

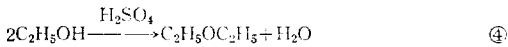
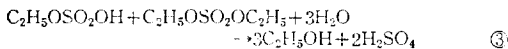
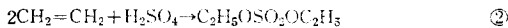
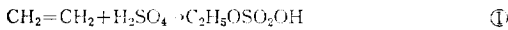
Ethyl Alcohol 의 製造

編輯部

國內의 ethyl alcohol 生産은 現在 그 全量이 醱酵法에 依하고 있으나, 美國의 경우는 1959 年에 벌써 88% 以上이 非醱酵法, 卽 ethylene 으로 부터 合成되고 있다.

Ethylene 을 原料로 한 ethanol 合成法은 1) ethylene 을 黃酸에 吸收하여 加水分解하는 方法, 2) 磷酸 觸媒 下에 直接 水和하는 方法 等이 通用되고 있으며, 美國에서는 1)의 方法으로 約 85%가 生産된다.

1. 黃酸 吸收法



이 方法은 黃酸에의 吸收, 加水分解, 粗製品의 精溜, 廢黃酸 回收의 4 段으로 行한다. 이 方法은, 上記 反應式에서 알 수 있듯이, 設計와 操作 條件을 適當히 調節하면 ethanol 과 ethyl ether 을 同時에, 또 任意의 比로 얻을 수가 있다.

Ethylene 水加에 依한 ethanol 生成 時의 平衡常數는 溫度에 따라서 變化한다. (表 1)

表 1. Ethylene 水加의 平衡常數와 遊離에너지

溫度 °F	ΔF° 實驗	log K	ΔF° 實驗	log K
298.2	-1,200	0.88	-1,705	1.25
351	315	-0.20	-362	0.22
403	1,809	-0.98	1,457	-0.79
600	7,460	-2.72	7,400	-2.72

K=1, 卽 ΔF°=0 일 때의 溫度는 70°C(實驗), 90°C(計算)으로, olefine 의 水加는 60~80°C 가 適當하며, 그 以上이면 逆反應, 卽 生成 alcohol 의 脫水가 일어난다.

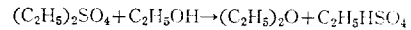
Ethylene 은 다른 olefine 에 比하여 反應性이 弱하여 濃黃酸 特이 90% 以上の 것을 使用하여야 하며, 그렇지 못할 경우는 加壓하거나 吸收塔을 2 基 以上 使用한다. 銀, 또는 水銀 觸媒를 加하는 方法도 提案되어 있다.

Ethylene 은 純度 35~95%의 것을 使用한다. 吸收塔의 크기는 黃酸 및 原料中의 ethylene 濃度和 操作 壓力에 大體로 逆比例한다. 普通 段塔을 使用하며, 吸收 反應은 發熱反應임으로 塔內에 冷却 coil 을 導入하여야 한다. 原料 氣스 中의 不活性物, 飽和炭化水素分은 反應치 않고 塔頂으로 放出된다.

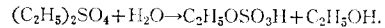
吸收塔으로 부터의 溢流物은 中和塔의 底部에 導入, 加水分解하여, alcohol 과 黃酸을 生成한다. Ether 을 目的으로 할 경

우에는 反應時間을 延長, 生成 alcohol 을 再循環시킨다. 全量을 ether 로 할 경우는 滯留時間 3 時間, 175°C 程度까지 加熱하여야 한다.

反對로 ether 의 生成을 막기 위하여서는 生成 alcohol 을 同時 反應系 外로 排出할 필요가 있다. 式 ②로 生成되는 diethyle 黃酸[(C₂H₅)₂SO₄]이 生成 ethanol 과 反應하여 ether 을 生成하며, 이는 H₂SO₄: ethylene=3:1 mol 比일 때 가장 쉽다.



加水分解 生成物은 stripper 에서 水蒸氣로 ether, alcohol, 물을 追出하고 廢稀黃酸은 濃縮工程으로 보낸다. 加水 分解時 ether 와 ethanol 이 共存할 때 加熱하여 ethanol 을 回收할 경우, 濃黃酸에 依한 脫水가 일어날 수가 있음으로, 그 濃度를 35% 程度까지 물로 稀釋한 후, 加水分解하여야 한다.



加水分解 塔頂物은 苛性소다로 中和後 heat column 에서 分溜한다

塔底物 ether 는 물과 KMnO₄ 溶液으로 洗淨하고 蒸溜하여 製品 ether 을 얻고, 粗 alcohol 은 精製하여 製品을 얻는다. Alcohol 은 95%, ethyl ether 은 99% 까지의 純品을 얻을 수 있으며, 全工程의 alcohol 收率은 90% 程度이다.

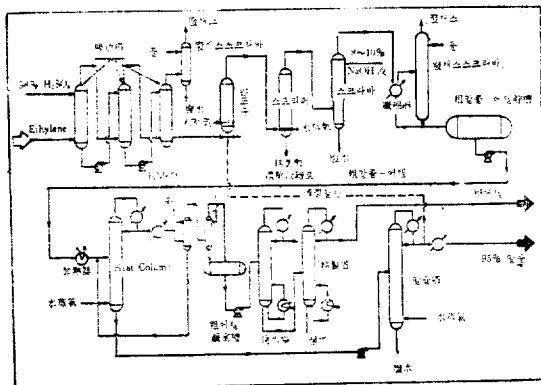
한편 稀黃酸은 常壓 下에서 70%, 2.5 in Hg 減壓에서는 89%, 0.4 in Hg 에서는 90% 까지 濃縮, 再使用할 수 있다.

黃酸吸收法의 工程圖는 그림 1 에 表示하였으며, 黃酸에의 ethylene 吸收 實驗 例를 表 2 에 나타낸다.

