



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	https://hdl.handle.net/2115/37748
Type	departmental bulletin paper
File Information	8(1)_75-106.pdf



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.

Under 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 β -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 β -phenyl ethyl alcohol, 1 Kg per day.

目 次

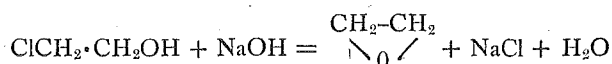
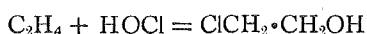
〔Ⅰ〕 緒 論	76
〔Ⅱ〕 實驗裝置及び方法	78
1) エチレンの製造	78
2) エチレン酸化裝置	78
3) エチレンオキサイド捕集裝置	80
4) β -フェニルエチルアルコール製造裝置	80
5) エチレンの吸收分離裝置	82
6) エチレンオキサイドの分析	83
7) エチレン及び炭酸ガスの分析	83

[III] 觸媒の研究	83
1) アルミナ, 軽石, 岩棉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) 觸媒の壽命試験	93
5) 觸媒の研究に関する考察	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) 水に依る吸収及び吐出	95
5) エチレンオキサイドの捕集に関する考察	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) 内徑 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) 内徑 4.8cm, 長さ 1m 銀管によるエチレンオキサイド合成並に β-フェニルエチルアルコールの製造	99
3) 内徑 5cm, 長さ 2m 銀管によるエチレンオキサイド合成	101
4) 内徑 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-フェ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関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, チオデグリコール, 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脱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。



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来ればその方が工業的に遙かに

有利になる。

1933年 Francon¹⁾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—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従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増加するが、特に後者の増加著しく、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産物の生成を妨げる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%の範圍にある。

氣相均一系反應機構に關しては Thompson 及び Hinshelwood⁴⁾, Spence 及び Taylor⁵⁾, Lenher⁶⁾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献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脱着捕集する方法、及び多量の水に吸収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. française 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. française de catalyse généralisée; Chem. Abs., 30, 3837, 1936.

3) Brit. P. 402,438, 1933, to Soc. française de catalyse généralisée; 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来た。かうすれば蒸気壓の高いエチレンオキサイドを蒸気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来るわけである。

[II] 實驗裝置及び方法

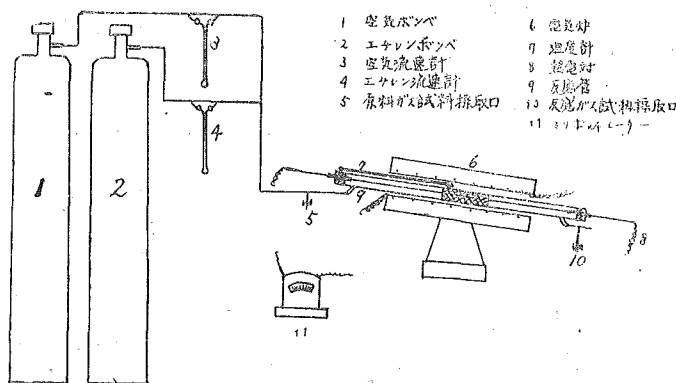
1) エチレンの製造

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 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ で脱水して製造し、水、苛性ソーダ、濃硫酸で洗滌後壓縮機でボンベに充填し使用した。

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。反應管はテレックス硝子製で、内徑 1.8 cm 及び 2.5 cm の二種を用いた。加熱は電氣爐 ⑥によつて行ひ、爐内溫度は水銀寒暖計 ⑦で測定した。反應管の中央に徑約 3 mm テレッ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

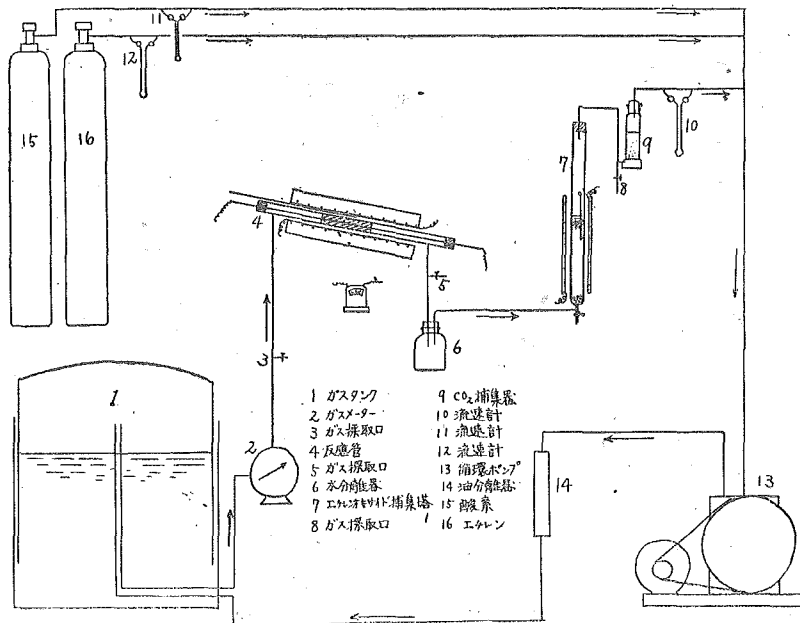
ロ) 循環式裝置

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来る様にした。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ポンベより夫々 ⑪ ⑫ 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内徑 4.3 cm の硬質反應管を用いた。



第 2 圖 循環式觸媒試験装置

次に工業装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験を行つた。

ハ) 銀板を内張りした鐵製反應管

鐵管の内面に銀板を内張りした反應管で内張銀板の内徑は 4.8 cm である。他の部分は硝子管の場合(イ)の場合)と略同様であるが、特に爐は用ひずに鐵管の外部に電熱線を巻いて加熱を行つた。

