

## 学 会 発 表 要 旨

(昭和42年度)

42年2月23日, 41年度有機合成化学協会賞受賞記念  
(東京)  
オキシクロリネーション法塩化ビニルモノマー製造  
法の工業化

○井本利一郎, 小坂勇次郎, 高木 利治  
崎山 和孝, 大槻 進, 山崎 晃

東洋曹達工業(株)は, 電解塩素の利用の見地から, EDC  
の熱分解による VCM の製造に着目し, 直接塩素化法に  
よる EDC 製造を自社技術によって行なっていた。

同社は, さらに EDC の熱分解により VCM を製造  
する際の副生 HCl の利用法として, HCl と空気による  
エチレンのオキシクロリネーション法 EDC 製造の自社  
技術を開発し, 本邦最初の工業化に成功し VCM 年産5  
万トン能力工場が41年5月同社富田工場に完成し以後順  
調に稼動している。

東洋曹達法によれば, 従来の EDC 分解法 VCM, ア  
セチレン法 VCM およびこれら2つの組合せによる方法  
よりも, さらに VCM の製造コストを下げる事が可能  
である。

触媒関係の国内特許4, 英特許1, 現在申請中のもの  
国内3, 米1, 独1件による開発触媒は 200~300°C に  
て効率高く, 6ヶ月以上の寿命も確証されており, 装置  
材料は極く一部を除き通常の工業材料を用い, 1回通過  
の転化率は98~99%に達する。加圧下で爆発限界にある  
反応系の危険を避ける巧妙な方法も開発した。

EDC 収率もエチレン基準97%以上を与えているもの  
でオキシクロリネーション法工業化に際しての難点を技  
術的に解決した。VCM の品質も高く徳山積水化学ほか  
2社に供給している。

本技術の完成は国内最初のものであり, 国内外から多  
大の注目と反響を呼んでいる。

42年4月2日 日本化学会 20年会 (東京)  
アルキルアルミニウム-遷移金属化合物触媒系によ  
るエチレンの二量化反応

○山田静夫, 国本則男, 井沢正一

1, アルキルアルミニウム-遷移金属化合物触媒系によ  
ってエチレンを二量化した場合, 遷移金属の種類によ  
って生成ブテンの組成が非常に異なる。AlEt<sub>3</sub>-Ti(OBu)<sub>3</sub>  
(AA) 触媒系ならびに AlEt<sub>3</sub>-BCl<sub>3</sub>-Ni(AA)<sub>2</sub> 触媒系

によるエチレンの二量化反応を行ない, 反応条件による  
二量化活性, ブテン組成の変化ならびに, 遷移金属の種  
類による生成ブテン組成の相違について検討した。

2, (1), AlEt<sub>3</sub>-Ti(OBu)<sub>3</sub>-(AA) 触媒系においては,  
Al/Ti モル比が二量化活性に大きく影響し, Al/Ti=2.5  
のとき活性は極大を示した。また生成ブテン組成は, い  
ずれも1-ブテン99%以上であった。

2, (2), AlEt<sub>3</sub>-BCl<sub>3</sub>-Ni(AA)<sub>2</sub> 触媒系では, Al/B モ  
ル比が, 二量化活性に影響を及ぼし, Al/B=2 のとき  
活性は最大を示した。また生成ブテン組成は, いずれも  
2-ブテンが80%以上であった。

3, 共触媒の種類による生成ブテン組成の相違につい  
て, 一般にエチレン二量化によるブテンの合成に際し  
て, ブテン異性体の熱力学的安定性の差により, 1-ブ  
テンのみを選択的に得ることは困難とされている。

本実験の結果, 共触媒として Ti(OBu)<sub>3</sub>(AA) を用  
いた場合, 生成1-ブテンの異性化が抑制されるため  
に, 高い1-ブテン選択性を示し, 共触媒として Ni  
(AA)<sub>2</sub> を用いた場合, 生成ブテンの異性化のため,  
2-ブテンを主とした混合ブテンが生成するものと考え  
られる。

42年5月12日 第41回西部地区ソーダ工業会懇話会  
(北九州市)