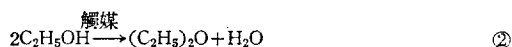
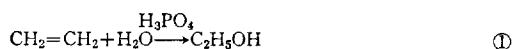
表 2. 黃酸에의 ethylene 吸收

實驗番號	1.	2.	3.
壓力(lb./in ²)	500	500	500
溫度 °C 頂部	82	89	82
“ 底部	87	75	95
黃酸 濃度	97.7	97.7	97.7
送入量(gal./hr)	7.4	8.9	6.5
循環量(gal./hr)	12	14	12
C ₂ H ₄ /H ₂ SO ₄ mol 比	1.47	1.46	1.66
反應比(C ₂ H ₄ /H ₂ SO ₄ mol 比)	1.38	1.35	1.50
ethylene 吸收率 %	94.9	95.9	92.8
反應生成物			
ethylene(ether 로)	87.6	89.6	85.3
“ (ether 로)	5.5	2.8	8.8
“ (炭素物質로)	1.7	1.3	2.4
“ (未詳物質로)	5.2	6.8	3.5
alcohol 收量 (mol/mol H ₂ SO ₄)	1.15	1.21	1.28
alcohol+ether 收量 (mol/mol H ₂ SO ₄)	1.285	1.247	1.412

그림 1. 黃酸 吸收法에 依인 Ethyl Alcohol 및 Ethyl Ether 製造工程



2. 直接水和法(Shell 法)



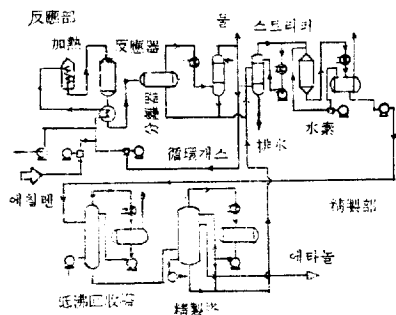
1948 年以後, 美國의 Shell 社에서 工業化되고 英國, 獨逸 등에서 널리 使用되고 있는 方法으로, ethylene 을 觸媒 存在下에서 水蒸氣로 直接 加水分解한다.

Ethylene 과 물을 mol 比 1:0.6 程度로 混合하여, 70 kg/cm₂ 加壓下, 300°C 程度에서 反應시킨다. 이 方法은 한 工程當의 ethylene 反應率이 4.2%를 넘지 못함으로 未反應 ethylene 을 循環使用하여 繼續 反應시켜야 한다. 導入 ethylene 原料 濃度는 97%의 것을 使用하나, 再循環分과 混合으로 85% 程度의 것을 使用하는 셈이 된다.

觸媒는 珪燥土에 磷酸(85~90%)을 浸透시킨 것을 使用한다.

黃酸 吸收法에서와 마찬가지로, 副生의 ether 을 調節하는 問題는 相當한 注意를 要하는 것이다.

그림 2. 直接 水和法에 依인 Ethyl Alcohol 製造工程



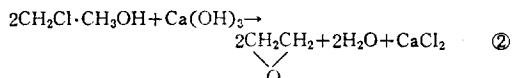
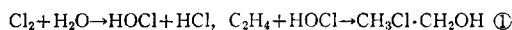
Ethylene Oxide Ethylene Glycol

1. Ethylene Oxide

Ethylene oxide 의 製法에는 chlorohydrin 法과 直接 酸化法의 二種이 있으며, 後者は 다시 ① Scientific Design 法과 Stone & Webster 法, ② Shell 法, ③ Atlantic Refining 法 등으로 區分된다.

1-1. Chlorohydrin 法

이 反應은 다음 二段階로 進行된다.



第1反應에서 chlorohydrin 이 生成되고, 第2反應에서 alkali 로 加水 分解, ethylene oxide 를 얻는다.

Ethylene 과 HOCl 과의 反應速度는 遊離鹽素에 對한 것보다 빠르므로 二鹽化 ethylene 의 副生을 抑制하고 chlorohydrin 을 좋은 收率로 얻을 수 있으나, β, β' dichloroethyl ether 도 副生되므로, 이들을 막기 위하여 ethylene 을 과잉으로 使用, Cl₂ 개스와 함께 水中에 吸入하여 反應시킨다. 反應液 中の chlorohydrin 의 濃度를 6~8% 以下로 維持하며, 또 生成 ethylene oxide 는 速히 反應系 外로 除去하여야 한다.

塔頂에서 나오는 Cl₂ 와 HCl 은 alkali 洗滌으로 除去, 그 一部를 循環 使用하여 不活性 氣스의 塔內 蓄積을 防止한다.

Chlorohydrin 塔은 一般的으로 耐酸 tile 과 고무로 內張한 鋼鐵製를 使用, 塔內에 Raschig Ring 을 充填하여 接觸을 補助한다. 發熱反應임으로, 通節히 調節하여 50°C 程度로 維持한다.

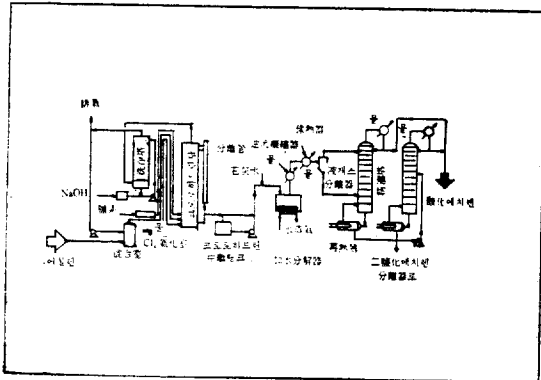
加水分解 反應은 逆流 condenser 를 附設한 容器에서 行한다. 入口 溫度가 높으면 chlorohydrin 이 反應前에 揮發함으로 入口 溫度 96°C, 出口 溫度 102°C 程度로 保存한다. 壓力은 60~80mmHg. 生成개스는 물 70%, ethylene oxide 26%, ethylene dichloride 3%, 其他이며, 石灰를 微量 含有한 液體는 Dorr thickener 를 通한다. 개스는 precooler 를 거쳐 蒸溜, 塔頂에서 99%의 ethylene oxide 를 얻는다. 이 때, reboiler 의 溫度는 55°C, 塔頂溫度 11°C, 還源하는 1:1 程度로 保存한다. 第2 蒸溜로 第1 蒸溜의 塔底液을 處理, 이 때 生成物을 다시 精溜한다.