ニ) 内徑 4.8 cm 長さ 100 cm 銀製反應管

内徑 4.8 cm, 厚さ 1 mm 銀管で其の他は(ハ)に同じ。

ホ) 内徑 5.0 cm, 長さ 200 cm 銀製反應管

工業装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焼ガスを送風機により送つて行つた。装置の他の部分は硝子管の場合と略々同様である。

へ) 内径 5 cm, 長さ 200 cm 銀製反応管 3 本組

これは ホ) の場合と等しい大いさの反応管を一つにまとめたもので、工業装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装置

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

全装置硝子製で ① から反応ガスが入り、塔を上昇する。塔は径 2.5 cm, 高さ 80 cm で約 50 cm

の高さに径約 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 は温度を調節する爲の流水で、その温度は寒暖計 ⑧ で測定する。排出ガスに伴はれる吸収液蒸氣は冷却器 ⑤ で凝縮して塔に戻る。循環式装置に於ける捕集塔は第 2 圖に示した。これは径 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巻いた電熱線で加熱し約 80°C に保つ様にした。

ロ) 水による吸収及び吐出装置

水への溶解によつて反応ガス中からエチレンオキサイドを吸収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吞吐塔を使用した。これは酸化反応管の容量に従ひその大いさも變へた。鐵管に銀板を内張りした反應管及び内径 4.8 cm, 長さ 1 m の銀反應管に對しては第 4 圖の装置を用ひた。左は吸収塔右は吐出塔である。何れも硝子製で吸収塔は高さ 2.5 m, 内径 5.5 cm, 吐出塔は高さ 1.8 m

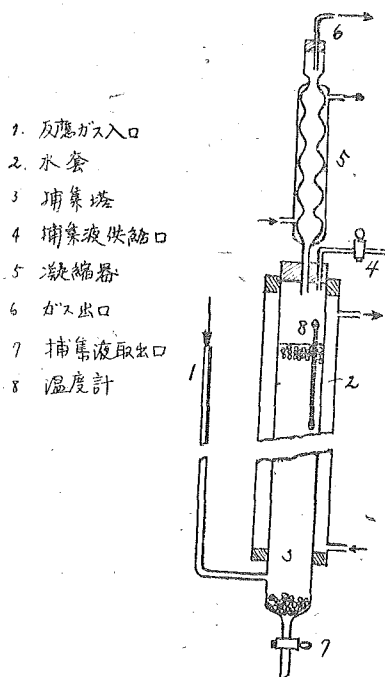
内径 2.5 cm で、内に長さ 1.3 cm, 径 0.4 cm のラシヒリングを充填した。吸収塔の外側には冷水を通して冷却し、吐出塔の外套には温水を通して加熱し、温度は共に挿入した寒暖計で測定した。

又、中間試験装置 (酸化反應管として、長さ 2 m, 内径 5 cm 銀管を 1 本又は 3 本を使用の場合) に於ける大さは、吸収塔高さ 3 m, 内径 7 cm, 吐出塔高さ 3 m, 内径 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巻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装置

反應ガス中のエチレンオキサイドを水に吸収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。

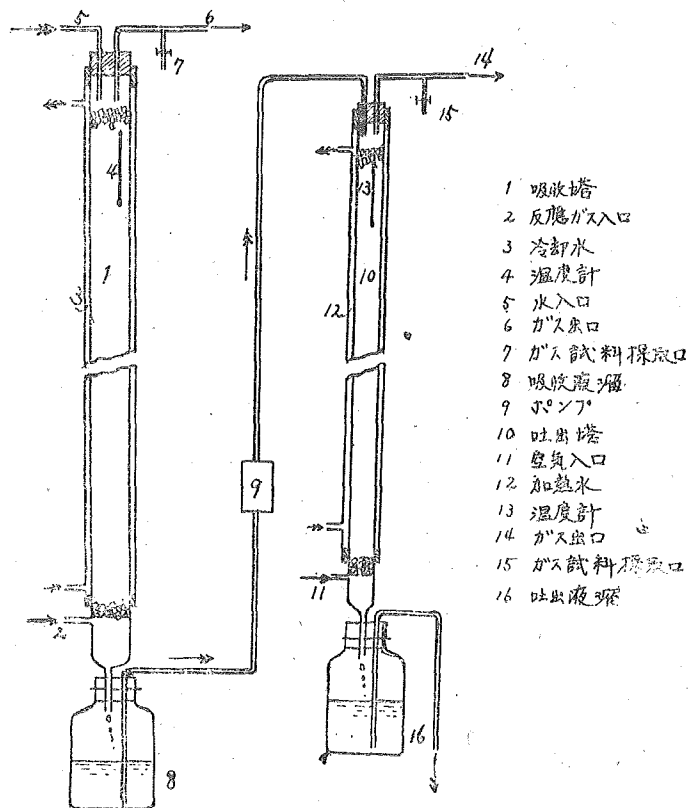
第 5 圖は硝子製で、空氣によつて稀釋したエチレンオキサイドを枝管より反應器の下部へ吹き込



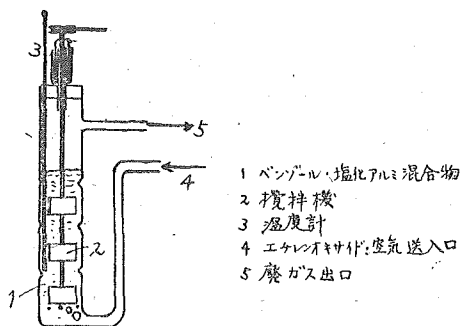
第 3 圖 エチレンオキサイド捕集塔

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。

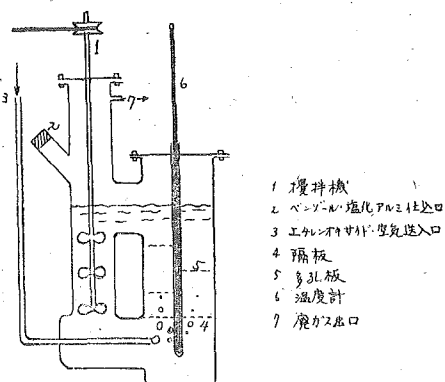
第6圖は中間試験に使用した全鐵製反應器である。プロペラでベンゾールを循環させ、圖の右の部分にある多孔板でガスと液の混合を充分ならしめた。反應器は外部から冷水で冷却した。



