

酢酸製造プロセスの進歩

Progress of Acetic Acid Manufacturing Technology

紫 垣 明 典*

Akisuke Shigaki

1. はじめに

表1 酢酸の生産能力

(単位 ; 年産t)

酢酸は有機中間体製品の一つとして化学工業の中に重要な位置を占めている。世界の酢酸の年間生産能力は466万t程度と推定され、その内訳は図-1に示す通り米国206万t, 西欧142万t, 日本56万t, 東欧その他62万tであり、各地域の原料事情によって採用プロセスが異なるが、Monsanto法の出現でメタノール法の比率が急速に高まっている。

会 社	工場	生産能力	製 法
ダイセル化学	大 竹	50,000	ナフサ酸化他
協 同 酢 酸	網 干	225,000	メタノールカルボニル化
電 気 化 学	千 葉	(60,000*)	アセトアルデヒド酸化
日本合成化学	水 島	147,600	アセトアルデヒド酸化
徳山石油化学	徳 山	(60,000*)	アセトアルデヒド酸化
昭和アセチル化学	大 分	135,000	アセトアルデヒド酸化
協 和 油 化	四日市	(75,000*)	アセトアルデヒド酸化
合 計		557,600	

わが国の各社別の酢酸の年間生産能力は表1に示す通りであるが、生産量は過去数年間低下しつつあり、昭和57年度で約35万tである。その用途は表2に示す通りであり、近年酢酸ビニル用、グルタミン酸などの発酵原料用および輸出などの需要減が目立っている。国内の総需要が減退しているにもかかわらず、メタノール法による製造量は漸増しつつあり、そのシェアは55%を超えるものと推定される。

*プラントシャットダウン(参考; 化学経済臨時増刊 1983. 8)

表2 酢酸の用途別需要

2. 酢酸の製法の変遷¹⁾

	52年(暦年)	57年度	57年 / 52年
酢酸エステル	23,988 t	28,770 t	120 %
酢酸ビニル	136,238	70,250	52
写真・試薬	4,037	4,240	105
染 色	13,965	8,180	59
食 用	7,745	6,920	89
医 薬	4,969	6,280	126
モノクロル酢酸	13,420	16,950	126
無 水 酢 酸	11,994	13,840	115
酢酸繊維素	59,674	63,050	106
テレフタル酸	59,743	48,340	81
そ の 他	154,540	71,820	46
輸 出	42,007	8,650	21
合 計	532,320	347,310	65

酢酸の最も古い製法としては古来行われている醸造による食酢の製造をあげることができる。

工業的には初期の段階では木材の乾留により得られる木酢液からメタノールなどと併産された。わが国においても1893年にこの方法による酢酸の製造が開始さ

(化学経済臨時増刊 1978. 8, 同1983. 8)

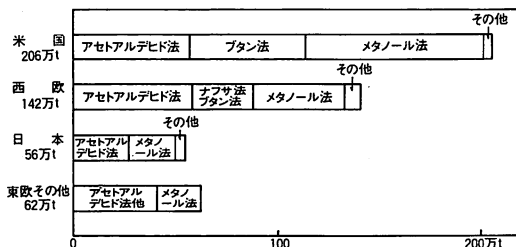


図-1 世界の酢酸年間生産能力(1981年, 推定)

れ1938年まで続いた。

次に工業的な主要な製法となったのはアセトアルデヒドの酸化法である。すなわち1914年ドイツでアセチレンの水和により得られるアセトアルデヒドを酸化する酢酸の合成法が工業化され、わが国でも1928年以降コークスと石灰石から製造されたカーバイドを原料としてアセチレン、アセトアルデヒドを経由する酢酸の

*ダイセル化学工業(株)専務取締役

〒100 東京都千代田区霞が関3-8-1

製造が実施されたが、より経済性の優れたエチレン法の出現により短期間に製法転換が行われた結果、1968年に姿を消した。

1959年に西ドイツのJ. Smidtらによってパラジウム触媒を使用するエチレンの直接酸化によるアセトアルデヒドの製法が開発され、Wacker, Hoechst 両社が工業化に成功すると、アセチレンからエチレンへのアセトアルデヒドの原料転換が急速に進んだ。わが国でも1962年に降ナフサを原料としてエチレン、アセトアルデヒドを経由する酢酸の製造が実施され、石油化学隆盛の時流に乗り、メタノール法の出現まで全盛を極めた。

