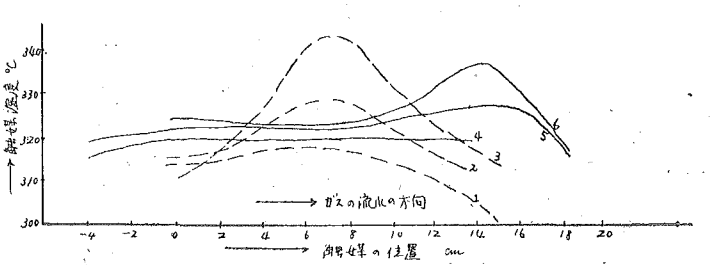
3）觸媒の被毒と再生賦活法

上に示した如くエチレンオキサイド製造用觸媒として銀線を擔體とし，之を硝酸銀を主體とした溶液に浸した後還元した觸媒が優秀な成績を示したが，この銀觸媒に對して硫黄化合物は毒作用を示す。

觸媒 $W^1$ は硫化水素を含有する原料ガスを通ずることによつて第 6 表に示す如く活性を失つた。67 (4)～67 (8) は未だ毒せられない時で 67 (9)～67 (11) は毒を受けた後のものである。毒を受ける前と受けた後に於ける溫度分布を比較すると，被毒前に第 15 圖で點線で示す如くであつたのが被

第 6 表　被毒による觸媒の活性低下

| 實驗番號 | 爐　溫 | 原料ガス流量 | 一時間當りエチレンオキサイド生成量 | 一時間當り炭酸ガス生成量 | 消費エチレンに對する收率 | エチレンオキサイドへの轉換率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | °C | 立/時 | 瓦/時 | 立/時 | % | % |
| 67 (4) | 318 | 11.1 | 0.54 | 0.52 | 52 | 25.0 |
| 67 (5) | 319 | 16.7 | 0.60 | 0.60 | 50 | 16.8 |
| 67 (6) | 321 | 22.2 | 0.72 | 0.80 | 48 | 16.4 |
| 67 (7) | 319 | 28.0 | 0.70 | 0.72 | 48 | 12.7 |
| 67 (8) | 320 | 39.0 | 0.81 | 0.82 | 50 | 10.5 |
| 67 (9) | 330 | 11.1 | 0.45 | 0.35 | 56 | 20.8 |
| 67 (10) | 330 | 22.2 | 0.48 | 0.37 | 57 | 10.6 |
| 67 (11) | 330 | 36.7 | 0.29 | 0.32 | 47 | 3.9 |




| | 爐溫 | 流量 |
|---|---|---|
| 1 | 318°C | 11.1 l/hr |
| 2 | 321 | 22.2 |
| 3 | 320 | 39.0 |
| 4 | 330 | 11.1 |
| 5 | 330 | 22.2 |
| 6 | 330 | 36.7 |

第 15 圖　被毒前後に於ける觸媒溫度分布の變化

被毒前 －－－　　被毒後 ——

毒後には最高溫度部分が後の方へ移動し實線の如き曲線となつた。之は明かに觸媒の前の部分が活性を失ひ後部のみ活性を維持して居る事を示すもので反應を續ける中に全部が死滅に至るものである。又觸媒 AN は反應管のゴム栓の過熱に依り偶々發生した硫黄化合物によつて全く活性を失ふに到つた。此の被毒觸媒を硝酸銀の約 50% 水溶液に浸し，水素氣流中 300°C で還元した後其の活性を試すに檢知劑の變色時間最短 3 分であり，これは微量のエチレンオキサイドを生成するに過ぎない。而も反應を續けるに從ひ，活性を次第に失ひ，再び死滅するに至つた。

次に之を熔融硝酸銀で處理して還元した後同樣の方法で試すに，やはり前回と略々同樣の經過によつて活性を失つた。そこでこの觸媒を反應管中 500°C に加熱しつゝ約 4 時間水素を通じた後熔融硝酸銀處理を行ひ完全に活性を回復した。即ち爐溫 334°C，觸媒最高溫度 377°C で每時 45立の原料ガスを通じ，每時 1.1瓦 のエチレンオキサイドを生じ，通したエチレンに對する收率 13% 程度の活性を長く持續した。

又觸媒 CII ゝ吸收塔から逆流した 1% 硫酸に約 1 日間浸つたため 350°C に至るもエチレンオキサイドを生成なく，觸媒表面は黑變してゐたものであるが之を 500°C で約 5 時間水素を通した後硝酸銀の 50% 水溶液に浸し乾燥後還元したものは第 7 表の如き成績を示した。

第 7 表　水素處理による觸媒の賦活

| 實驗番號 | 爐溫 | 觸媒最高溫度 | 原料ガス流量 | 一時間當りエチレンオキサイド生成量 | 一時間當り炭酸ガス生成量 | 消費エチレンに對する收率 | 轉換率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | °C | °C | 立/時 | 瓦/時 | 立/時 | % | % |
| 93 I (1) | 274 | | 20 | 0.35 | | | 8.9 |
| 93 I (2) | 277 | 286 | 40 | 0.58 | 0.62 | 48.0 | 7.3 |
| 93 I (3) | 278 | 270 | 60 | 0.44 | 0.36 | 55.5 | 3.7 |
| 93 I (4) | 278 | 282 | 80 | 0.60 | 0.33 | 64.5 | 3.8 |
| 93 II (1) | 300 | 302 | 20 | 0.44 | 0.34 | 55.5 | 11.2 |
| 93 II (2) | 303 | 328 | 40 | 0.90 | 0.93 | 49.2 | 11.5 |
| 93 II (3) | 305 | 290 | 60 | 0.65 | 1.14 | 36.2 | 5.5 |
| 93 II (4) | 304 | 302 | 80 | 0.89 | 0.96 | 48.0 | 5.5 |
| 93 III (1) | 330 | 368 | 20 | 0.75 | | | 19.0 |
| 93 III (2) | 330 | 468 | 40 | 0.22 | | | 15.7 |
| 93 VI | 352 | 484 | 40 | 1.40 | | | 18.0 |

以上は被毒觸媒の賦活法に就いて記したが一般に全く活性を有しない觸媒或は比較的活性の弱い觸媒に對しては，反應管に充塡したまゝ 300°C 前後に加熱して室溫で 醋酸蒸氣を飽和した原料ガス或は空氣を通ずることに依り活性を與へることが出來た。次に例を示す。

イ）何等處理を施さない銀線は 300～450°C 位の溫度では 殆ど活性を有しないが，この銀線を

76 g とり 2.5 cm 硝子管に 24 cm の長さに充填し 300～350°C に加熱し，室温で醋酸蒸氣を飽和した空氣エチレン比 9：1 のガスを毎時 40 立の流速で 2.5 時間通じた結果此の銀線は第 8 表の如く活性を生じた。