96~99%이 純品을 얻으며, 收率은 對 ethylene 80%, 對 chlorohydrin 95% 이다.

1-2. 直接酸化法

最近에는 品質問題, 價格問題로 直接 酸化法에 置重하는 傾

그림 1. Chlorohydrine 法



向이 있다.

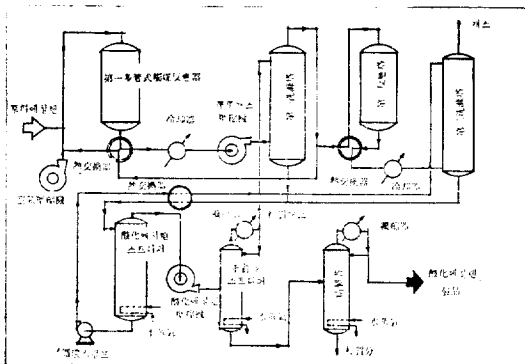
여기서는 直接 酸化法 中 空氣를 使用하는 Scientific Design 法 및 Stone & Webster 法만을 略述키로 한다.

1-2-1. Scientific Design 法

壓縮空氣 및 ethylene 氣는 循環, 混合하여 多管式 反應器에 導入한다. 反應器 外側에 熱媒를 循環하여 反應熱을 調節하고 過잉의 發生熱은 水蒸氣의 形式로 回收한다. 生成氣는 吸收塔에서 水洗하여 酸化 ethylene 을 分離, 未反應 氣는 熱交換器를 거쳐 循環使用하고, 그 一部는 不活性 氣의 蓄藏을 닦기 爲하여 第 2의 反應, 吸收 行程에 導入한다. 含 ethylene oxide 水溶液은 물로 放出 分離, 精製한다.

觸媒는 銀化合物로 壽命, 耐久力이 길다. 反應 氣中의 空氣: ethylene 比는 7~8:1, 酸素 및 ethylene 濃度を 낮추어 爆發을 防止한다. Ethylene 濃度は 約 3~5%, 反應溫度는 230~315°C, 壓力은 8.4~21 atm 程度. 高純度の 製品을 얻을 수 있으며, 收率은 거의 100%이다.

그림 2. Scientific Design 法



1-1-2. Stone & Webster 法

銀觸媒를 使用, ethylene oxide 和 同時에 ethylene glycol을 얻을 수가 있다.

空氣는 觸媒毒物을 除去, 苛性소다 洗淨하여 作業壓力까지 壓縮, 豫熱後, ethylene과 混合하여 260°C 程度에서 反應시킨다. 反應氣는 冷却, 물로서 吸收하여, 稀薄水溶液을 回收, stripping 하여 壓縮, 分溜한다.

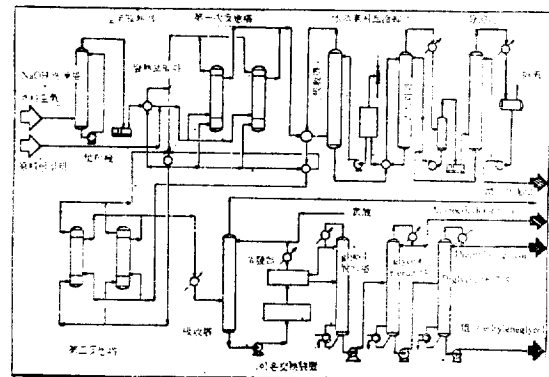
第 2 反應塔에서는 一次 反應의 未 反應物을 275°C 程度에서 作業한다. 反應氣는 直接觸水和裝置에서 ethylene oxide를

黃酸에 依하여 稀薄 ethylene glycol 水溶液으로 하여, ion 交換裝置를 通하여 觸媒와 黃酸을 除去, 多重 効用 蒸發罐에서 濃縮한다. 이어서 脫水塔을 거쳐 蒸發罐에서 mono, di, 高級 glycol을 각각 分離 回收한다.

反應溫度의 엄밀한 調節과 反應塔의 設計에 있어서, piston flow 和 擴散의 律速過程에 適當한 餘裕를 둘 필요가 있다.

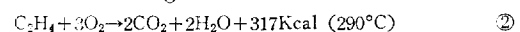
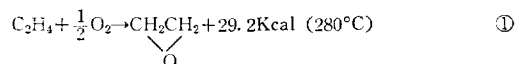
Ethylene 의 ethylene oxide 로의 全行程當 變換率은 63%, ethylene 의 全 反應率은 95%, glycol 은 希望 程度에 따라 任意 調節할 수가 있다.

그림 3. S & W 法



1-1-3. 綜合的 檢討

Ethylene 酸化의 發熱量은 反應式에 따라서 顯著한 差가 있다.



274°C 에서 (2): (1)의 進行程度는 0.95:1, 234°C 에서는 0.60:1 이다. 따라서 ethylene 收率은 底溫活性 觸媒發見, 原料 氣의 比에 크게 左右된다.

觸媒: 1920 年 Lefort 의 發見 以來 銀觸媒를 擔體에 附着 使用하는 것에 根本的인 改良은 없다.

1.G 社는 AgNO_3 溶液에 NaOH 溶液을 加하여 酸化銀을 沈澱시키는 方法을 採用, coke 狀의 酸化銀을 洗淨, paste 狀으로 하여 精製輕石에 塗布한 후, 含水素 窒素氣中, 150~200°C 에서 還元하여 使用한다. 銀含量은 350g/l. 壽命은 約 1年.