メタノール法出現以前のわが国の原料別生産高推移を図-2に示す。

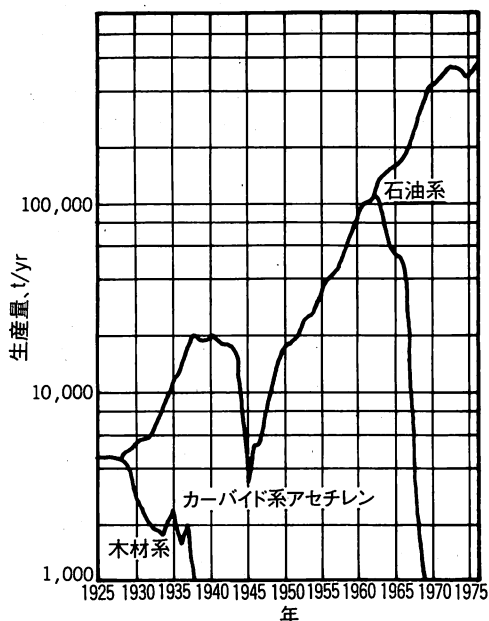


図-2 我が国の原料別酢酸の生産推移²⁾

米国においては安価な *n*-ブタンの入手が容易であったので、これを液相で酸化して酢酸を得るプロセスが開発された。1952年に Celanese 社が工業化して以来最近まで米国における酢酸の製造法の主流であった。飽和炭化水素の酸化による酢酸の製法としては他に Distillers 社(現British Petroleum(BP)社)が開発したナフサの液相酸化プロセスがあり、英国およびわが国(ダイセル化学)などで工業化されている。

メタノールのカルボニル化による酢酸合成もかなり古くから研究されていたが、1941年 W. Reppe⁴⁾らはハロゲン存在下で金属カルボニル(鉄、コバルト、ニ

ッケルなど)触媒を使用することにより反応条件を緩和することに成功した。1960年にBASF社はこのReppeらの研究を基に世界最初のメタノール法酢酸の商業プラントをLudwigshafen(西独)に建設した。BASF社は最初年産1.1万tの規模でスタートさせたが、1968年これを年産4万tに拡張した。触媒はコバルト系、促進剤はヨウ素化合物、反応条件は650 atm、250℃といわれている。

1968年Monsanto社の Paulik⁶⁾がコバルトに代ってロジウムまたはイリジウムを触媒とし、ヨウ素を活性化剤として圧力28kg/cm²(CO分圧14kg/cm²)、温度175℃の温和な条件で酢酸合成の可能なこと、1気圧以下のCO分圧でも触媒活性があること、さらにこの反応はメタノールに対する選択率が99%以上で極めて高いことを発表した。

Monsanto社ではベンチスケール、パイロットスケールの試験を経て1970年にTexas City(米国)に年産13.5万tのプラントを建設して以来好調に商業生産を続けている。Monsanto社の製法はその優れた経済性が評価され、世界各国へ多数のライセンスが行われている。わが国でもダイセル化学工業(協同酢酸)が年産15万tのプラントを建設し1980年に生産を開始し、その後年産22.5万tへの増設を完了して、現在順調に製造を継続している。

木材乾留法からメタノール法に至る酢酸の製法転換の歴史は底流において天然物から石炭、さらに石油を経て脱石油を志向する化学工業の原料転換の大きな流れに沿うものである。いずれの場合もその時点で既存の方法にまさる経済性を有する原料の利用とそれを可能にする革新的技術の出現が製法転換を実現させている。

3. 酢酸の工業的製法^{3, 13-15)}

現在工業的に実施されている酢酸の製造プロセスは大別すると、

- (1) アセトアルデヒド酸化法
- (2) 炭化水素液相酸化法(原料; *n*-ブタンおよびナフサ)
- (3) メタノールカルボニル化法(BASF法およびMonsanto法)

となり、この順序で工業化された。

それぞれのプロセスの技術データを表3に示す。

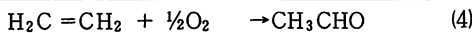
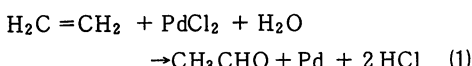
3.1. アセトアルデヒド酸化法⁴⁾