第4圖 水による吸収・吐出装置



第5圖 β -フェニルエチルアルコール製造装置



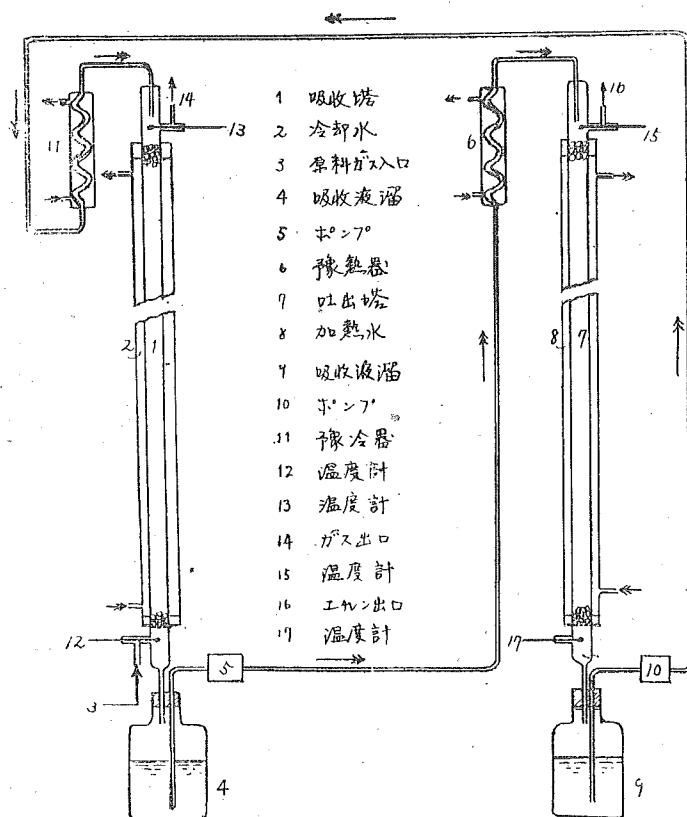
第6圖 金屬製 β -フェニルエチルアルコール製造装置

5) エチレン吸収分離装置

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

吸収塔：内径 4.5 cm, 高さ 200 cm

吐出塔：内径 4 cm, 高さ 200 cm



第 7 圖 エチレン吸収・吐出装置

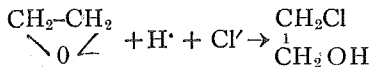
エチレンと中性ガスとの混合ガス（原料ガス）は③から吸収塔に入り、上から流下する吸収液と接触してエチレンのみ吸収中性ガスと未吸収エチレンとは⑭から塔外に出る。吸収塔の温度は⑫と⑬の寒暖計で測定する。エチレンを吸収した液は④の溜に入りポンプ⑤で予熱器⑥を通つて吐出塔⑦に送る。吐出塔は外部から温水によつて加熱し、塔を液が流下する中に吸収してゐるエチレンを吐出し⑯からエチレンが出る。温度は⑮、⑰で測定した。エチレンを吐出した液は⑨に溜りポンプによつて予冷器⑪を通つて再び吸収塔に入る。

6) エチレンオキシダの分析

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単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. を試験管にとり、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 の流量でこの試験管に通した時 1 分前後で變色する。



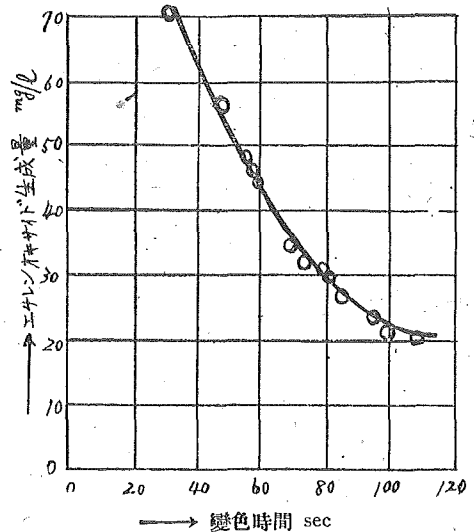
第 8 圖に變色時間と反應ガス 1 立中のエチレンオキシダのミリグラム數の關係 (實例値) を示す。

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様の裝置を用ひた。エチレンの吸収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。

炭酸ガスに対しては KOH の 1:2 水溶液使用。



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

[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ま觸媒とした。

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内徑 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。

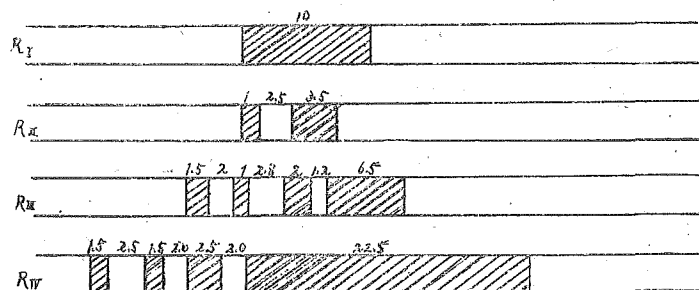
輕石擔體觸媒

アルミナ擔體觸媒と同様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、それ以外は略々同様の結果を得たので詳細は省略する。

岩綿擔體觸媒

第 9 圖の如き種々の充填法により、アルミナの場合と略々同様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対するエチレンオキサイドの收率である。