Wan 社는 이를 改良, 酸化銀을 過酸化水素를 加, 生成 沈澱을 洗淨, alumina (또는 過酸化 바리움)과 混和한 후, 含 ethylene 窒素 中에서 250~270°C 로 處理한다.

Cambron 觸媒는 有機銀鹽, 例컨대 舊酸銀을 熱分解, alumina를 擔體로 使用한다. 銀含量은 30%.

助觸媒로 酸化칼슘, 酸化錫이 有効하며, Cambron 改良觸媒는 舊酸銀, 舊酸 칼슘을 熱分解, 이에 酸化第一錫을 加하여 使用한다.

Distillers 觸媒는 carborandum 에 炭酸銀을 混和, 아라비아 고무를 加하여 粉碎, 이를 奉狀 alumina 에 附差, 二次에 걸쳐 加溫處理하여 調製한다.

反應抑制劑: CO_2 의 副生을 防止키 爲하여 2鹽化 ethylene 을 少量(0.0001% 程度) 加한다. National Council of Canada

法에서는 Paraffine 에 二鹽化 ethylene 을 混合 導入한다.

原料純度: Propane, acetylene 은 觸媒毒, 爆發의 原因이 된다. 주로 acetone, acetonyl-acetone, diethyl formamide 等으로 洗淨 使用하나, 40~60% 程度의 稀薄 ethylene 도 工業적으로 使用한다.

原料比: Ethylene: 空氣比는 1:7~8. 폭발 限度는 3.4% 임으로, 適當한 操作을 하여 이 濃度を 維持하여야 한다.

溫度와 接觸時間: 大體로 260°C, 1.3~4 sec 程度. 300°C 以上에서는 觸媒의 半融現狀이 나타난다. 酸素를 空氣 代身 使用時는 230~240°C 가 適當하다.

原料中の 水分: 1~2%의 水分은 反應을 安定시키고 溫度的 上昇을 防止하나, 그 以上이면 生成 酸化 ethylene 의 加水分解가 일어 난다.

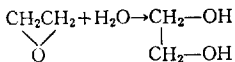
固定床式과 流動方式: Ethylene 酸化는 發熱反應이어서 觸媒의 部分酸化를 防止키 위하여, Atlantic Refining Co. 에서 考察한 것이 流動方式이나, 現在 大部分이 固定床式이다. 兩方法을 比較하면, 流動方式은 ① 原料개스의 逆混合이 容易하나, 同時에 生成 酸化 ethylene 이 逆行, 再酸化하여 收率이 減少하며, ② 觸媒의 마멸이 顯著하고, ③ 觸媒 粒子的 크기와 流速과의 關係 調節이 힘들며, ④ 裝置費가 高價이어서 오히려 固定床式보다 못하다.

끝으로 chlorohydrin 法가 直接酸化法을 比較하면 別表와 같다(酸素 價格 62.50 \$/ton, 1800 萬 lb/年 容量일 때).

Ethylene 價格	3.1	6.3	9.4
收率 %			
收率 %			
(直接酸化法)			
50	1.05	0.83	0.6
55	1.12	0.96	0.80
60	1.17	1.07	0.96
65	1.22	1.16	1.10
70	1.25	1.23	1.27

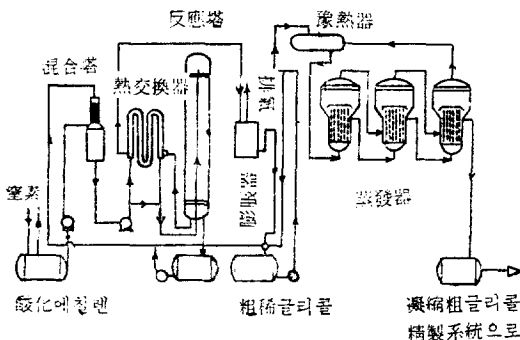
2. Ethylene Glycol

Ethylene oxide 의 가장 큰 用途는 ethylene glycol 이다.



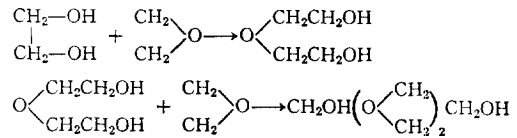
反應은 간단한 水和反應으로, 一般的으로 觸媒(黃酸 等)를 使用하여 行한다. 酸化 ethylene 을 물과 1:6~7 比로 混合한 水溶液을 熱交換器를 거쳐 反應器에 送入, 20 atm, 180~200°C

그림 4. Ethylene Glycol 製造



에서 水和 反應을 行한다. 反應 生成物은 濃縮, 精溜하여 製品을 얻는다.

이때 副反應은 酸化 ethylene 과 물의 混合比에 따라서 다르다.



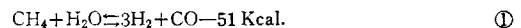
合成 Methanol 의 製造

Methanol 의 合成法은 ① 水素와 酸化炭素를 原料로 하는 方法과 ② methane 의 直接 酸化에 依한 方法이 通用되고 있다.

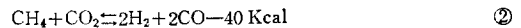
1. CO-H₂ 法

이 方法의 原料(CO, H₂)는 cokes, 石炭, 木炭 等の 水性개스 反應, 또는 天然개스, ethane, 液相石油개스 및 其他 輕質炭化水素의 分解에 依하여 얻을 수 있다.

天然개스로 부터 原料를 얻을 경우, 水蒸氣와 다음과 같이 反應한다.



Methanol 의 原料 개스로서의 水素: 一酸化炭素의 물 比는 理論적으로 2.0 이나, 實際로는 2.5 程度를 使用한다. 따라서,



①과 ②의 反應을 2:1 程度로 行하여 H₂:CO=2:1 의 希望比를 얻을 수 있다.



이 때 炭酸 개스는 methane reform 의 燃焼 개스로 부터 mono ethanolamine 溶液으로 回收한 것을 使用한다.

Texaco 法에서는, 98%의 酸素(空氣로 부터)를 30 atm 程度 壓縮, 한편 天然 개스도 壓縮 豫熱하여 Texaco 發生爐에서 反應시켜서 原料 개스를 얻는다. 이 原理는 Casale and Foster-Wheeler 法 등에서 採用하고 있다.