パラジウム触媒を用いてエチレンを酸化するHoechst-

表3 酢酸製造プロセスの技術データ

プロセス	触媒	温度 ℃	圧力 kg/cm ² ・G	炭素収率		回収される 副製品
				原料	%	
エチレン/アセトアルデヒド酸化 { エチレンからアセトアルデヒド アセトアルデヒドから酢酸 n-ブタン液相酸化	パラジウム/銅 塩化物	100 - 130	3 - 10	エチレン	95	なし
	酢酸マンガン	50 - 70	0	アセトアルデヒド	95	なし
	酢酸コバルト	150 - 225	56	n-ブタン	57	アセトアルデヒド, アセトン, メタノール ギ酸, プロピオン酸 アセトン
ナフサ液相酸化	酢酸マンガン	200	53	ナフサ	40	
メタノール・カルボニル化 (BASF法)	ヨウ化コバルト	210 - 250	490 - 700	メタノール CO	87 59	なし
メタノール・カルボニル化 (Monsanto法)	ヨウ化ロジウム	175	28	メタノール CO	99 90	なし

Wacker 法でまずアセトアルデヒドを合成する。反応は中間にパラジウムのエチレン錯体を経るエチレンの酸化反応(1)式と反応で生成した0価のパラジウムを2価に再酸化する再生反応(2), (3)式とからなる。



工業プロセスには酸化・再生を同一反応器で行う1段法と、二つの反応器を用いて別々に行う2段法とがある。1段法では純粋な酸素とエチレンが必要である。以下2段法についてフローシートを図-3に示し、説明する。

エチレンは反応器で触媒液と10kg/cm², 100~110℃の条件で接触し、ほとんど完全に酸化される。常圧にし、アセトアルデヒド-水混合物を留去した後、触媒液は酸化器において10kg/cm², 100℃で空気により再生されて反応器に戻される。粗アルデヒド水溶液は2段の蒸留で酢酸、クロトンアルデヒドおよび含塩素化合物などの副生物を除去され精製される。アセトアルデヒドの選択率は95%に達するが、反応器の材質にチタンなどの耐食材料を必要とする。

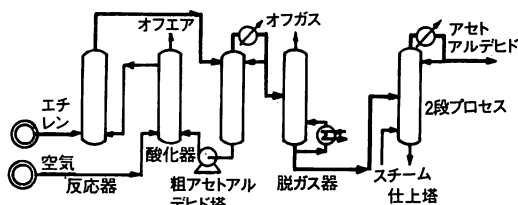


図-3 エチレンからのアセトアルデヒド製造プロセス (Wacker社2段法)³⁾

アセトアルデヒド酸化法のフローシートを図-4に示す。

アセトアルデヒドは酢酸マンガンに触媒として酢酸溶媒中で常圧、50~70℃の条件下で酸素で酸化される。反応は中間に過酢酸を経由するラジカル反応で進行する。反応液を外部熱交換器に循環し反応熱を除去し、細心の温度制御を行うことにより、酢酸がギ酸、炭酸ガス、CO、水に分解することを抑制する。酢酸の選択率は95%以上に達する。

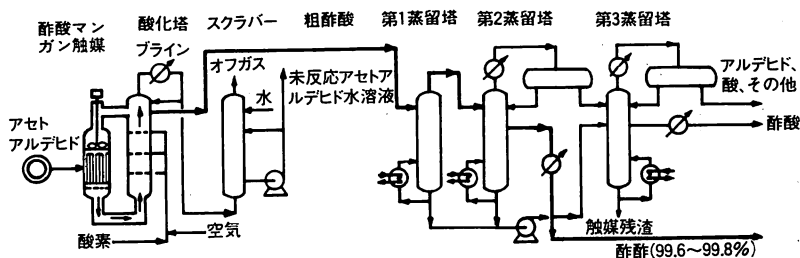
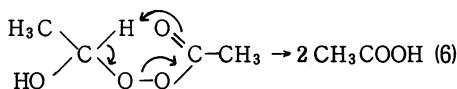
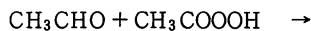
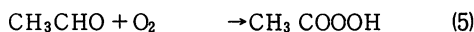


図-4 アセトアルデヒドからの酢酸製造プロセス (Hoechst 社)³⁾

アセトアルデヒド酸化法はエチレンから酢酸を合成する2段階プロセスと考えることができ、わが国では今日でも酢酸の主要な合成法の一つである。この方法はエチレンからの一貫収率も90%以上と比較的高いが、オイルショック以降のナフサ価格の高騰に基づくエチレン価格の上昇は技術的改善による収率向上の余地のないこの方法のコスト競争力を著しく低下させた。