第 9 圖 岩綿擔體觸媒の充填法 單位 cm

第 1 表 岩綿擔體觸媒による實驗結果

觸 媒 の 充 填 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
R I	°C 250	立/時 33	°C 530	瓦/時 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 $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ 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 $2\sim 3\%$ 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 ($318\sim 321^{\circ}\text{C}$) として流量を變化させた場合の結果を第 2 表に記す。

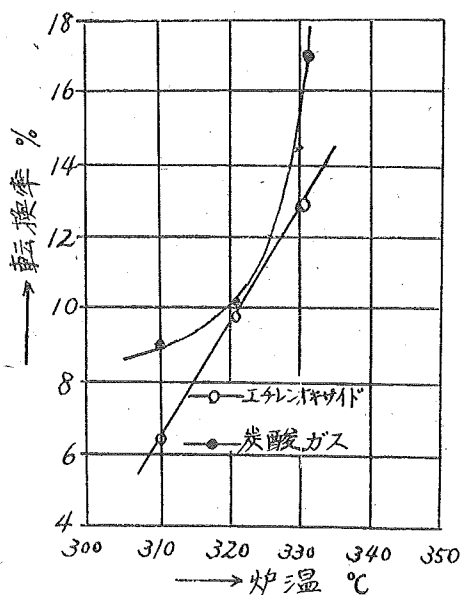
第 2 表 から解る様にエチレンオキサイドの收量は爐溫が高い程良いが CO_2 も之に伴つて増加する。その關係を第 10 圖に示す。消費エチレンに對する收率は何れの場合も 50% 前後で残りのエチレンは燃燒に消費されたものである (副生物に就ては 89 頁参照)。又轉換率は溫度の高い程良好である。觸媒の溫度分布は第 11 圖に示す。

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悪くなる。この場合の轉換率及び溫度分布の有様を第 12 圖及び第 13 圖に示す。

第 2 表 製法(a)による觸媒性能

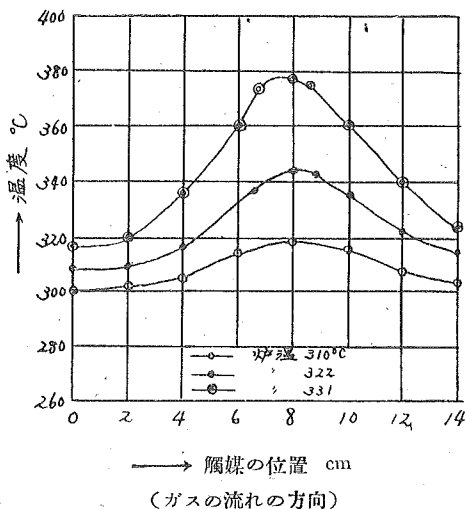
觸媒番號 W¹ 觸媒の量 32g
 反應管内徑 1.8cm 觸媒の長さ 14cm
 エチレン空氣混合比 1:9

實驗番號	原料ガス 流 量	空間速度	爐 温	觸媒最高 温 度	一時間當リエチ レンオキサイド 生 成 量	一時間當 リ炭酸ガス 生成量	消費エチ レンに對 する收率	轉換率
67 (1)	立/時 45	14800	310 °C	318 °C	瓦/時 0.55	立/時 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



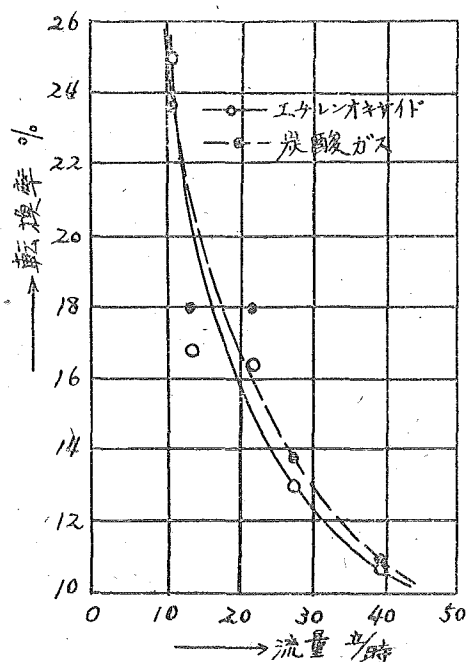
第 10 圖 爐温と轉換率との關係

觸媒番號 W¹
 空間速度 14800



第 11 圖 爐温による觸媒層温度分布の變化

觸媒番號 W¹
 空間速度 14800



第 12 圖 流量と轉換率との關係

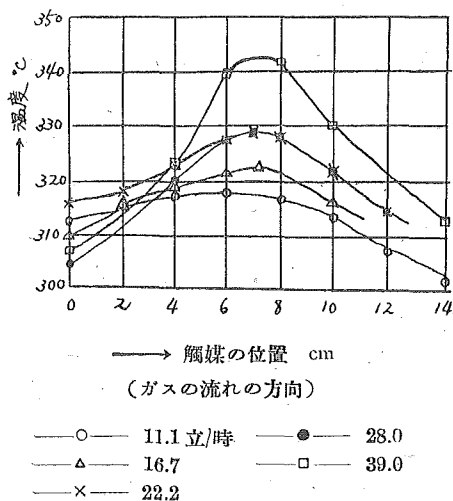
觸媒番號 W¹

爐 溫 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%, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_3$ 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溫度を變化させて行つた實驗結果は第 3 表に示す。



第 13 圖 流量による觸媒層溫度分布の變化

觸媒番號 W¹

爐 溫 320±2°C

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 2.5 cm 觸媒の長さ 30 cm

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 オキシド生成量	轉 換 率
11	立/時 44	% 10	°C 284	°C 330	瓦/時 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	觸媒最高温度	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%, $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1% の水溶液に浸し、乾燥後エチレン氣流中 $120\sim 300^\circ\text{C}$ で還元した。反應管は内徑 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温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) による觸媒性能試験結果