改質 混合 개스는 冷却하여, 必要 時에는 mono ethanol amine 으로 炭酸 개스를 除去, 精溜하여, 第一壓縮機, 循環壓縮機로 壓縮한다. Chemical Solvent Corp. 에서는 高壓 原料 개스를 oiltrap 를 通過시켜 油分을 除去하고, 主流은 converter 塔頂에, 少量의 側流中 一流는 冷却用으로 塔底에, 다른 一流는 反應塔 塔頂의 冷却線에 導入한다. Uhde 法에서도 冷原料 개스를 豫熱하여 使用한다.

이러한 原料 개스는 高壓, 高溫에서 觸媒를 使用, 合成한다.



$$\log K_{eq} = (3921/T) - 7.9171 \log T + 0.002499T - 2.953 \times 10^{-7} T^2 + 10.20.$$

이 式으로 methanol 合成 反應의 平衡定數를 計算하면 다음과 같다.

溫度°C	0	100	200	300
Keq.	6.773×10^5	1.291×10^1	1.909×10^{-2}	2.42×10^{-4}
	400	500		
	1.079×10^{-3}	1.015×10^{-6}		

溫度 339°C ($K_{eq} = 4.46 \times 10^{-5}$)에서의 $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ 合成 反應이 對한 壓力의 影響을 보면,

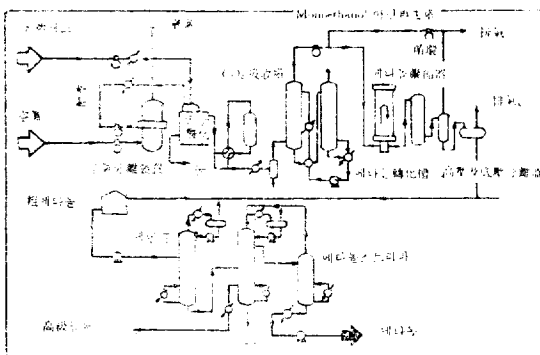
壓力 atm	25	50	100	200	300	1000
$CO \rightarrow CH_3OH$	1.35	5.6	21.6	51.8	69.4	90.5

變化率(1回通過)

따라서, 一般의 250~300 atm 程度의 壓縮 原料 氣 (CO 25~30%, $H_2/CO = 2.1 \sim 2.3$)를 循環 氣(CO 10~15%)와 混合, 入爐 氣를 만들어 豫熱, 觸媒層에 15000~30000 程度의 空間 速度로 反應爐에 導入한다. 反應 氣는 冷却, 凝縮시켜 高壓分離器에서 粗 methanol을 分離하고, 減壓時 放出되는 未反應 氣($CO + H_2$)는 原料 氣와 混合하여 循環 使用한다. 이때, 循環 氣 中의 一部를 放出하여 反應壓를 維持한다. 85~90%의 粗 生成 methanol은 高壓分離器에서 分溜, 또는 抽出蒸溜에 依하여 高級 alcohol, ether 類, ketone 類, aldehyde 類의 不純物을 除去하고, 精溜하여 製品을 얻는다. 純度 99.85% 까지의 methanol을 얻을 수 있다.

Methanol 製造 工程의 一例을 그림 1에 圖示한다.

그림 1. Foster-Wheeler Corp. Methanol 製造 工程圖



反應에 使用하는 觸媒는 酸化亞鉛, 酸化크롬 二元系, 酸化亞鉛, 酸化크롬-酸化銅 三元系가 一般의 으로 使用된다. 三元系는 二元系에 比하여 活性는 强하나, 耐熱性, 耐毒性, 選擇性이 弱하여 工業의 으로는 二元系가 多數 使用된다. 1.G 社는 Cr/Zn 의 mol比 1/2, Montecatini 社는 Cr_2O_3 11 wt% 含有分을 使用한다. 이들 觸媒는 酸化亞鉛과 無水 Cr 酸을 捏和, 混合 調劑하여 成型 後, 合成爐 外 또는 爐內에서 還元하여 使用한다.

2) 直接酸化法

炭化수素源으로서 工業的으로 methane을 主로 利用하나, propane, butane 等을 使用하여 formaldehyde와 methanol을 製造하는 方法도 있다.

Methanol 酸化에 依한 反應 生成物과 發熱量을 比較하면,

다음 과 같다.

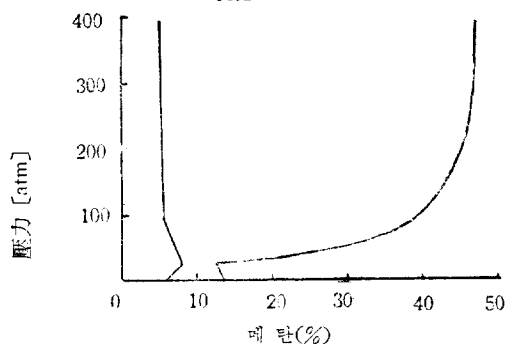
$CH_4 \rightarrow HCHO(g) + H_2O(g)$	-67.608 (1)
$CH_3OH(g)$	-30.21 (2)
$CO + 2H_2$	-8.53 (3)
$C + 2H_2O(g)$	-97.706 (4)
$CO_2 + 2H_2O(g)$	-191.756 (5)

但 $\Delta H = -Q$ (kg · cal/mole)

$CO-H_2$ 法에서는 前述한바와 같이 Ni 觸媒 下에서, 또 高壓에서는 無觸媒로 (3)式의 反應을 促進하여 methanol 製造의 原料 氣를 얻는다.

(1), (2)의 反應을 圓滑化하기 爲하여서는 加壓 酸化하여야 하나, methane 20%, 空氣 80% 일 때 25 atm에서 폭발이 일어남으로, 高壓에서 폭발을 防止하기 爲하여서는 methane의 濃度を 相當히 높여야 한다.