3.2. 炭化水素の液相酸化法

Celanese社のn-ブタン液相酸化法ではn-ブタンは酢酸コバルトを触媒として56kg/cm²、175℃の条件で加圧空気により酸化される。酢酸の選択率は57%でアセトアルデヒド、アセトン、メタノールなどの副生物が得られる。

British Petroleum社のナフサ液相酸化法ではナフサは酢酸マンガンを触媒として53kg/cm²、200℃の条件で加圧空気により酸化される。酢酸の選択率は40%でギ酸、プロピオン酸、アセトンなどの副生物が得られる。

炭化水素の液相酸化法では酢酸の収率は比較的低く、不純物が比較的多い。そのため副生物を回収するための設備投資およびエネルギー消費が増大する。さらに副生物が高価格で市場に受入れられる場合は酢酸のコストは安く評価されるが、そうでない場合は酢酸のコストは高くなる。炭化水素の液相酸化法の経済性は原料のn-ブタンまたはナフサの今後の価格次第であろうが、既存設備がメタノール法と共存しつつも次第にその比率を低下させて行くものと思われる。

3.3. メタノールのカルボニル化法

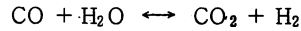
メタノールからの酢酸の製造はつぎの反応が基本である。



初期には三フッ化ホウ素、リン酸などの酸触媒が研

究されたが、過酷な条件が必要で、低選択性と腐食問題のため工業化技術になり得なかった。

BASF法^{5,6)} BASF社は1960年にヨウ化コバルト触媒によるメタノール法酢酸製造プロセスをはじめて工業化した。反応条件は650atm、250℃といわれており、酢酸のメタノール基準選択率は87%、CO基準選択率は59%である。主な副反応は水性ガス転化反応であり、



これにより生成した水素との反応でメタン、アセトアルデヒドが副生する。その他ホモロゲーション反応によりエタノール、プロピオン酸、プロピオンアルデヒド、ブタノール、ブチルアルデヒドなども副生する。腐食の問題はハステロイ（ニッケル-モリブデン合金）の適用で解決した。

BASF法のフローシートを図-5に示す。高压反応器でメタノールとCOをヨウ化コバルトを触媒として反応させ、その反応熱の一部を仕込原料予熱に利用する。次に反応生成物は10atm程度に減圧され、気液分離されて、液体は酸回収系へ送られ気体はスクラバーでメタノールで洗浄されヨウ化メチルが回収される。酸回収系はまず分離塔で常圧で低沸のエステル類が分離され、次に触媒分離塔で触媒が回収されて酢酸水溶液として反応系へリサイクルされる。さらに次の脱水塔では副生低沸分を共沸エントレーナーとして水とギ酸が除去されて、最後に高沸分が分離されて製品酢酸が得られる。

以上のようにBASF社は巧みに工業化に成功しているが、Monsanto法よりも酢酸の選択率が低いこと、ならびに触媒の性能上高压を必要とすること、高価な耐食材料を使用すること、副生物が多く精製系が複雑になることにより設備費がかさむことが問題であ

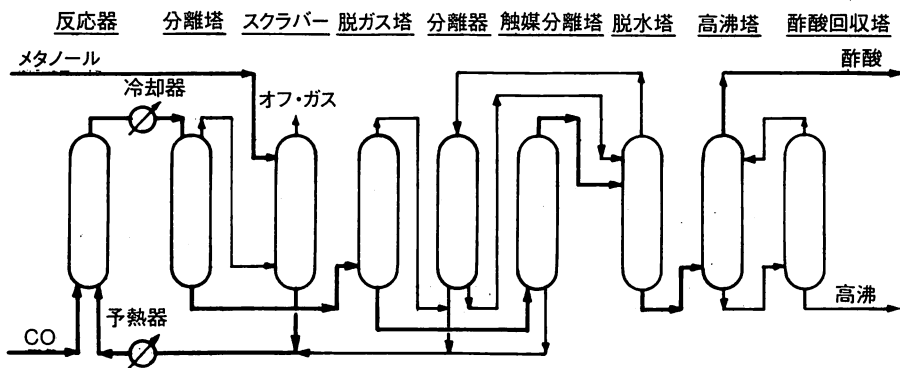


図-5 BASF法酢酸製造プロセス⁵⁾

り、Monsanto 法に比較してこの方法の経済性が弱められていることは否定できない。

Monsanto 法⁸⁻¹¹⁾1970年Monsanto 社はコバルトの代りにロジウムを触媒としてメタノール法酢酸製造プロセスを工業化した。反応条件は28kg/cm², 175℃であり、コバルト触媒の場合と異なり、水素に起因するメタン、アセトアルデヒド、エタノールなどの副生物はほとんどなく、酢酸のメタノール基準選択率は99%と驚異的に高い値であり、CO 基準選択率も90%以上である。