第 8 表　醋酸蒸氣による觸媒の賦活

| 實驗番號 | 處理法 | 爐溫 | 觸媒最高溫度 | 原料ガス流量 | エチレン濃度 | 一時間當りエチレンオキサイド生成量 | 轉換率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | °C | °C | 立/時 | % | 瓦/時 | % |
| 37 | 未處理 | 400 | 400 | 40 | 10 | 0 | 0 |
| 340 | 醋酸蒸氣處理 | 384 | 400 | 〃 | 〃 | 1.00 | 12.8 |
| 340 | | 378 | 410 | 〃 | 〃 | 1.04 | 13.3 |

ロ）實驗 337 に使用した銀線觸媒は擔體銀線中に微量の不純物を含有するため製法（e）によつて調製した後も比較的活性が小であつた。（第 9 表參照）。之を約 250°C に加熱した管で醋酸を飽和する原料ガスを 1 時間 40 分の間通し第 9 表に示す如く活性の向上を見た。又更に 305～310°C にて 2 時間 20 分の間該混合ガスを通すことに依り活性は一層向上した。

第 9 表　低活性度觸媒の醋酸蒸氣處理による賦活

| 實驗番號 | 處理法 | 爐溫 | 觸媒最高溫度 | 原料ガス流量 | エチレン濃度 | 空間速度 | 一時間當りエチレンオキサイド生成量 | 轉換率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | °C | °C | 立/時 | % | | 瓦/時 | % |
| 337 (1) | 製造(e)により調製 | 313 | 345 | 40 | 10 | 5600 | 1.18 | 15.0 |
| 337 (2) | | 353 | 397 | 〃 | 〃 | 〃 | 1.20 | 15.3 |
| 337 (3) | 250°C で 1 時間 40 分間醋酸を飽和する原料ガスを通す | 365 | 397 | 〃 | 〃 | 〃 | 1.64 | 20.9 |
| 337 (4) | | 352 | 404 | 〃 | 〃 | 〃 | 1.81 | 23.1 |
| 337 (5) | | 346 | 415 | 〃 | 〃 | 〃 | 2.10 | 26.8 |
| 337 (6) | | 350 | 424 | 〃 | 〃 | 〃 | 2.12 | 27.0 |
| 337 (7) | 305～310°C で 2 時間 20 分間醋酸を飽和する原料ガスを通す | 337 | 400 | 〃 | 〃 | 〃 | 2.18 | 27.9 |
| 337 (8) | | 317 | 354 | 〃 | 〃 | 〃 | 1.56 | 20.0 |
| 337 (9) | | 354 | 422 | 〃 | 〃 | 〃 | 2.61 | 33.2 |
| 337 (10) | | 366 | 396 | 〃 | 〃 | 〃 | 1.56 | 49.6 |
| 337 (11) | | 357 | 392 | 〃 | 〃 | 〃 | 1.40 | 44.5 |
| 337 (12) | | 340 | 366 | 20 | 10 | 2800 | 1.49 | 37.9 |
| 337 (13) | | 355 | 390 | 〃 | 〃 | 〃 | 1.54 | 39.2 |
| 337 (14) | | 385 | 399 | 〃 | 4 | 〃 | 0.80 | 51.0 |

4) 觸媒の壽命

銀線觸媒 $W^1$ は一日5時間平均で約50日間使用したが，第10表に示す如く活性は殆ど減少しなかつた。

第10表　觸媒の壽命試験

觸媒番號 $W^1$　觸媒の量 32g
反應管內徑 1.8cm　觸媒の長さ 14cm
空間速度 14800　エチレン・空氣混合比 1：9

| 月　日 | 爐溫 °C | 轉換率 |
|---|---|---|
| 3. 25 | 350 | 17.9 |
| 4. 20 | 340 | 0.8 |
| 22 | 335 | 0.9 |
| 23 | 340 | 0.9 |
| 26 | 337 | 14.1 |
| 30 | 335 | 11.5 |
| 5. 3 | 331 | 11.5 |
| 4 | 330 | 14.1 |
| 5 | 331 | 14.1 |
| 11 | 323 | 12.8 |

又觸媒 AN はエチレンオキサイドをアルコール又は水に依り捕集する研究のため35日間1日平均5時間使用したが，使用時間の增加と共に寧ろ活性を增し35日目には爐溫 350°C，流量 40立/時で轉換率 18% であつた。

後にエチレンオキサイド誘導體の製造中間實驗で更に壽命に就いて詳細に述べる。

5) 觸媒の研究に關する考察

以上非金屬を擔體とする觸媒並びに金屬を擔體とする觸媒に就いて，それ等の成績を記したが非金屬擔體觸媒は熱傳導不良なため反應熱が蓄積し，局部的溫度上昇を來し，それが燃燒反應を一層促進するためエチレンオキサイドの收量が良好でなく，溫度の調節も困難である。之に反し銀線を擔體とする觸媒は遙かに良好な收量を與へ且つ觸媒の部分的溫度上昇に耐へ最も良好な觸媒と考へられる。銀線を擔體とする場合は，熔融硝酸銀處理或は稀硝酸處理を行つて表面に凹凸を形成させることが必要である。

稀硝酸處理による銀線擔體製造方法は操作が非常に簡單であり約75gの銀線に對してその約2～3gを侵蝕するに足る硝酸を要するに過ぎず，熔融硝酸銀處理に於ける如き硝酸銀を要せず，又遠心分離の必要もない。此の兩種の擔體に對して，25% $AgNO_3$，0.1% 醋酸コバルト溶液處理後還元し

たものを比較すると熔融硝酸銀處理銀線は流量 40 立/時，エチレン濃度 8 %，爐溫 345°C で 38.0% の轉換率を示すに對し，稀硝酸處理銀線は流量 40 立/時，エチレン濃度 8%，爐溫 337°C で 35.6% で略々等しい轉換率を與へた。

銀線擔體觸媒に於ても觸媒の部分的溫度上昇がある。爐溫と觸媒最高溫度との差は爐溫低き時，及び流速小なる時は小であるが爐溫高くなるに從つて大となり，又流量 10～40 立/時の範圍では流量が大となるに從つて大となる。

此の溫度分布の山が高くなり過ぎると燃燒反應はエチレンオキサイドの生成反應を遙かに凌駕するに至る。從つて活性大なる觸媒を用ひてもなほ平坦な溫度分布曲線を得る爲に反應管を鹽浴，金屬浴等で加熱することが更に有利であらう。

次に觸媒の壽命に就いて見ると $W^1$ 及び AN は何れも約 200 時間の使用に依り活性を減ずることがなかつたがこれ以上は事故のため活性を失ひ，充分に壽命の推定を下すことが出來なかつたが，相當長期の使用に耐へるものであることは明らかである。銀に對して金或はコバルトを助觸媒として加へた觸媒は，銀のみのものよりも遙かに活性大で略々同一の條件で比較すれば銀のみの場合 12.7%，金を加へた場合 18.0%，コバルトを加へた場合 38.0% であり，之等の觸媒も各々の最適條件で使用すれば一層良好な轉換率を示すことは前記實驗結果から明かである。金又はコバルトを助觸媒として加へた觸媒の壽命は後記の中間試驗の報告に記載する。