그림 2. 壓力에 의한 Methane-空氣 混合物的 爆發 限界 變化



Newitt 等은 150 atm 下에서 methane의 酸化를 行하였다. $83CH_4/11O_2$ 의 混合物을 100 atm에서 339°C까지 加熱, autoclave에 導入하여, 처음 약 14分間 感應時間이 있고 後 22分에 大部分의 酸素가 消費되었다.

感應時間의 末期에서는 methanol과 formaline이 微量 存在하였으나, 차차 濃도가 增加하였다. 反應이 2/3 進行되었을 때 formaldehyde의 濃도는 最大이었다.

溫度에 따른 methanol과 formaldehyde의 生成量은 다음 表와 같이 變化한다.

反應溫度 °C	反應生成物(對 methane %)		가스 生成物 中의 CO/CO_2
	CH_3OH	$HCHO$	
336	10.1	0.30	0.05
339	14.1	0.36	0.01
341	22.3	0.75	1.5
343	20.0	0.93	1.0
352	9.8	0.95	3.9
755	3.8	微量	4.2

即 341~343°C에서 methanol 收量은 最大이다. 一般的으로 壓力 上昇에 따라서 methanol 生成量은 增加하는 데, 이는 methanol이 加壓 下에서도 安定함을 나타내는 것이다. 壓力의 影響은 다음 表와 같다.

初壓 atm	反應溫度 °C	反應生成物(對 methane) (%)		gas 生成物中 의 CO/CO ₂
		CH ₃ OH	HCHO	
10	400	1.1	0	0.06
25	385	4.8	0.66	0.15
40	372	6.1	1.20	0.05
48	373	13.7	0.80	0.35
106.4	341	22.3	0.75	—
149	341	19.0	0.60	0.08

CH₄=90, O₂=3, N₂=7의 混合物을 430°C, 50 atm 일 때, 流速法에서의 加熱 時間과 氣스 流速의 影響을 보면 다음과 같다.

反應溫度 °C	加熱時間 Sec	反應生成物(對 methane %)	
		CH ₃ OH	HCHO
435	5	51	4.1
"	7	49	3.2
425	10	43	3.2
428	20	12	2.2

參考로 propane, butane 酸化時의 平均 生成物 組成을 실는다.

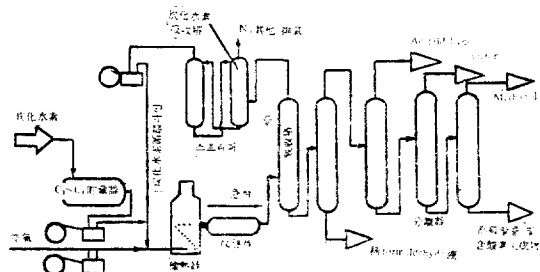
Propane 酸化: 136 atm, 300~350°C, O₂=0.05~0.15mol%.

Acetaldehyde	6.0%
Methanol	22.0
Ethanol (95%)	37.2
Propanol (78%)	7.0
Formic Acid	1.5
Water	26.5

Butane 의 酸化:

生 成 物	對 butane 收量 %	
	A	B
Acetaldehyde	19.0	23.0
Acetone	7.0	10.0
Methanol	19.0	3.0
Propanol	1.0	3.0
Buthanol	0.5	3.0
Organic Acids	11.4	7.0
Formaldehyde	15.2	15.0
	73.7	64.0

그림 3. 炭化水素 酸化에 依한 Aldehyde 및 Alcohol 의 製造



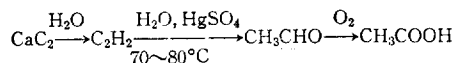
A는, butane : air : steam=1:5:34, 20~30 atm, 398.8°C,
B는 butane:air:steam=1:5:18.5, 3.5~20 atm, 176°C의 경우이다.

醋酸 및 無水醋酸의 製法

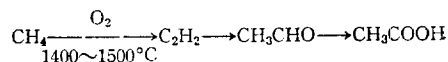
1. 醋 酸

醋酸 製造의 諸 方法을 列擧하면 다음과 같다.

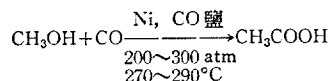
1. Carbide 法



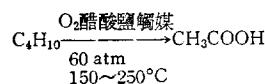
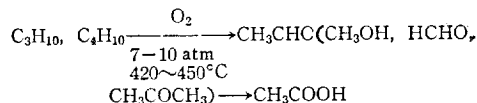
2. 天然 氣스 分解酸化法



3. Methanol 과 CO를 原料로 하는 Reppe 法

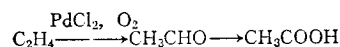


4. Propane, Butane 類의 酸化法(Calanese 法)

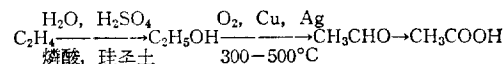


5. Ethylene을 原料로 하는 方法

直接 酸化法



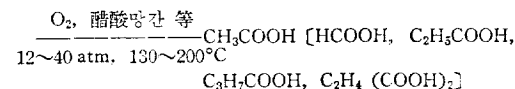
水和法



6. 石油 Naphtha 類를 直接 液狀酸化하는 方法

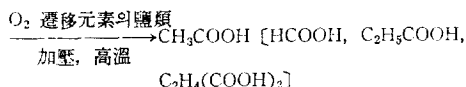
Distillers 法

石油 Naphtha (側鎖 paraffine 含量 40% 以上의 100°C 以下의 溜分)



東工試, 鐵與社法

石油 naphtha (naphtha를 多量含有하는 200°C 以下의 石油溜分)



工業的으로는 acetylene, ethylene, ethanol로 부터 acetaldehyde를 製造, 이를 酸化하는 方法이 一般的으로 實施되고 있다.