Monsanto 法はコバルト触媒に代ってその最大の特長である高活性、高選択性のロジウム触媒を開発することによりプロセスを技術的に改良し、その経済性を高めたものといえる。ロジウム触媒とコバルト触媒とでは表4に示す通り反応速度を決定する因子が著しく異なる。ロジウム触媒ではCO 分圧に対して0次であるため、低いCO 圧力で高いメタノール変化率を得ることができる。

Monsanto 法の酢酸合成反応ではメタノールとCO が直接反応するのではなく、ロジウム触媒を介してヨウ化メチルのC-I 間にCO が入り、生成したヨウ化アセチルが水と容易に反応して酢酸とヨウ化水素を生成する。消費されたヨウ化メチルはメタノールとヨウ化水素の反応で生成する。このヨウ化メチルのカルボニル化反応にロジウム触媒が関与しており、図-6のように段階的に反応が進むと考えられている。

表4 コバルト触媒とロジウム触媒の比較⁸⁾

反応因子	反応速度への影響	
	コバルト触媒系	ロジウム触媒系
[CH ₃ OH]	1 次	0 次
P _{co}	2 次	0 次
[I-]	1 次	1 次
[Co またはRh]	可変	1 次

Monsanto 法のフローシートを図-7に示す。メタノールとCO は反応器に連続的に仕込まれ、生成した酢酸は反応系から連続的に抜きとられて蒸留精製される。触媒の大部分は反応系にとどまり、反応系からの排ガスは精製系からの排ガスと合流して洗浄され、有機ヨウ素化合物を含む低沸分が回収されて反応系へリサイクルされる。反応系から取り出された粗酢酸はまず低沸塔に送られる。酢酸は低沸塔の側流として抜き取られ、塔頂液および塔底液は反応へリサイクルされる。低沸塔からの含水酢酸は脱水塔へ送られ、脱水塔の塔頂からは水-酢酸混合物が抜き取られ、反応系へリサイクルされる。脱水塔底部からの脱水酢酸は製品塔へ送られ、ここでプロピオン酸-酢酸混合物を含む少量の高沸液が塔底から抜き取られる。製品塔の塔頂液はさらに仕上塔で精製され、高純度の酢酸が仕上塔の側流から気相で取り出される。仕上塔の低沸液および高沸液は前工程にリサイクルされる。