被毒觸媒の賦活は水素氣流中で約 500°C に加熱した後，前記の觸媒の製法に依つて溶液處理，還元を行へば，元の活性に戻すことが出來る。又活性不良の觸媒は反應溫度で，原料ガス中に室溫で醋酸を飽和させたガスを數時間通すことによつて活性化出來る。即ち第 10 表に示した如く最初 15% 前後の轉換率を示したものが賦活後には 30% 前後に迄上昇し，最適條件に於ては 50% 以上の轉換率を有した。

## [IV] 反應ガス中のエチレンオキサイドの捕集法

從來試みられた反應ガス中のエチレンオキサイドの捕集法は，冷却分離法，活性炭による吸着法及び水に溶解して後蒸溜する法等であるが何れも工業的價値少いものと推定し得たので，化學反應によつてエチレンオキサイドの誘導體として捕集する方法を採用した。

裝置は既に 第3圖 に記載した。但しアルコールを以て捕集する場合には反應ガスを捕集塔に導入する前に −20°C に冷却せる蛇管を通して乾燥した。

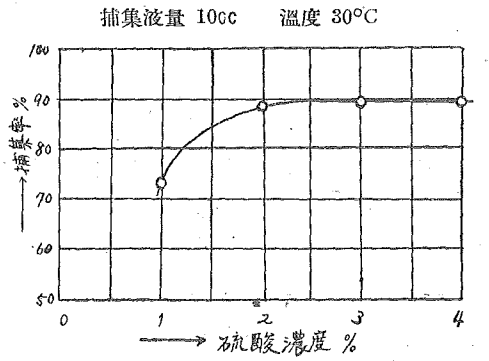
捕集能率の決定は先づ ① から入る反應ガスの一部を採取して，此の中に含有するエチレンオキサイドの量を分析し，同樣に ⑥ から捕集塔通過後の廢ガス試料を採取して分析し，前の分析値から後の分析値を差引いたものを捕集されたエチレンオキサイドとして捕集率を算出した。

1) メタノールに依る捕集 （メチルグリコールエーテルへの誘導）

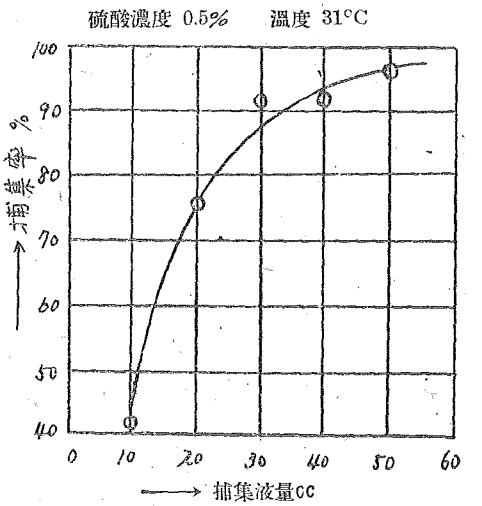
メタノールに種々の割合で硫酸を加へた捕集液の量を 10cc に一定して，捕集率の變化を調べ第

16 圖の結果を得た。

次に硫酸の濃度を 0.5% に一定し捕集液の量を變化して捕集率を調べ第 17 圖の結果を得た。




第 16 圖　メタノールによる捕集に於ける硫酸濃度と捕集率との關係




第 17 圖　メタノールによる捕集に於ける捕集液量と捕集率との關係

次に硫酸の濃度を 2 %にした捕集液 70cc の場合の捕集率は略々 100% であり之に約 10 時間反應ガスを毎時 40 立の流量で通じた後，捕集率を調べたら略々 100% であつた。かくの如き液を眞空蒸溜し 115~125°C の溜分約 11 g を得た。之はメチルグリコールエーテルの沸點 124°C と略々一致し，分溜不完全のため未だ多少のメタノールを含むが捕集されるエチレンオキサイドはメチルグリコールエーテルに變化したこと確實である。

2)　エタノールに依る捕集　（エチルグリコールエーテルへの誘導）

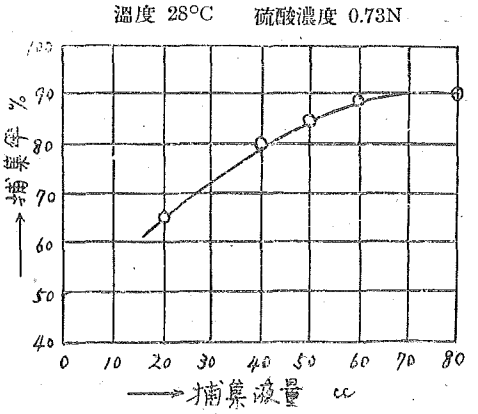
エタノールに硫酸を加へたものを捕集液とし前と同樣に實驗した結果メタノールの場合と略々同一の傾向を示す故詳細は省略するが，捕集液量 60cc, 硫酸濃度 5% wt, 26°C で捕集率 97%であつた。

3)　水に依る捕集　（エチレングリコールへの誘導）

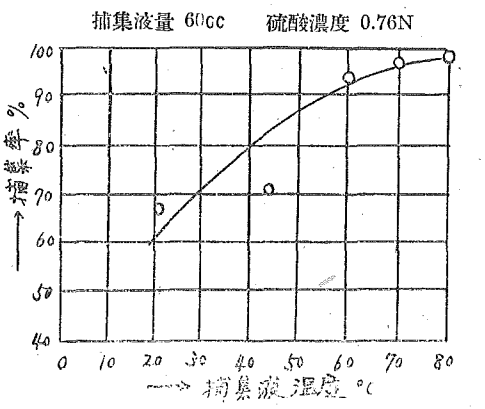
水に硫酸を加へたものを捕集液とし，捕集液溫度を一定にし捕集液量を變へ，第 18 圖を得た。硫酸濃度及び捕集液量を一定にし，捕集液溫度を變へ第 19 圖に示す結果を得た。

4)　水に依る吸收及び吐出

エチレンオキサイドを鹽化アルミニウム觸媒の存在でベンゾールと縮合させて β-フェニルエチルアルコールを製造する場合，反應ガスをそのまゝベンゾール中へ導入すれば，反應ガス中に含まれる未反應エチレンも亦ベンゾールと反應してエチルベンゾールを生ずる。これをさける爲に反應ガス中のエチレンオキサイドを一旦水に吸收させ然る後，加熱して空氣を送りつゝ吐出させれば空氣によつて稀釋したエチレンオキサイドが得られる。この際次の三つの反應が起る可能性があるが




第 18 圖　水による捕集に於ける捕集液量と捕集率との關係




第 19 圖　水による捕集に於ける捕集温度と捕集率との關係

(1) $C_6H_6 + \begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \diagdown O \diagup\end{matrix} + AlCl_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OAlCl_2 + HCl$

(2) $HCl + \begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \diagdown O \diagup\end{matrix} \rightarrow Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$

(3) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OAlCl_2 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