觸 媒 の 量 75 g 反應管内徑 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	觸媒最高温度	一時間當リエチレン オキサイド生成量	轉 換 率
130	立/時 40	% 8	$^\circ\text{C}$ 316	$^\circ\text{C}$ 315	瓦/時 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内徑 2.5 cm 反應管につめて (長さ 20 cm) エチレン氣流中 $120\sim 300^\circ\text{C}$ で還元した。

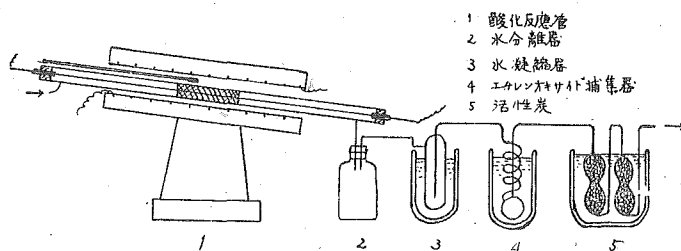
此の觸媒は第 5 表に示す如き成績を示した。

第 5 表 製法 (f) による觸媒性能試験結果

觸媒の量 76.6g 反應管内徑 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 温	觸媒最高温度	一時間當リエチレン オキサイド生成量	轉 換 率
341 (1)	立/時 40	% 8	°C 369	°C 423	瓦/時 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 酸化生成物捕集装置

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で室温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ド及び酸を凝縮する。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装置を使用して、エチレン、水、炭酸ガスを除き Lubutti の方法に従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 $0.5\text{ N-H}_2\text{SO}_4$ 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、室温でしばらく振つた後約 0.1 N-KOH で滴定する。

硫酸の濃度 0.0822 N

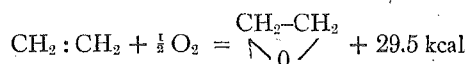
試 料 0.0415 g

室温で 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

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

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験して置いた。又酸類（蟻酸、醋酸等）があるとすれば、アルカリの滴定數を増加する故、エチレンオキシサイドの純度は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シサイド、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。



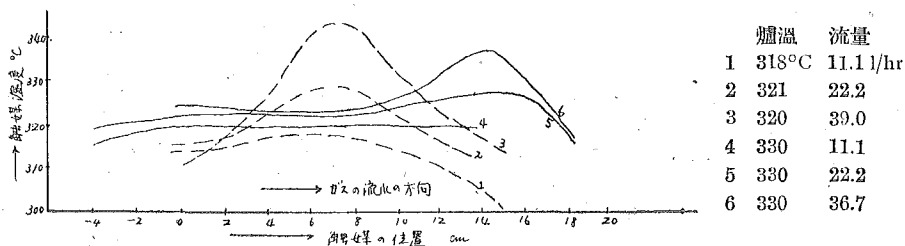
3) 觸媒の被毒と再生賦活法

上に示した如くエチレンオキシ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 W¹ 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温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 オキシサイド生成量	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



第15圖 被毒前後に於ける觸媒温度分布の變化

被毒前 — — — 被毒後 —

毒後には最高温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従ひ、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様の方法で試すに、やはり前回と略々同様の経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。即ち爐温 334°C、觸媒最高温度 377°C で毎時 45 立の原料ガスを通じ、毎時 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 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、觸媒表面は黒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 温	觸 媒:最 高 温 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 20	瓦/時 0.35	立/時	%	%
93 I (1)	274						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、反應管に充填したまゝ 300°C 前後に加熱して室温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興へることが出來た。次に例を示す。

イ) 何等處理を施さない銀線は 300~450°C 位の温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
37	未處理	°C 400	°C 400	立/時 40	% 10	瓦/時 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 (c) によつて調製した後も比較的活性が小であつた。(第 9 表参照)。之を約 250°C に加熱し、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
337 (1)	製造 (c) により調製	°C 313	°C 345	立/時 40	% 10	5600	瓦/時 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	330	〃	〃	〃	1.54	39.2
337 (14)		385	399	〃	4	〃	0.80	51.0

4) 觸媒の壽命

銀線觸媒 W¹ 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 W¹ 觸媒の量 32g
 反應管内徑 1.8cm 觸媒の長さ 14cm
 空間速度 14300 エチレン・空氣混合比 1:9

月	日	爐 温	轉 換 率
		°C	
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、使用時間の増加と共に寧ろ活性を増し 35 日目には爐温 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、それが燃焼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% AgNO₃, 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従つて大となり、又流量 10~40 立/時の範圍では流量が大となるに従つて大となる。

此の溫度分布の山が高くなり過ぎると燃焼反應はエチレンオキシドの生成反應を遙かに凌駕するに至る。従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 W¹ 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来なかつたが、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 127%, 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験の報告に記載する。

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、元の活性に返すことが出来る。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来る。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シドの捕集法

從來試みられた反應ガス中のエチレンオキシドの捕集法は、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シ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。

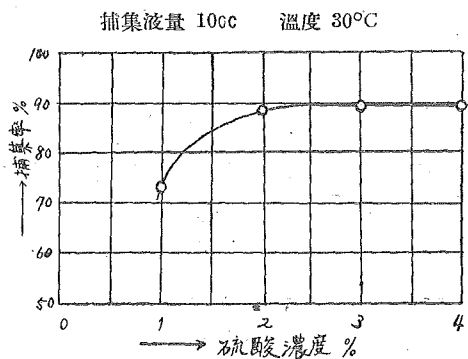
捕集能率の決定は先づ ① から入る反應ガスの一部を採取して、此の中に含有するエチレンオキシドの量を分析し、同様に ⑥ から捕集塔通過後の廢ガス試料を採取して分析し、前の分析値から後の分析値を差引いたものを捕集されたエチレンオキシドとして捕集率を算出した。

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)