Monsanto 法は高活性、高選択性のロジウム触媒を使用しているため、原料・エネルギー効率が優れており、また反応の低圧化と副生物の減少による精製の簡

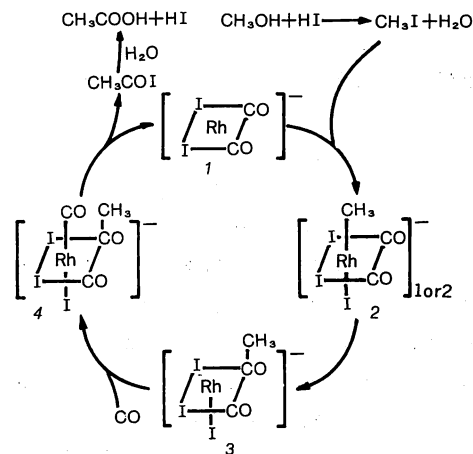


図-6 ロジウム触媒の役割¹¹⁾

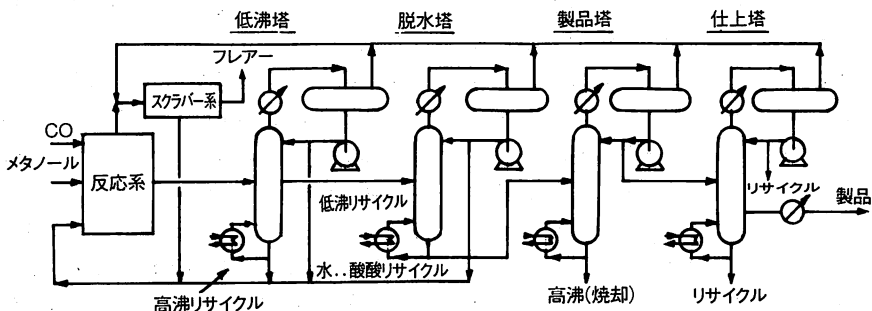


図-7 Monsanto 法酢酸製造プロセス¹⁰⁾

略化により設備費が節減されており、これらの長所がプロセスの経済性を著しく向上させている。最近の新設の酢酸プラントの大半がMonsanto法を採用していることは、その技術的、経済的優位性を遺憾なく示しているものといえる。

Monsanto法はすでに完成されたプロセスであるが、残された課題としてはロジウム資源問題への対応と高価な耐食材料の使用に代る安価な材料の実用化があげられる。前者についてはロジウム触媒に近い条件で比較的活性、選択性の高い非貴族系触媒の検討が活発に行われており¹²⁾、成果が期待される。後者については従来の知見では反応にはハロゲン化メチルの存在が不可欠とされているため、解決は容易でないと思われる。

別にメタノールとCOを出発原料としてギ酸メチルを経由する酢酸の合成法も研究されているが、本質的に2段法であり、Monsanto法が著しく不利になる小スケールの場合を除いては高収率の1段法であるMonsanto法が凌駕するものになるとは考えにくい。

4. 酢酸の直接合成法¹⁵⁾

メタノールを経由することなく、COと水素から直接酢酸を合成できれば、設備的にもエネルギーコスト的にもメタノールカルボニル化より有利なプロセスになる可能性がある。



1974年Union Carbide社(UCC)がシリカゲル上にロジウム金属を担持した触媒を用いて、圧力21~350 kg/cm²、温度250~350℃の気相反応で酢酸、エタノール、アセトアルデヒドなどの含酸素化合物の得られることを見出した。その後ロジウムを主触媒とする多成分系の触媒探索研究が各国で活発に行われているが、現状ではCOの変化率、酢酸の選択率が低く、工業的に利用できるものとはいえない。

直接法の志向するところはC₁化学が目的とする原料の多様化に加えて、これまでの製法転換にも見られる工程短縮をさらに一歩進めることにより、より経済性のあるプロセスを確立することにあると考えられる。

アセチレン法；石炭→コークス→カーバイド→アセチレン→アセトアルデヒド→酢酸

エチレン法；石油→ナフサ→エチレン→アセトアルデヒド→酢酸

メタノール法；炭素源*→合成ガス→メタノール→酢酸

直接法；炭素源*→合成ガス→酢酸

*；天然ガス、重質油、石炭など

直接法の新触媒の具備すべき要件としては、中低圧で高活性(高CO変化率)、高選択性であること、極力精製費の小さい安い原料合成ガスを使用するために被毒されにくいこと、資源面の制約がないことがあげられる。

わが国においてもC₁化学技術の研究開発が工業技術院の大型プロジェクトとして1980年にスタートしたが、酢酸の直接合成法もその中の1テーマとして取り上げられている。技術立国が叫ばれているおりから、将来の酢酸製造技術がわが国で開発されることを期待したい。

5. おわりに

C₁化学による酢酸合成触媒に関する精力的な研究はまず1960年のBASF社によるコバルトを触媒として使用するプロセスの工業化において結実したが、BASF法がメタノールのカルボニル化による酢酸製造のバイオニアとして果した功績は高く評価される。

次いで1970年のMonsanto社によるロジウムを触媒として用いる低圧プロセスの商業プラントの稼働へと発展してきた。このMonsanto社の低圧プロセスはその優れた経済性が実証されるにつれて、世界の酢酸業界の注目を集めることとなった。

Monsanto法は、メタノール合成、オキソ合成にその例が見られるように、新しい触媒の開発により既存のプロセスを低圧化し、効率を向上させるという技術開発における一つの大きな潮流の中で開発されたものである。

メタノール法の実現を可能にした条件としては、特に反応の進みやすいCH₃-O結合のカルボニル化を対象に、工業化に必要な性能を満足する触媒が開発されたこと、酢酸分子中のC:O比が1:1であるため水の副生がなく原料が有効に利用されること、特殊な耐食材料が開発されて利用されたこと、原料メタノールが大量に製造され安価に入手できることなどがあげられる。