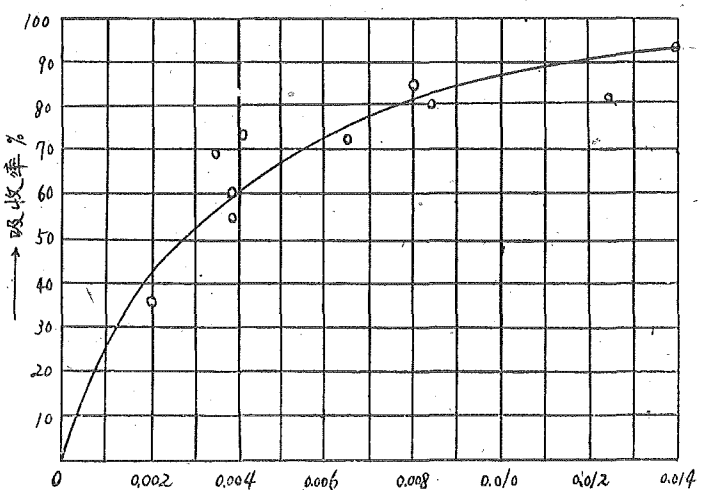
この中で第二及び第三の反應はエチレンオキサイドを不活性ガスで 10% 以下の濃度に薄めて置けば殆んど押へられる。(その理由は省略す)

エチレンオキサイドの生成には [II] 2) の ハ) に記載の反應管を吸收及び吐出には [II] 3) の ロ) に記載の塔を使用して吸收及び吐出の能率を調べた。實驗結果を第 11 表及び第 20 圖に示す。尙中規模試驗に於ける吸收塔及び吐出塔の能率に就いては後に記述する。

第 11 表　水によるエチレンオキサイドの吸收・吐出

| 實驗番號 | 反應ガス流量 | 反應ガス中のエチレンオキサイド | 水量 | 温度 | 廢ガス中のエチレンオキサイド | 吸收率 | 空氣流量 | 温度 | 吐出されるエチレンオキサイド | 吐出率 | 呑吐率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 立/時 | 瓦/時 | 立/時 | °C | 瓦/時 | % | 立/時 | °C | 瓦/時 | % | % |
| 1 | 120 | 2.06 | 0.455 | 12 | 0.78 | 62 | | | | | |
| 2 | 〃 | 2.06 | 0.790 | 〃 | 0.58 | 72 | | | | | |
| 3 | 〃 | 2.42 | 1.670 | 〃 | 0.17 | 93 | | | | | |
| 4 | 〃 | 2.42 | 0.970 | 14 | 0.52 | 79 | | | | | |
| 5 | 〃 | 2.42 | 0.950 | 13 | 0.37 | 85 | | | | | |
| 6 | 〃 | 2.04 | 0.420 | 〃 | 0.64 | 69 | | | | | |
| 7 | 〃 | 2.04 | 0.240 | 14 | 1.38 | 32 | | | | | |
| 8 | 〃 | 2.30 | 0.480 | 13 | 0.66 | 72 | 36 | | 1.33 | 81 | 58 |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9 | 〃 | 2.64 | 0.450 | 〃 | 1.20 | 55 | 〃 | 58 | 0.88 | 61 | 34 |
| 10 | 〃 | 2.57 | 1.500 | 〃 | 0.48 | 81 | 〃 | 45 | 1.48 | 71 | 58 |
| 11 | 〃 | 2.92 | 1.200 | 15 | | | 70 | 50 | 2.45 | | 84 |
| 12 | 〃 | 2.70 | 1.200 | 〃 | | | 100 | 51 | 2.40 | | 89 |




第 20 圖　吸收液—ガス量比と吸收率との關係

5)　エチレンオキサイドの捕集に關する考察

メタノール，エタノール及び水は硫酸觸媒存在の下で前述の如く簡單な裝置と操作で反應ガス中のエチレンオキサイドを略々完全に（97%以上）捕集し，夫々メチルグリコールエーテル，エチルグリコールエーテル及びエチレングリコールを生成することが確實である。此の際エチレン，炭酸ガス，酸素，窒素等が此の反應に對して殆んど影響の無いことは，第2表の分析から算出した消費エチレンに對する收率約 50% と後に記す連續運轉に於て生成したエチレングリコール及びヂエチレングリコールの量から算出した消費エチレンに對するエチレンオキサイド收率約 50% と一致することから明かである。又メタノールの場合も既に述べた如く，やはり同樣である。而して此の方法に依ればアルコールで捕集する場合は加熱の要なく，水の場合は 80°C に熱すれば充分である。アルコールの場合は酸化により生成する水がアルコールに混入するのを避ける爲に水を −20°C に冷却分離したが，之も吸着劑を以て代へることが出來るし，たとへ −20°C の低溫を使用するとしても從來の如き活性炭に吸着させて脫着捕集する方法や，深冷液化分離法等よりは遙かに有利であることは明らかである。

水と反應させる場合エチレングリコールが 20% 程度の濃度になつて，ヂエチレングリコールが相當生成し始める。之は純粹なエチレンオキサイドを用ひても同樣である。

アルキールグリコールエーテル，及びエチレングリコールを製造する目的には極めて簡單な操作で最も能率よく，氣相酸化に依るエチレンオキサイドを利用し得る方法であり，大量生産の場合は，充塡塔を用ひて，カスと液を向流させれば捕集を完全に行ひ得る。

又水に對する溶解によつて反應ガスからエチレンオキサイドを分離し，再び吐出させて，空氣によつて稀釋された狀態として得る方法は β-フェニルエチルアルコールを製造するのに好都合な原料ガスを提供するものであつて，これによつて純粹なスチロール製造の原料となし得る β-フェニルエチルアルコールを製することが出來る。エチレンオキサイドはエチレンの約 1000 倍，炭酸ガスの約 400 倍以上水に溶けるから（10°C に於ける水に對するオストワルド溶解度はエチレンオキサイドが 200 以上，エチレンが約 0.2，炭酸ガスが約 0.5 である）。吞吐法により殆んど純粹にエチレンオキサイドのみを吸收分離出來るのである。