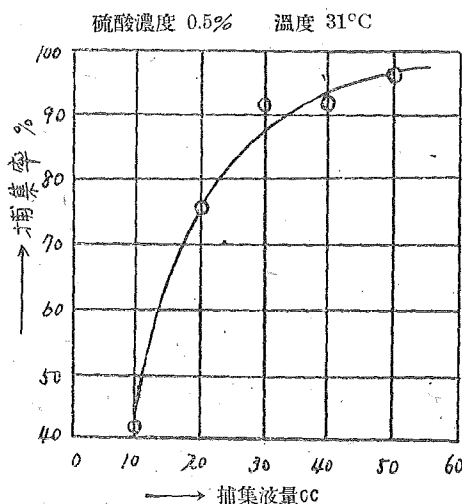
メタノールに種々の割合で硫酸を加へた捕集液の量を 10cc に一定して、捕集率の變化を調べ第

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留し 115~125°C の溜分約 11g 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)

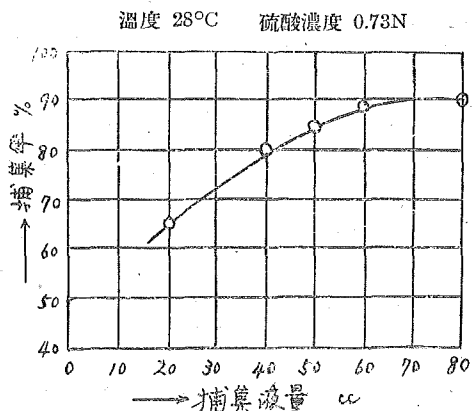
エタノールに硫酸を加へたものを捕集液とし前と同様く實驗した結果メタノールの場合と略々同一の傾向を示す故詳細は省略するが、捕集液量 60cc、硫酸濃度 5% wt, 26°C で捕集率 97% であつた。

3) 水に依る捕集 (エチレングリコールへの誘導)

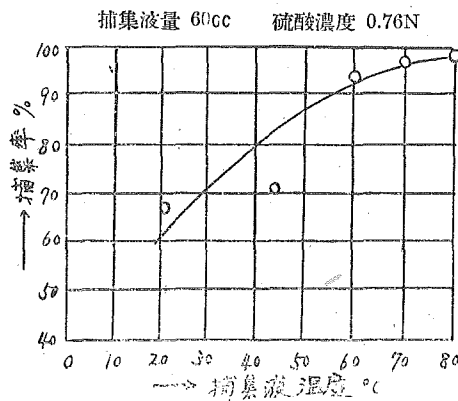
水に硫酸を加へたものを捕集液とし、捕集液温度を一定にし捕集液量を變へ、第 18 圖を得た。硫酸濃度及び捕集液量を一定にし、捕集液温度を變へ第 19 圖に示す結果を得た。

4) 水に依る吸収及び吐出

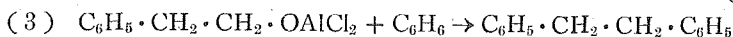
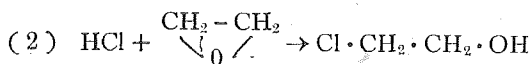
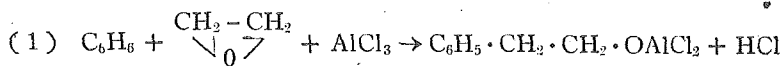
エチレンオキサイドを鹽化アルミニウム觸媒の存在でベンゾールと縮合させて β -フェニルエチルアルコールを製造する場合、反應ガスをそのままベンゾール中へ導入すれば、反應ガス中に含まれる未反應エチレンも亦ベンゾールと反應してエチルベンゾールを生ずる。これをさける爲に反應ガス中のエチレンオキサイドを一旦水に吸収させ然る後、加熱して空気を送りつゝ吐出させれば空氣によつて稀釋したエチレンオキサイドが得られる。この際次の三つの反應が起る可能性があるが



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



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)

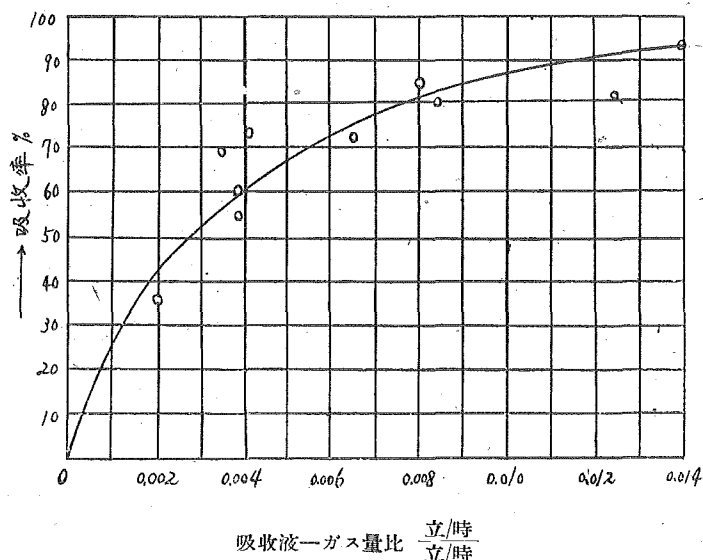
エチレンオキサイドの生成には [II] 2) の ハ) に記載の反應管を吸収及び吐出には [II] 3) の ロ) に記載の塔を使用して吸収及び吐出の能率を調べた。實驗結果を第 11 表及び第 20 圖に示す。

尙中規模試験に於ける吸収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収・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	吸収率	空 氣 流 量	温度	吐出される エチレンオ キサイド	吐出率	吞吐率
1	立/時 120	瓦/時 2.06	立/時 0.455	°C 12	瓦/時 0.78	% 62	立/時	°C	瓦/時	%	%
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 吸収液—ガス量比と吸収率との關係