Ethylene의 直接酸化法은 naphtha 分解로 얻어지는 ethylene을 上記 方法으로 直接 接觸酸化하여 acetaldehyde를 合成, 이를 醋酸당간液, 醋酸 코발트-醋酸銅(Co: Cu=1:2) 混合液을 觸媒로 使用, 常壓에서 單流 또는 連續式으로 製造하는 方法이 있다. Höchst社에서 1953年 以來 使用하는, acetaldehyde의 酸素 空氣 混合物의 循環 連續 液相酸化法의 系統圖을 그림 1에 실는다. 이 Höchst社法은 55~65°C 反應溫度에서 純度 99.6~99.8%의 醋酸을 얻는다. 反應中에 中間體로써 爆發性의 過醋酸이 生成되나, 이는 觸媒를 過量 加하여 分解시킬 수 있다.

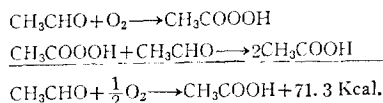
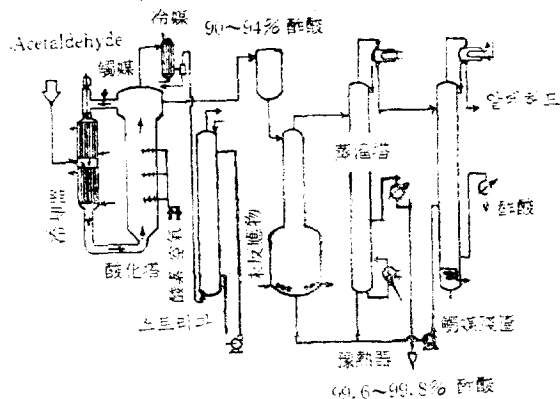


그림 1. Acetaldehyde의 酸化에 의한 醋酸의 製造 (Hochst)



Ethyl alcohol을 酸化하여 acetaldehyde를 얻고, 이를 醋酸中에 溶解하여 醋酸당간이나 醋酸 코발트를 觸媒로 70~90°C에서 約 4.0~4.3倍 mol의 空氣를 導入, 連續式으로 製造하는 方法도 알려져 있다. 이 때 收率은 95~98%, 觸媒로 醋酸 코발트를 使用한 경우, 醋酸과 無水醋酸의 混合物을 얻을 수 있으며, 이 때 無水醋酸의 生成比는 70:30 정도이다.

一般的으로 反應裝置는 攪拌式과 塔式, 加壓式과 常壓式, 連續式과 回分式이 있으나, 最高 能率로 安全하게 大量 生産할 수 있는 方法으로는 加壓下의 塔式 連續 反應 裝置가 廣範하게 利用되고 있다. 塔頂 壓力은 1.2 atm 정도, 醋酸당간 觸媒일 경우, 0.1~1g/l acetaldehyde 조 使用한다.

2. 無水醋酸

Wacker法과 直接 酸化法의 二法이 工業的으로 利用되고 있

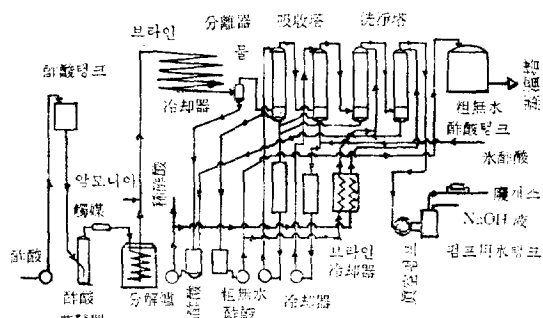
다.

2-1. Wacker法

醋酸을 熱分解하여 Ketene 개스를 얻고 이를 醋酸에 吸收하는 方法으로 Ketene法이라고도 하며, cellulose acetate 製造에서도 回收 醋酸을 再使用할 수 있어서 重要視되는 方法이다.

磷酸 triethyl을 觸媒로 使用, 700~720°C 内部 溫度의 分解 coil(外部는 900°C)을 通過시켜 醋酸을 分解하여, 逆反應을 防止하기 爲하여 ammonia를 添加한다. 分解 壓力은 管入口가 150mmHg(絶對), 分解 개스는 -20~-30°C (外部 溫度)의 管을 通하여 冷却, 물과 未反應의 醋酸(10% 정도)을 分離한다. 이 含醋酸 ketene을 吸收法에서 醋酸에 吸收, 85%의 粗無水醋酸을 얻고 이를 精溜하여 95% 以上の 製品을 얻는다. 收率은 94% 정도이다.

그림 2. Wacker法에 의한 無水醋酸 製造



2-2. 直接酸化法

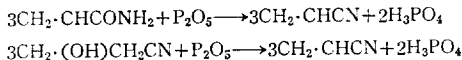
醋酸銅과 醋酸 코발트 混合物을 觸媒로 使用, acetaldehyde를 酸素로서 液相에서 酸化하여 醋酸 製造時와 유사한 操作을 行한다. 兩者의 相異點은 ① 醋酸 製造時보다 觸媒 濃도를 높게 維持하여 反應 速度를 크게 하며, ② 反應 溫度는 反對로 낮게 하여 生成 無水醋酸의 加水分解을 防止한다. 그러나 低溫에서는 또 反應 速度가 低下, 危險한 過醋酸이 系內에 蓄積될 수가 있으므로 40~60°C 정도에서 行한다.

無水醋酸의 加水分解을 防止키 爲하여 醋酸 ethyl을 溶媒로 使用, 反應後 生成한 물을 共沸에 依해서 除去하는 法이 提案되어 있으나, 이는 蒸溜用의 熱이 너무 큰 缺點이 있다. Distillers社는 溶劑를 使用, 管狀反應器에서 酸化하여 收率을 높이는 方法을 考察하였다. 이 法에서 無水醋酸生成率은 最高 無水醋酸:醋酸=80:20, 無水醋酸 分取後는 50:50 이 普通이다.