## ［V］ 氣相酸化法及び捕集法利用に依るエチレンオキサイド誘導體の製造實驗

1)　內徑 4.3 cm 硝子製酸化反應管—エチレングリコールの製造

第 2 圖に示した循環式裝置を使用し，124時間運轉を繼續してその間に於ける觸媒活性の變化及びエチレンオキサイドと水との反應に就いて研究した。

觸媒は製法 c）に從つて製したもの 185 g を使用，之に必要な銀線の量は 145 g であつた。

運轉中の觸媒の成績に關して一例を示せば第 12 表の如くである。

第 12 表　　徑 4.3 cm 硝子反應管による連續運轉

| 月　日 | 時　分 | 原料ガス 流　量 | 原料ガス $C_2H_4$ 濃　度 | 原料ガス $O_2$ 濃　度 | 原料ガス $CO_2$ 濃　度 | 爐　溫 | 觸媒最高溫度 | 反應ガス中の $CH_2\text{-}CH_2$ ∨ 0 | 吸收後のガス中の $CH_2\text{-}CH_2$ ∨ 0 | 轉換率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 立/時 | % | % | % | °C | °C | 瓦/時 | 瓦/時 | % |
| 10. 2 | 12.15 | 105 | 12.1 | 16.6 | 0.9 | 361 | 377 | 2.80 | | 11.3 |
| | 22.55 | 〃 | 21.0 | 18.3 | 2.2 | 357 | 375 | 3.10 | | 7.2 |
| 10. 3 | 12.20 | 〃 | 22.0 | 18.7 | 0.8 | 346 | 353 | 1.90 | | 4.2 |
| | 14.50 | 〃 | 17.0 | 20.7 | 0.0 | 362 | 381 | 2.70 | 0.11 | 7.7 |
| | 21.20 | 〃 | 13.6 | 29.5 | 0.8 | 362 | 372 | 2.15 | | 7.7 |
| 10. 4 | 3.55 | 〃 | 16.0 | 21.0 | 0.2 | 362 | 370 | 2.18 | | 6.6 |
| | 16.00 | 〃 | 14.0 | 15.2 | 2.1 | 368 | 367 | 1.78 | 0.45 | 7.5 |
| | 19.25 | 〃 | 12.0 | 17.9 | 2.7 | 378 | 385 | 2.31 | | 9.4 |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10. 5 | 0.30 | 105 | 14.1 | 16.0 | 3.2 | 374 | 375 | 2.27 | | 7.8 |
| | 7.00 | 〃 | 12.0 | 15.0 | 0.4 | 380 | 387 | 2.20 | | 8.9 |
| | 14.30 | 〃 | 12.0 | 15.5 | 0.2 | 360 | 377 | 2.20 | | 8.9 |
| 10. 6 | 6.00 | 〃 | 14.0 | 13.5 | 0.0 | 370 | 377 | 1.90 | | 6.6 |
| | 12.00 | 〃 | 13.5 | 13.0 | 0.0 | 385 | 389 | 1.90 | | 6.8 |
| | 21.00 | 〃 | 12.2 | 15.0 | 0.0 | 385 | 412 | 2.68 | | 10.6 |
| 10. 7 | 6.00 | 〃 | 11.8 | 17.0 | 0.0 | 375 | 382 | 2.00 | | 8.2 |
| | 10.00 | 〃 | 12.0 | 16.0 | 0.0 | 386 | 430 | 2.65 | | 10.7 |
| | 14.30 | 〃 | 13.0 | 17.0 | 0.0 | 384 | 400 | 2.10 | | 7.8 |

反應ガスは第2圖の(7)の捕集塔中に通じて(300cc の 2% 硫酸液)捕集した。捕集塔は徑4.5 cm の硝子管に硝子玉を約 40cm の高さに充塡し，外側に卷いた電熱線により約 80°C に保つた。

捕集液は 300cc 宛三回新しいものを取換へ結局 124 時間の運轉により，エチレングリコール270g 及びヂエチレングリコール 35 g を得た。

通した原料ガスの總量は約 13 立方米にして此の間，純度 93% のエチレンを1氣壓で約 250 立使用した。消費した酸素は1氣壓で約 500 立 であつた。捕集したエチレングリコール及びヂエチレングリコールの總量からエチレンオキサイドの生成量を求めると 221 瓦となり，使用エチレンが全部エチレンオキサイドに用ひられたとすれば 490 g のエチレンオキサイドを生成すべき筈であるから此の連續運轉に於て消費エチレンに對するエチレンオキサイドの收率は約 47% である。

2) 內徑 4.8 cm，長さ 1 m 銀管によるエチレンオキサイド合成並に β-フェニルエチル アルコールの製造

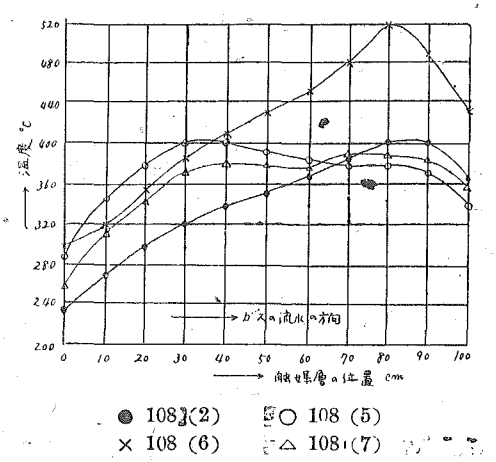
〔II〕2) ニ) 記載の銀管を反應管とし，製法(a)により製した銀線觸媒に依るエチレンの酸化の成績は第13表に示す。

第 13 表　銀製反應管による試驗（內徑 4.8 cm，長さ 1 m）

| 實驗番號 | 原料ガス | | 觸媒最高溫度 | 一時間當りエチレンオキサイド生成量 | 空間速度 | 轉換率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 流量 | $C_2H_4$ 濃度 | | | | |
| | 立/時 | % | °C | 瓦/時 | | % |
| 108 (1) | 150 | 10 | | 6.07 | 5400 | 22.0 |
| 108 (2) | 〃 | 〃 | 407 | 5.50 | 〃 | 19.9 |
| 108 (3) | 〃 | 〃 | 364 | 3.65 | 〃 | 13.2 |
| 108 (4) | 〃 | 〃 | 364 | 3.65 | 〃 | 13.2 |

| 實驗番號 | 原料ガス 流量 | 原料ガス $C_2H_4$ 濃度 | 觸媒最高溫度 | 一時間當リエチレンオキサイド生成量 | 空間速度 | 轉換率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 立/時 | % | °C | 瓦/時 | | % |
| 108 (5) | 150 | 10 | 400 | 5.60 | 5400 | 20.0 |
| 108 (6) | 〃 | 〃 | 510 | 6.00 | 〃 | 21.8 |
| 108 (7) | 〃 | 〃 | 400 | 6.00 | 〃 | 21.8 |
| 108 (8) | 250 | 〃 | 425 | 8.80 | 8900 | 19.2 |
| 108 (9) | 〃 | 〃 | 418 | 8.60 | 〃 | 18.8 |
| 108 (10) | 300 | 〃 | 416 | 10.60 | 10700 | 19.2 |
| 108 (11) | 〃 | 〃 | 450 | 12.30 | 〃 | 22.3 |
| 108 (12) | 〃 | 〃 | 365 | 7.40 | 〃 | 13.4 |
| 108 (13) | 〃 | 〃 | 415 | 12.30 | 〃 | 22.3 |
| 108 (14) | 400 | 〃 | 392 | 6.50 | 14300 | 8.9 |
| 108 (15) | 〃 | 〃 | 397 | 7.50 | 〃 | 10.2 |
| 108 (16) | 〃 | 〃 | 395 | 8.70 | 〃 | 11.8 |

觸媒の溫度分布を第21圖に示す。この圖で比較すれば108 (2) の溫度分布は觸媒のガスの入口に近い方は溫度が低く出口に近づくに從つて上昇し，84 cm の位置で最高になつて居る。一方108 (5) 及び108 (i) は全體として平らな曲線であり，收量は108 (2) よりも後の二つの場合の方が良好である。又180 (5) と180 (7) の分布を比較すれば108 (5) は觸媒の前の方が後の方よりも幾分高いのに對し，108 (7) は前よりも後の方が少しく高くなつて居て，前者よりも後者の方が收量が良い。