電ソウ入電時における塩水中の水銀濃度について  
——Toso IV型セルによる挙動——

小山芳雄, 矢守勝二, ○井上辰彦

今回ここに発表するものは, 第三水銀電解工場第一期  
工事(設備能力3,000T/M)に関するものである。同  
工場は, 42年3月に完成し, 14日に入電した。

このデータの特徴の一つは, 整備電ソウの入電時のよ  
うに単一ソウに着目したものでなく, Plant 全体につい  
て観察したことである。

原塩水は, 入電の4日前から流し始めたところ, 電解  
ソウから出てくる塩水中の水銀濃度は, 入口の1mg/l  
に対して, 10mg/l であった。この時点ではまだ, 全部  
のソウに塩水を流しているのではなく, 塩水を流すソウ  
が増加することにより若干変動はあるが, 2日後には,  
逐次減少して, 2mg/l 位に落ちついた。

この濃度も入電することにより瞬間的に上昇し, 最高  
値70.7mg/l を記録した。通常の整備ソウを入電した場  
合には, 100mg/l 位の濃度になるのであるが, サンプリ  
ング点に到達する迄の時間が各ソウまちまちであるため  
に, この程度の濃度になったものと考えられる。

また、この異常濃度が、定常になる迄の所要時間は、約30時間であり、入電後24時間で、塩水中に流出した水銀は、約17kgであった。

入電前の水銀溶出は、塩酸洗浄時に塩酸中に溶解したものが、塩水にともなわれて流出してくるのであり、入電時のそれは、電気化学的ショックによるものと考えられる。

42年10月18日 第6回油化学討論会 (名古屋)

鉄カルボニル触媒によるオレフィンと一酸化炭素との反応

○木原啓一、野中悠次、玉林範三、小野 勲

鉄カルボニルのアミン錯体を触媒にしてオレフィン、一酸化炭素と水からアルコールを合成する反応はオレフィンおよび一酸化炭素を利用する方法として興味あるものである。この反応は1953年にはじめて報告され、1964年にプロピレンからブタノールの製造が工業化されているにもかかわらず報告が少なく不明な点が多い。

このような現状にかんがみ、この反応について研究をおこなってきたが本討論会においては溶媒の影響について報告した。

本反応は溶媒にメタノールとエチレングリコールを用いた場合にのみアルコールが生成し、その他の溶媒を用いた場合には生成しないという特異な現象を見出した。その理由を解明するために、反応混合液の赤外吸収スペクトルを測定してメタノール溶媒中では触媒となる鉄カルボニルのアミン錯体が生成するのに対して、他の溶媒中では触媒が生成しないことによるものであることを明らかにした。また、触媒の構造および反応機構についても推論した。

42年11月10日 第42回西部地区ソーダ工業会技術懇話会 (大分)

TOSO-IV 型電解槽の電圧特性について

河村 汪, 山田 満, ○友森恒彦

水銀法食塩電解槽の電圧構成のうち、人為的に最も大きな電圧の低下が可能な部分は黒鉛電極の形状に関係し変化する“泡の抵抗を含む塩素過電圧”を低下させることにつぎ。TOSO-IV 型電解槽用黒鉛電極板の形状は以前 3KA 容量の小型実験槽により数種類の黒鉛形状について陽極電位を測定したデータをもとに考案し設計した“逆テーパース抜き孔”を多く有する“多孔板”型電極を全面採用した。

実験槽におけるデータと TOSO-IV 型電解槽 132KA および 200KA の実操業における測定値を比較検討し、下記項目について解析したので報告した。

①電槽電圧の管理近似式作製

・塩水分解率 15~20% Na-アマルガム 0.1~0.2% における TOSO-IV 型電槽の電圧特性式は約 1% の誤差範囲で次式で表わせる。

$$V_T = 3.745 + 0.0125D_A - 0.0088t + (0.0401 - 0.00027t) d \cdot D_A$$

②多孔板型黒鉛電極の“泡の抵抗を含む塩素過電圧”近似式

電流密度  $D_A = 40 \sim 80 \text{ A/dm}^2$ 、温度  $65 \sim 72^\circ\text{C}$  において  $E_{\pi^+} = 0.578 + 0.0082D_A - 0.008t$