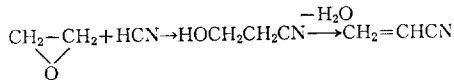
Acrylonitrile 의 製造

1. 製造의 變遷

① 佛人 Moureu 가 1893 年 acrylamide 와 ethylenecyanhydridin 을 脫水하여 最初로 合成.



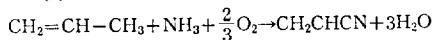
② 工業的 本軌道에 오른 것은 戰後의 일로, 美國의 du Pont 社가 ethylenecyanhydridin 法을 採用, 生産하였고,



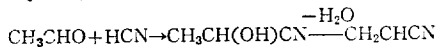
③ 이 方法은 시안酸 acethylene 法으로 移行되었다.
 $\text{CH}=\text{CH} + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCN}$

④ 이는 다시 propylene ammonia 法(Sohio 法), Lactonitril 脫水法(Knapsack 法) 등으로 轉換해 가고 있다.

Sohio 法



Knapsack 法



即, acrylonitrile 은 石油化學工業에 있어서, 이제는 非 acethylene 系 製品으로 變遷하고 있는 것이다.

2. 重要 製法 概論

2-1. Cyan 酸 Acethylene 法

液相法과 氣相法の 二種이 있으나, 收率과 觸媒活性維持 等의 難點이 있어 氣相法은 工業化되지 못하고 있다. 以下 液相法을 說明한다.

a. 原料. 各 99% 純度の cyan 酸과 ethylene 을 使用하나, 이 原料源은 各社의 事情에 따라 다르다.

b. 觸媒 및 反應 條件. 觸媒는 鈷-나트륨型으로, 鹽化第一銅 鹽化암모니아系와 鹽化第一銅-鹽化포타시움·食鹽系의 二種이 알려져 있다. PB 報告書에 依한 1 G.의 前者의 一例를 보면,

CuCl 37~43%, NH₄Cl 19~22%, H₂O 32~44%(HCl 로 pH=1~2 程度 保存).

觸媒液 1ℓ 當 1hr 當의 製品 收量은 約 0.02kg 이며, 觸媒 壽命은 1~2 個月로, 再生을 要한다.

反應器는 耐酸 cement 로 內張, 고무被覆하여야 한다. 우선 觸媒를 미리 充填, 原料를 導入하여 反應을 行한다. 反應 溫度는 80~90°C, 壓力은 常壓보다 多少 높다. Acethylene: cyan 酸=6~10:1 mol 比, 過剩 acethylene 은 回收 再使用한다.

反應 gas 는 冷却(acrylonitrile 의 飽和濃度까지) 吸收塔에서 1~2%의 acrylonitrile 水溶液을 얻는다. 未吸收 gas 는 不純物 除去 後, 循環 使用한다. 2%의 製品 水溶液은 stripper 에서 80% 程度까지 濃縮, 蒸溜 精製한다. 이 때 包含되어 있는 不純物은 다음과 같은 것 들이다.

粗 Acrylonitrile 中の 不純物과 그 生成 反應

Acetaldehyde $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$

Lactonitrile $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$

Monovinylacethylene $2\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$

Divinylacethylene $3\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCHCH}_2$

Cyanobutadiene $2\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{HCN} \rightarrow \text{CN}_2=\text{CHCCN}=\text{CH}_2$

Chloroprene $2\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl}=\text{CH}_2$

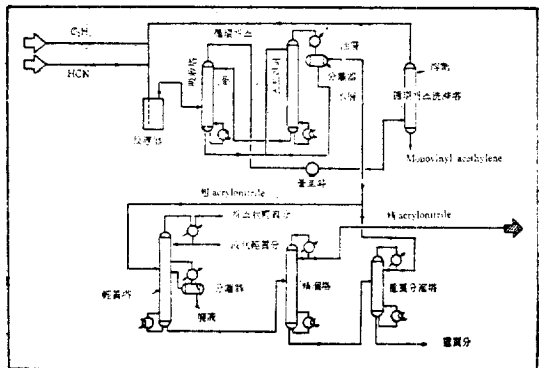
Vinylchloride $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl}$

Methyl vinyekltene $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$

c. 粗製品의 精製. 常壓에서 第一蒸溜로 acetaldehyde, HCN, monovinyl acethylene 等의 輕費點 溜分을 除去하고, 다음 100~200mmHg 에서 高費點 溜分을 除去(第二蒸溜), 이 中の acrylonitrile 을 第三蒸溜로 回收한다. acrylonitrile 의 沸點範圍는 76~78°C. 純度 99.5%의 製品을 얻을 수 있으며, 收率은 cyan 酸에 對하여 85%, acethylene 에 對하여 75% 程度이다.

最近 無機酸, Halogen, H₂ 等을 使用한 化學的 精製法이 發展되었으나, 그 細部 內容은 各 社의 特有에 屬한다.

그림 1. Cyan 酸 Acethylene 法 工程度



2-2. Propylene Ammonia 一段法

Acethylene 代身 propylene 을 原料로 하여 acrylonitrile 을 製造하는 方法은 美國 Standard Oil Co.의 Sohio 法(1959 年 特許)에서 비롯한다.

2-2-1. Sohio 法

Propylene 10%, ammonia 10%, 水蒸氣 10%, 空氣 70%의 混合 氣스를 400~500°C 에서 Bi-phospho-molibdate (擔體 Silica) 流動觸媒上에서 一段으로 反應시킨다. 收率은 50% 程度.

2-2-2. Distillers 法

美國 Distillers 社가 1960 年 特許를 얻은 方法으로, 물리브렌 酸 코발트系 觸媒(擔體 Silica)를 使用하는 點이 Sohio 法과 다르다. 反應은 400°C 程度, propylene 2~10%, 酸素 2~15%, ammonia 는 過잉으로 使用한다. 收率은 55% 程度.

2-2-3. 其 他

Sohio 法 Distillers 法의 前身으로 볼 수 있는 Acrolane- (237頁에 계속)