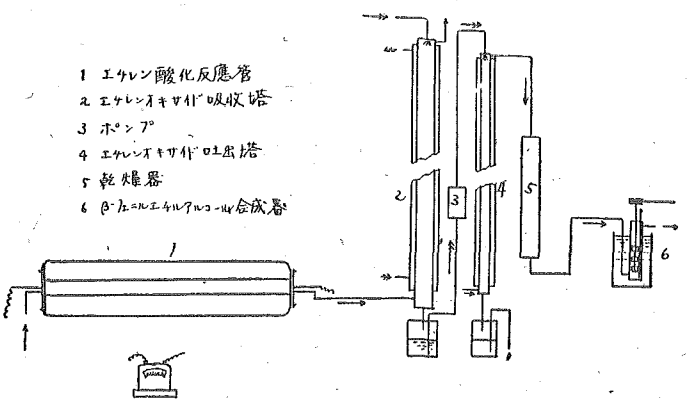



第21圖　銀製反應管に於ける觸媒層の溫度分布

108 (6) は108 (2) と同じ傾向の溫度分布を示し，溫度が部分的に高いので收量はより低溫の180 (7) と變らない。之により平坦な溫度分布をなすやうに工夫することが必要なことが分る。

次に此の反應管によつて生成したエチレンオキサイドを用ひてベンゾールと反應させてβ-フェニルエチルアルコールを製造した結果に就て記す。先づ反應ガスを第4圖の吸收塔及び吐出塔に依つて，エチレンオキサイドと空氣との混合物となし，アルミナによつて水分を除去した後，第5圖の反應器に導入しベンゾールと反應させてβ-フェニルエチルアルコールとする。

運轉系統は第22圖に實驗結果は第14表に示す。




第 22 圖　β-フエニルエチルアルコール製造裝置

第 14 表　ベンゾールとエチレンオキサイドとの反應に於ける β-フェニルエチルアルコールの收率

| 實驗番號 | 反應時間 | エチレンオキサイド合成條件 | | 吸收塔 | | 吐出塔 | | | 通したエチレンオキサイド | ベンゾール | $AlCl_3$ | 溫度 | β-フエニルエチルアルコール | 收率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 溫度 | 流量 | 水量 | 溫度 | 水量 | 溫度 | 空氣量 | | | | | | |
| | 時間 | °C | 立/時 | 立/時 | °C | 立/時 | °C | 立/時 | 瓦 | cc | 瓦 | °C | 瓦 | % |
| 109 | 1 | Ca-400 | 200 | 1.3 | 11 | 1.3 | 35～75 | 75 | 6.9 | 100 | 40 | 6～7 | 11.2 | 60 |
| 112 | 2 | 〃 | 〃 | 1.4 | 〃 | 1.4 | 75 | 78 | 8.8 | 200 | 50 | 〃 | 17.3 | 71 |
| 114 | 1.45 | 〃 | 〃 | 1.5 | 〃 | 1.5 | 75 | 70 | 7.8 | 200 | 50 | 〃 | 23.6 | 68 |

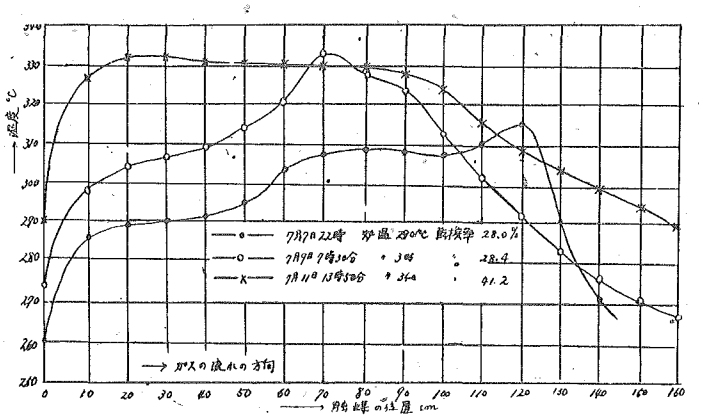
3)　內徑 5 cm 長さ 2 m 銀管によるエチレンオキサイド合成

裝置は〔II.〕2) ホ) 記載の銀管を反應管とし，製法 (d) により製した銀線觸媒を使用して，エチレンの酸化を行つた。此の觸媒を五日間連續使用の結果，第15表の成績を示した。流量（原料ガス）は 390 乃至 450 立/時，空間速度 4300～5000 である。

運轉中の觸媒の溫度分布は第23圖の如くであつた。此の場合も前の 1 m 反應管の場合と同樣，觸媒の溫度分布が最適反應溫度附近で平坦になることが收率を良くすることになる。此の觸媒は 112 時間連續して使用したが時間の經過と共に活性を增大し，運轉を終へる頃には表示の如く 41.2% の轉換率を示した。

第 15 表　銀製反應管（內徑 5.0 cm, 長さ 2 m）によるエチレンオキサイド製造連續運轉結果

| 年月日 | 時分 | 原料ガス 流量 | 原料ガス エチレン濃度 | 爐溫 | 觸媒最高溫度 | 反應ガス流量 | エチレンオキサイド得量（反應ガス1立當り） | 炭酸ガス得量（濃度） | 消費エチレンに對する收率 | 轉換率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1943 | 時/分 | 立/時 | % | °C | °C | 立/時 | mg/l | % | % | % |
| 7. 6 | 18.50 | 396 | 5.3 | 303 | 325 | 320 | 33.3 | | | 27.3 |
| 7 | 22.00 | 390 | 5.3 | 290 | 313 | 320 | 33.8 | 2.2 | 62.0 | 28.0 |
| 8 | 3.00 | 450 | 6.0 | 274 | 310 | 415 | 23.8 | 3.0 | 58.6 | 19.7 |
| 9 | 7.30 | 430 | 4.4 | 305 | 334 | 440 | 25.1 | 4.3 | 39.0 | 28.4 |
| 9 | 18.05 | 450 | 3.6 | 320 | 314 | 415 | 25.0 | | | 34.4 |
| 10 | 16.10 | 430 | 5.5 | 335 | 355 | 400 | 29.0 | 3.3 | 51.0 | 26.4 |
| 10 | 22.40 | 550 | 6.4 | 340 | 375 | 432 | 30.2 | 5.8 | 35.8 | 24.2 |
| 11 | 6.30 | 450 | 5.6 | 320 | 328 | 515 | 41.0 | | | 36.2 |
| 11 | 9.15 | 435 | 5.8 | 300 | 304 | 415 | 3 10 | | | 27.4 |
| 11 | 13.50 | 450 | 5.6 | 340 | 334 | 430 | 45.0 | | | 41.2 |