5) エチレンオキサイドの捕集に関する考察

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単な装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ジ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、やはり同様である。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、之も吸着剤を以て代へることが出来るし、たとへ -20°C の低温を使用するとしても従來の如き活性炭に吸着させて脱着捕集する方法や、深冷液化分離法等よりは遙かに有利であることは明かである。

水と反応させる場合 エチレングリコールが 20% 程度の濃度になつて、デ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様である。

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単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、充填塔を用ひて、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状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来る。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収分離出来るのである。

[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) 内徑 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) に従つて製したもの 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				爐 溫	觸 媒 最 高 溫 度	反應ガス 中の	吸収後の ガス中の	轉 換 率
		流 量	C_2H_4 濃 度	O_2 濃 度	CO_2 濃 度			CH_2-CH_2 V 0	CH_2-CH_2 V 0	
10. 2	12.15	立/時 105	% 12.1	% 16.6	% 0.9	°C 361	°C 377	瓦/時 2.80	瓦/時	% 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。捕集塔は径4.5 cmの硝子管に硝子玉を約40cmの高さに充填し、外側に巻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及びデエチレングリコール35gを得た。

通した原料ガスの総量は約13立方メートルにして此の間、純度93%のエチレンを1気圧で約250立使用した。消費した酸素は1気圧で約500立であつた。捕集したエチレングリコール及びデエチレングリコールの総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490g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) 内径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) =) 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験(内径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 ₂ H ₄ 濃度				
108 (1)	立/時 150	% 10	°C	瓦/時 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

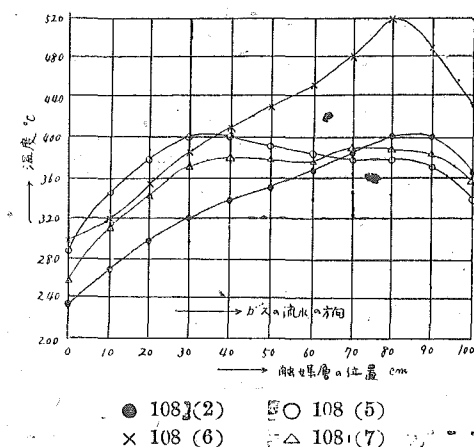
実験番号	原料ガス		觸媒最高温度	一時間当り エチレンオキシド生成量	空間速度	轉換率
	流量	C ₂ H ₄ 濃度				
108 (5)	立/時 150	% 10	°C 400	瓦/時 5.60	5400	% 20.0
108 (6)	〃	〃	510	6.00	〃	21.8
108 (7)	〃	〃	400	6.00	〃	21.8
108 (8)	250	〃	425	8.80	8900	19.2
108 (9)	〃	〃	418	8.60	〃	18.8
108 (10)	300	〃	416	10.60	10700	19.2
108 (11)	〃	〃	450	12.30	〃	22.3
108 (12)	〃	〃	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

觸媒の温度分布を第21圖に示す。この圖で比較すれば108(2)の温度分布は觸媒のガスの入口に近い方は温度が低く出口に近づくに従つて上昇し、84 cm の位置で最高になつて居る。一方108(5)及び108(7)は全體として平らな曲線であり、収量は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対し、108(7)は前よりも後の方が少しく高くなつて居て、前者よりも後の方が収量が良い。

108(6)は108(2)と同じ傾向の温度分布を示し、温度が部分的に高いので収量はより低温の180(7)と變らない。之により平坦な温度分布をなすやうに工夫することが必要なことが分る。

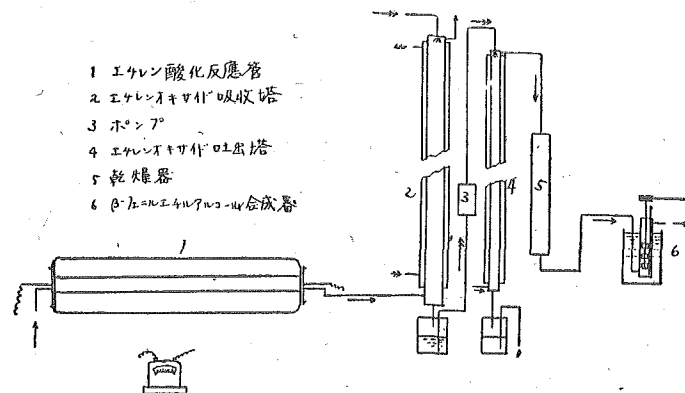
次に此の反應管によつて生成したエチレンオキシドを用ひてベンゾールと反應させてβ-フェニルエチルアルコールを製造した結果に就て記す。



第21圖 銀製反應管に於ける觸媒層の温度分布

先づ反應ガスを第4圖の吸收塔及び吐出塔に依つて、エチレンオキシ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-フェニルエチルアルコール製造装置

第 14 表 ペンソ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	ペン ゾール	AlCl ₃	温 度	β-フェ ニルエ チルア ルコール	收 率
		温 度	流 量	水量	温度	水量	温度	空氣量						
109	時間 1	°C Ca-400	立/時 200	立/時 1.3	°C 11	立/時 1.3	°C 35~75	立/時 75	瓦 6.9	cc 100	瓦 40	°C 6~7	瓦 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