Monsanto法の出現により間接法すなわちメタノール法酢酸製造技術は完成の域に達したものといえよう。低廉なメタノールが世界的に供給される情勢になりつつあることもあり、Monsanto法が今後の酢酸製造法の主流になることは世界的趨勢であるといえる。

日進月歩の技術の世界では一つの技術が実用化され、革新的製法として評価される頃には、これを凌駕する

可能性を秘めた次代の技術が着実に成長しているものと考えられる。将来の酢酸製造技術として他の有用な含酸素化合物との併産法も含めて、原料、エネルギー効率の優れた卓越した直接合成法の開発が望まれる。

文 献

- 1) 酢酸工業会; 日本酢酸工業史 (1978)
- 2) 渡辺耕司, 坂本 隆, 若松 猛; 石油誌, 20, 1108 (1977)
- 3) R. P. Lowry, A. Aguilo, Hydrocarbon Process., 53 (11), 103 (1974)
- 4) K. Weissmehl, H. J. Arde, 工業有機化学(東京化学同人)
- 5) H. Hohenschutz, N. von Kutepow, W. Himmele, Hydrocarbon Process., 45 (11), 141 (1966)
- 6) ibid., 52 (11), 92 (1973)
- 7) F. E. Paulic, J. F. Roth, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1968, 1578
- 8) J. F. Roth, J. H. Craddock, A. Hershman, F. E. Paulik, Chemtech, 1971, 600
- 9) Chem. Eng., 78, 64 (Nov 29 1971)
- 10) H. D. Grove, Hydrocarbon Process., 51 (11), 76 (1972)
- 11) DForster, J. Am. Chem. Soc., 98, 846 (1976)
- 12) 藤元 薫, 鹿田 勉; 触媒, 24, 198 (1982)
- 13) 紫垣明典; 石油誌, 20, 388 (1977)
- 14) 岡田俊彦; 日化協月報, (1), 28 (1981)
- 15) 沼 禎昭; 現代化学, (1), 44 (1982)

エネルギー・資源研究会 研究資料 価格表

本研究会では昭和55年5月の創立以来数多くの行事を実施してまいりました。会誌「エネルギー・資源」の他に、好評いただいた講演会、講習会、研究発表会などで使用したテキストや論文集の在庫を下記に示しましたので御購入される方は事務局までハガキで御一報下さい。折り返し送付申し上げます。

- 「省エネルギーの考え方と実際」(55/10/13 刊行) B 5判55ページ
- 「省エネルギーの考え方」横浜国立大学 高橋正雄他 5件……………会員価格 2,000円(送料共)
- 「第2回総会記念講演会 資料」(56/4/24 刊行) B 5判35ページ
- 「新エネルギー開発と産業界の役割について」新エネルギー財団 橋本昭一他 2件…会員価格 2,000円
(")
- 「資源循環と省エネルギー」(56/10/29) B 5判61ページ
- 「資源・エネルギー節約型社会への移行」大阪大学 鈴木胖他 5件……………会員価格 2,000円 (")
- 「新エネルギー開発に関する講習会」(57/2/18) B 5判80ページ
- 「太陽熱利用による次暖房システム」早稲田大学 木村建一他 6件……………会員価格 2,000円 (")
- 「第1回研究発表会講演論文集」(57/4/13) B 5判209ページ
- 37件収録……………会員価格 3,000円 (")
- 「新エネルギー開発の現状と将来」(57/10/21) B 5判55ページ
- 「見通しの出てきた太陽光発電技術」大阪大学 浜川圭弘他 6件……………会員価格 2,000円 (")
- 「省エネルギー技術の現状と将来」(58/2/17) B 5判73ページ
- 「省エネルギー技術展望」京都大学 国友 孟他 7件……………会員価格 2,000円 (")
- 「第2回研究発表会講演論文集」(58/4/25) B 5判 281ページ
- 48件収録……………会員価格 4,000円 (")
- 「第4回総会記念特別講演会講演資料」(58/4/26) B 5判35ページ
- 「エネルギー・電力需給の長期展望とその課題」
- 電力中央研究所 梅津照裕他 1件……………会員価格 2,000円 (")
- 「熱の有効利用技術」(58/10/19) B 5判75ページ
- 「加熱炉における最近の熱利用技術の動向」京都工繊大 若松盈他 6件……………会員価格 2,000円 (")