第 23 圖　銀製反應管（$\varphi = 5.0$cm, $l = 2$m）の觸媒層內溫度分布

4) 內徑 5 cm, 長さ 2 m 銀製反應管 3 本に依るエチレンオキサイドの合成並に β-フェニルエチルアルコールの製造

エチレンの酸化反應管として內徑 5 cm, 長さ 2 m の銀管 3 本を並列に一つの加熱爐內に置き, 各反應管內の溫度は各々に屬する熱電對に依り測定した。爐溫は爐の左部, 中央部及び右部の三箇所で測定した。

觸　　媒

製法 (e) の如く 0.17 mm 銀線擔體に對して熔融硝酸銀處理及び熱分解を行つた後, $AgNO_3$ 25% $Co(C_2H_3O_2)_2\ 4H_2O$ 0.1% の溶液に浸し乾燥後還元したものを使用した。觸媒量は 4400 g. 上記の,

觸媒を使用して 1944年10月13日から10月15日迄及び10月20日から10月23日迄約140時間連續運轉により β-フェニルエチルアルコールを製造した。一例を第16表に示す。

反應條件は　原料ガス流量　約120立/時（空間速度約 2800）

エチレン濃度　約7%

反應溫度　300～400°C

觸媒溫度分布の一例を第24圖に示す。連續運轉の結果を要約すれば第17表の通りである。

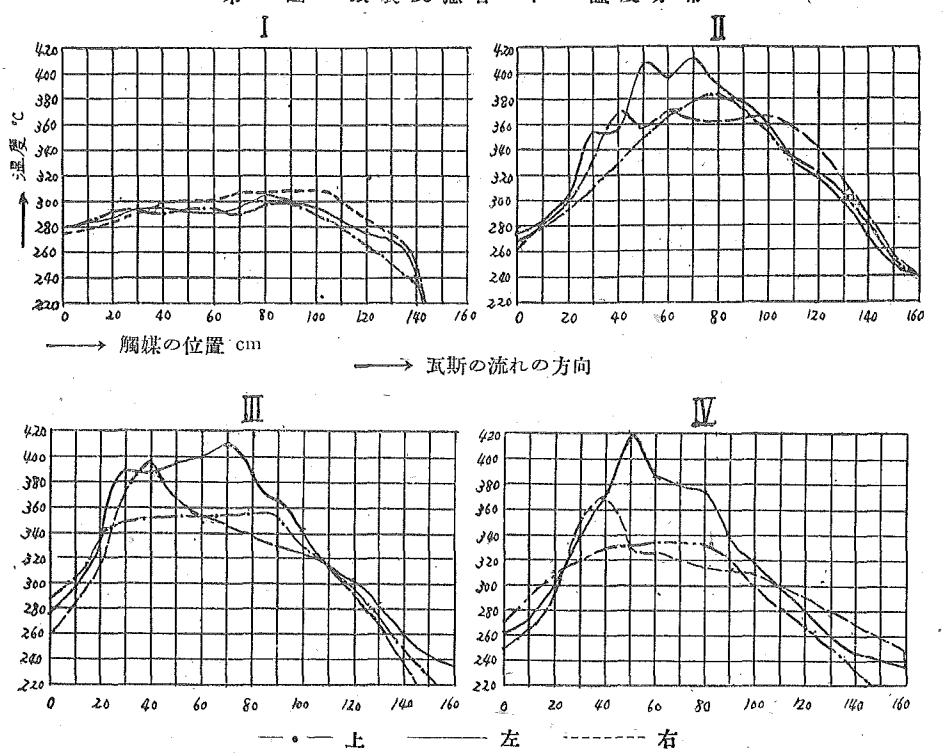
第16表　銀製反應管（內徑 5.0cm, 長さ 2m）3本によるエチレンオキサイド製造實驗結果

| 月日 | 時分 | 空氣量 | エチレン濃度 | 爐溫 | | | 觸媒最高溫度 | | | 反應ガス1立中のエチレンオキサイド | 轉換率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 左 | 中 | 右 | 上 | 左 | 右 | | |
| 月日 | 時分 | 立/時 | % | °C | °C | °C | °C | °C | °C | mg/l | % |
| 10. 13 | 17.00 | 1100 | 6.4 | 312 | 291 | 249 | 372 | 391 | 391 | 26.5 | 22.4 |
| | 20.30 | 〃 | 6.8 | 302 | 312 | 248 | 390 | 380 | 352 | 32.0 | 25.6 |
| 14 | 4.30 | 〃 | 6.4 | 311 | 302 | 247 | 348 | 410 | 390 | 33.0 | 27.9 |
| | 12.00 | 〃 | 7.2 | 351 | 347 | 284 | 411 | 445 | 390 | 29.0 | 22.0 |
| | 15.30 | 〃 | 7.4 | 321 | 291 | 227 | 385 | 417 | 390 | 27.0 | 20.0 |
| 15 | 3.25 | 〃 | 7.1 | 295 | 280 | 232 | 313 | 317 | 311 | 23.0 | 17.4 |
| | 9.00 | 〃 | 7.3 | 317 | 306 | 243 | 349 | 380 | 350 | 32.0 | 23.6 |
| | 10.00 | 〃 | 7.3 | 324 | 317 | 268 | 353 | 377 | 360 | 33.0 | 24.4 |
| | 19.00 | 〃 | 6.8 | 290 | 253 | 225 | 332 | 390 | 370 | 21.0 | 16.8 |
| 20 | 4.30 | 〃 | 6.4 | 320 | 329 | 287 | 361 | 363 | 387 | 27.0 | 22.8 |
| | 9.30 | 〃 | 6.8 | 298 | 294 | 275 | 306 | 312 | 308 | 31.0 | 24.7 |
| | 15.00 | 〃 | 6.6 | 302 | 305 | 212 | 365 | 400 | 422 | 26.0 | 21.4 |
| 21 | 0.15 | 〃 | 6.4 | 302 | 271 | 228 | 355 | 363 | 340 | 22.0 | 18.6 |
| | 10.20 | 〃 | 6.4 | 330 | 318 | 263 | 363 | 406 | 350 | 27.0 | 22.8 |
| | 14.15 | 〃 | 7.1 | 294 | 294 | 243 | 328 | 400 | 372 | 28.0 | 21.2 |
| | 15.30 | 〃 | 7.1 | 300 | 298 | 250 | 336 | 422 | 370 | 33.0 | 25.0 |
| | 19.10 | 〃 | 6.7 | 318 | 301 | 260 | 332 | 415 | 338 | 30.0 | 23.9 |
| | 22.00 | 〃 | 6.4 | 324 | 303 | 270 | 332 | 397 | 340 | 28.0 | 23.6 |
| 22 | 10.00 | 〃 | 6.1 | 320 | 310 | 296 | 320 | 335 | 313 | 26.7 | 24.0 |
| | 12.00 | 〃 | 6.0 | 305 | 305 | 265 | 327 | 365 | 310 | 28.0 | 26.0 |
| | 21.00 | 〃 | 5.8 | 322 | 313 | 275 | 345 | 390 | 336 | 29.0 | 26.9 |
| | 20.20 | 〃 | 6.0 | 361 | 309 | 263 | 393 | 408 | 355 | 29.4 | 27.2 |
| 25 | 3.30 | 〃 | 5.8 | 298 | 298 | 262 | 315 | 384 | 355 | 25.3 | 23.3 |