(注) 多孔板型電極採用以前に使用していた“クシ型電極”の塩素過電圧は前記条件で次式で示される。

$$E_{\pi^+} = 0.545 + 0.0125D_A - 0.008t$$

③電圧および電流効率と電極間距離の関係

多孔板型電極...  $d = 0.2 \sim 0.3 \text{ cm}$  で電流効率は 95~97%

(クシ型電極)...  $d = 0.35 \sim 0.4 \text{ cm}$  で電流効率は 92.5~94%

ただし  $t$  = 操作温度 ( $^\circ\text{C}$ )

$D_A$  = 陽極電流密度 ( $\text{A/dm}^2$ )

$d$  = 電極間距離 (cm)

以上電極間距離の severe な調節 ( $d = 0.2 \sim 0.3 \text{ cm}$ ) を行えば高電流密度用黒鉛電極は、多孔板型が電力原単位および電流効率の向上に最も適していることがわかった。

42年12月12日、第17回錯塩化学討論会 (広島大学)  
金属アセチルアセトネートのゲルパーミエーションクロマトグラフィー (第1報)

山本勇麓, 高木利治, 橋本 勉, ○出原道生

1, 溶液中における金属錯体の構造について、特に多核錯体など比較的高分子量の重合体について活発な研究が行なわれている。Sillen らの方法はイオン種間の会合体の組成および生成定数について広汎な知見を得ている。しかし、電荷が中和した分子性の金属キレートの溶液内での重合についてはあまり知られていない。アセチルアセトンなどの分子性キレートの気体状態における構造は電子線回折により 2 量体の存在も確認されている。溶液内でのこれら錯体の状態を検索する目的で検討した結果、著者らは Gel Permeation Chromatography における各種溶媒中のキレートのパターンを得た。

2, 使用した金属アセチルアセトネートは常法により合成, 精製し, 赤外吸収スペクトルなどにより同定した金属錯体は,  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Be}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Th}(\text{acac})_4$ ,  $\text{Zr}(\text{acac})_4$  で, 各錯体について, Benzene, Toluene, Xylene, Chloroform, Carbontetrachloride, Tetrahydrofuran の各溶媒について GPC パターンを得た。

3, Al, Be, Cr, Co の各アセチルアセトネート錯体の GPC パターンは得られるが, その他の錯体は分離過程での分解, あるいは金属アセチルアセトネートの安定度が小さいためパターンを得ることが出来ない。

金属錯体に注目した場合, 芳香族系の溶媒において, 誘電率が増加するに従って elution volume も増加する。これと反対に, 塩素化パラフィン系溶媒では誘電率が増加すると elution volume は減少する。一つの溶媒について各金属アセチルアセトネートの elution volume には, 中心金属イオンの分子量による差は認められず, 分離過程での錯体とゲル, 溶媒との相互作用の差違しか認められない。ただ, 配位子をバルキーなもの, すなわち, アセチルアセトンの一方のメチル基をベンゼン, チオフェンにかえたものについて elution volume は分子量の増加につれて減少する。

---

43年2月20日 American Institute of Chemical Engineers (A. I. Ch. E.) 63回 National Meeting

St. Louis, Missouri (米国)

#### Purification of wet process phosphoric acid

迫村寿男, ○菊地光雄

Purification of wet process phosphoric acid has been studied. This purification process can be broken down into four steps, that is, prepurification, solvent extraction, solvent recovery, and final purification. Especially, more detailed studies were made with selection of solvent, distribution coefficient of several impurities, and effect of  $\text{Fe}^{3+}$  on the  $K_{Ti}$ . N-butanol, iso-amylalcohol, cyclohexanol, cyclohexanon and tributyl phosphate were used as solvent. From results of experimental work, it seemed reasonable to assume that aliphatic alcohols were the best solvents.

Ferric compounds such as  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  had a great effect on distribution coefficient of titanium, and by application of this effect, titanium could be removed effectively.

Many impurities such as sulphate, silicate, fluorine, iron, aluminium, calcium, magnesium, arsenic and heavy metals in original wet acid can be eliminated at small cost by this purification method. Example of the economical data and the quality of product acid are shown.