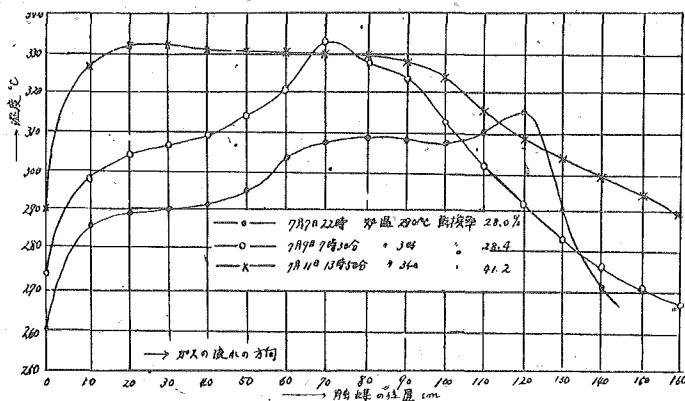
3) 内径 5 cm 長さ 2 m 銀管によるエチレンオキサイド合成

装置は〔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。

運轉中の觸媒の温度分布は第 23 圖の如くであつた。此の場合も前の 1 m 反應管の場合と同様、觸媒の温度分布が最適反應温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経過と共に活性を増大し、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 (内徑 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		爐 温	觸媒最 高温度	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
		流 量	エチレン 濃 度							
1943 7. 6	時/分 18.50	立/時 396	% 5.3	°C 303	°C 325	立/時 320	mg/l 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	31.0			27.4
	11 13.50	450	5.6	340	334	430	45.0			41.2



第 23 圖 銀製反應管 ($\phi=5.0\text{cm}$, $l=2\text{m}$) の觸媒層内温度分布

4) 内徑 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内徑 5 cm, 長さ 2 m の銀管 3 本を並列に一つの加熱爐内に置き, 各反應管内の温度は各々に屬する熱電對に依り測定した。爐温は爐の左部, 中央部及び右部の三箇所
で測定した。

觸 媒

製法 (c) の如く 0.17 mm 銀線層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% $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 時間連続運轉により 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。連続運轉の結果を要約すれば第 17 表の通りである。

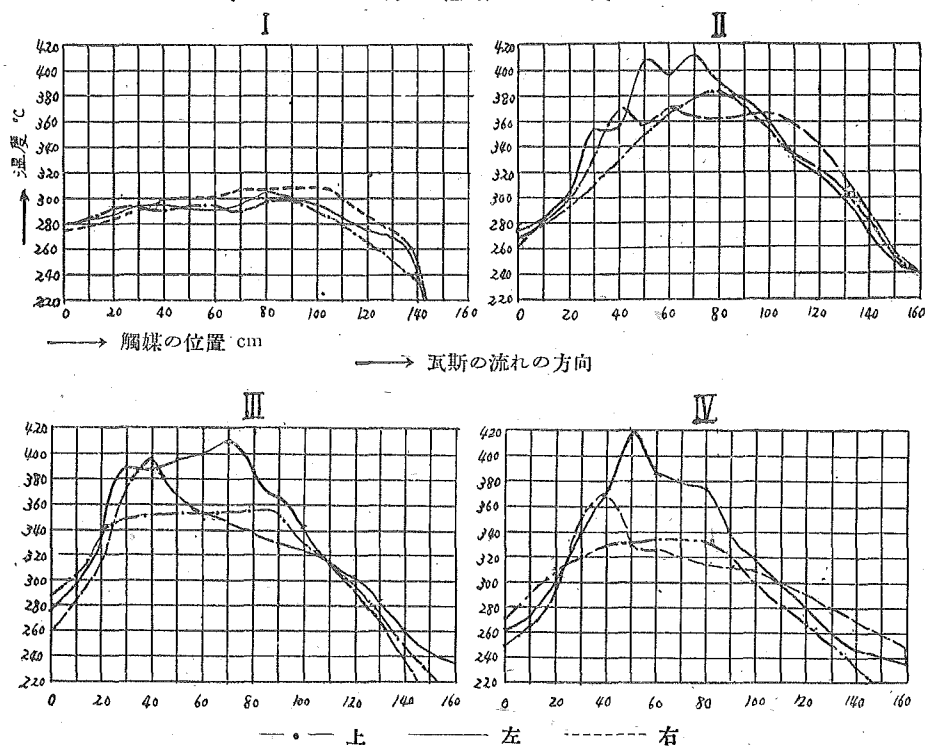
第 16 表 銀製反應管 (内徑 5.0cm, 長さ 2m) 3 本によるエチレン
オキサイド製造實驗結果

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 10. 13	時分 17.00	立/時 1100	% 6.4	°C 312	°C 291	°C 249	°C 372	°C 391	°C 391	mg/l 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	392	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続製造実験結果

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	48 間時	23 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 疋	4.0 疋	4.0 疋	4.0 疋	4.0 疋
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 フェニル エチルアルコール	851 瓦	975 瓦	988 瓦	1000 瓦	1067 瓦
β フェニルエチル アルコール収率	60.4 %	80.5 %	67.0 %	82.3 %	71.7 %

第 24 圖 銀製反應管 3 本の温度分布



	測 定 日 時	爐 温		
		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残りのガス中には、エチレン、酸素、窒素及び炭酸ガスが含まれる。循環式装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、燃焼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来れば消費酸素は空氣により補給する事が出来る。エチレンの吸収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) の裝置により吸収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脱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収率

原料ガス 流 量	吸 收 液 流 量	吸 收 塔 温 度	廢 ガ ス 流 量	廢ガス中の エチレン	吐 出 塔 温 度	吐出される エチレンの量	吸 收 率
立/時 100	立/時 26.7	°C 15	立/時 24.7	% 22.8	°C 60	立/時 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

最終列の吸収率は原料ガス中のエチレンに對して、吸収塔で吸収される純粹なエチレンの比率で、吸収塔の能率である。吸収液は吸収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収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来る。又水に吸収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来る。

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来るから、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産 1 吨程度の規模の中間試験を實施した。

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産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、反應管の工學的検討等は全く出来てゐない。終戦後の事情は直ちに此等の補備的研究に著手出来ないもので、取り敢へず戰爭中の研究記録を残す意味に於て此れを發表することとした。

本研究實施に當つては岡本剛教授に多大の御指導をいただき、又阪大松永六二講師、鐘淵通信工業株式會社木村介次氏、今津續氏、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。又當時の教室員後藤田正夫氏、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、竹内義次氏等の絶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獎勵金によるものなることを附記する。