第 17 表　β-フェニルエチルアルコールの連續製造實驗結果

| 運轉月日 | 自10月13日14時30分 至10月14日20時 | 自10月14日22時 至10月15日19時 | 自10月20日1時 至10月21日5時 | 自10月21日7時 至10月22日5時 | 自10月22日6時 至10月23日8時 |
|---|---|---|---|---|---|
| 反應時間 | 29時 30分間 | 21時間 | 28時間 | 22時間 | 26時間 |
| 酸化生成エチレンオキサイド | 881瓦 | 598瓦 | 820瓦 | 702瓦 | 782瓦 |
| 吞吐率 | 57.4 % | 73.2 % | 64.5 % | 62.3 % | 64.0 % |
| ベンゾール槽送入エチレンオキサイド | 506瓦 | 436瓦 | 530瓦 | 438瓦 | 501瓦 |
| ベンゾール仕込量 | 17.2立 | 16.0立 | 16.0立 | 16.3立 | 16.0立 |
| 鹽化アルミ仕込量 | 4.5瓩 | 4.0瓩 | 4.0瓩 | 4.0瓩 | 4.0瓩 |
| 鹽化アルミ/エチレンオキサイドモル比 | 2.9 | 3.0 | 2.5 | 3.0 | 2.6 |
| 生成せるβフエニルエチルアルコール | 851瓦 | 975瓦 | 988瓦 | 1000瓦 | 1067瓦 |
| βフエニルエチルアルコール收率 | 60.4 % | 80.5 % | 67.0 % | 82.3 % | 71.7 % |

第 24 圖　銀製反應管 3 本の溫度分布



| | 測定日時 | 爐溫 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 左 | 中 | 右 |
| Ⅰ | 10月14日 8 時40分 | 295 °C | 289 | 274 |
| Ⅱ | 10月14日13時 0 分 | 332 | 320 | 257 |
| Ⅲ | 10月21日11時30分 | 317 | 317 | 260 |
| Ⅳ | 10月21日15時30分 | 300 | 298 | 250 |

## [VI] エチレンの捕集

反應ガス中からエチレンオキサイドを捕集した殘りのガス中には，エチレン，酸素，窒素及び炭酸ガスが含まれる。循環式裝置で之等を再び原料ガスとして使用する場合には必要あれば炭酸ガスを除去した上で，不足量のエチレンと酸素とを補給すれば良いが，轉換率約 30% の觸媒の場合に補ふべき酸素の量は，燃燒反應に消費されるものも考慮すれば，使用ガスの約 10% を要し，これだけを純酸素で補給するとすれば莫大な酸素を必要とする。そこで未反應エチレンを反應ガス中から捕集再使用出來れば消費酸素は空氣により補給する事が出來る。エチレンの吸收劑として次の如きものが知られてゐるからこれを用ひて第 7 圖（82頁）の裝置により吸收及び吐出の實驗を行つた。

吸　收　液

$AgNO_3$　1.99 gram mol/$l$ $H_2O$ solution

$HNO_3$　0.267 gram mol/$l$ $H_2O$ solution

エチレンは不純アルコールの脫水によつて製造したから純度は 85.5% であつた。結果を第 18 表に示す。

第 18 表　　エチレン瓦斯の硝酸々性硝酸銀水溶液による吸收率

| 原料ガス流量 | 吸收液流量 | 吸收塔溫度 | 廢ガス流量 | 廢ガス中のエチレン | 吐出塔溫度 | 吐出されるエチレンの量 | 吸收率 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 立/時 | 立/時 | °C | 立/時 | % | °C | 立/時 | % |
| 100 | 26.7 | 15 | 24.7 | 22.8 | 60 | 80 | 93.5 |
| 150 | 26.7 | 17 | 35.2 | 25.0 | 75 | 119 | 93.1 |
| 200 | 26.7 | 17 | 52.0 | 25.4 | 75 | 158 | 92.3 |

最終列の吸收率は原料ガス中のエチレンに對して，吸收塔で吸收される純粹なエチレンの比率で，吸收塔の能率である。吸收液は吸收塔及び吐出塔を連續的に循環するのでエチレンの損失は吸收塔の廢ガス中に含まれるもののみである。吐出率は各回共 100% である。

## [VII] 總　　括

イ) エチレンの空氣酸化によるエチレンオキサイド製造用の觸媒として，銀線を擔體とし硝酸又は熔融硝酸銀處理を施したものを少量の金鹽又はコバルト鹽を含有する硝酸銀水溶液中に浸しこれを乾燥後，水素又はエチレン中にて還元することにより最も活性の大きいものが得られた。即ち銀線（0.17 mm φ）を熔融硝酸銀處理後硝酸銀水溶液（少量の醋酸コバルト添加）中に浸し乾燥後エチレン氣流中 120～300°C で還元した觸媒は，爐溫 345°C，空間速度 5600 で，38.0% の轉換率を示した。

ロ) 不活性觸媒は少量の醋酸蒸氣處理により，高度の活性を與へ得ることを見出した。

ハ) 各種製法による觸媒について 150 時間程度の壽命試驗實施の結果觸媒の活性の低下は認められなかつた。

ニ) 反應瓦斯中のエチレンオキサイドは，水又はアルコールと反應せしめることにより殆ど完全に捕集することが出來る。又水に吸收し加熱空氣により吐出分離し，鹽化アルミニウム存在の下にベンゾールと反應することにより，β-フェニルエチルアルコールとして捕集することも出來る。

ホ) 廢ガス中の未反應エチレン瓦斯は硝酸酸性の硝酸銀溶液を用ひて單離すれば瓦斯の循環操作に於ける炭酸ガスの除去，純酸素としての補給を避けることが出來るから，工業操作として甚だ有利になることを確めた。

ヘ) β-フェニルエチルアルコール日產1瓲程度の規模の中間試驗を實施した。

本研究は大東亞戰爭中，電波兵器用の高性能ポリスチロール生產化の必要より時間的に非常な制約を受けつゝ實施したものであつて，實驗結果の不備はもとより，反應機構の研究，反應管の工學的檢討等は全く出來てゐない。終戰後の事情は直ちに此等の補備的研究に著手出來ないので，取り敢へず戰爭中の研究記錄を殘す意味に於て此れを發表することゝした。

本研究實施に當つては岡本剛敎授に多大の御指導をいたゞき，又阪大松永六二講師，鐘淵通信工業株式會社木村介次氏，今津績氏，岡久親氏，緒方宏氏，三代澤康雄氏の御援助御協力に負ふ所極めて多い。又當時の敎室員後藤田正夫氏，飯塚善治氏，手島郁男氏，山田昇氏，太田忠三氏，坂上欣一氏，伊藤　　氏，長南　　氏，木村之氏，竹內義次氏等の絕大なる御協力を受けた。こゝに以上の諸氏に對し厚く感謝の意を表する。なほ研究費の一部は發明奬勵金によるものなることを附記する。