

フェノールの合成法

—化学工業原料の研究 [1]—

石井 義 郎 (應化)

ペークライト (合成樹脂), ナイロン (合成繊維), ピクリン酸 (爆薬), ヘキシルレゾルシン (驅蟲剤), 2, 4-D (除草剤) や各種の染料, 薬品の製造にフェノールは重要な原料として用いられる。その需要量は近年著しく増加している。ここにベンゾールからのフェノールの合成法として最も普通に考えられる方法 (スルフォン化法, 鹽素法, ラッシヒ法) について, 原料, 工程, 装置, 副産物等について比較検討を試みた。

フェノール (C_6H_5OH) は石炭酸と呼ぶ方が一般には良く知られているが, 化学工業の原料として多彩な應用面を持つている。有機合成化学の絢爛たる發展はフェノールの利用面を急速に擴大し, その結果としてフェノール生産量は著しく膨脹した。フェノールは天然には石炭タール中に僅か 0.3% しか含まれていない。昭和 10 年の日本の全石炭タール (製鐵副産, ガス事業副産などの) 約 25 萬トンからフェノールを完全に分離し得たとしても, 750 トンのフェノールが得られるに過ぎない。併し一方當時のフェノールの需要量はその數倍に達するからどうしても合成によるフェノールの製造が必要となる。日本に於けるフェノールの生産は昭和 19 年に 6,000 トン (クレンジールを含む數字) を超えていたが, 昭和 23 年は 1,560 トン, 24 年は 2,000 トンの豫定となつている。米國に於ては昭和 14 年に 35,000 トン, 昭和 18~21 年の 4 年間平均が 9 萬トン, 22 年には 13 萬トンに増加し, 25 年には恐らく 20 萬トンにも達するであろうということである。この中天然産フェノールは約 1 萬トン, 殘餘の大部分は合成フェノールである。この米國の生産量の數字からいかにフェノールの用途が急速に擴大されつつあるかがわかると思う。

1. 用 途

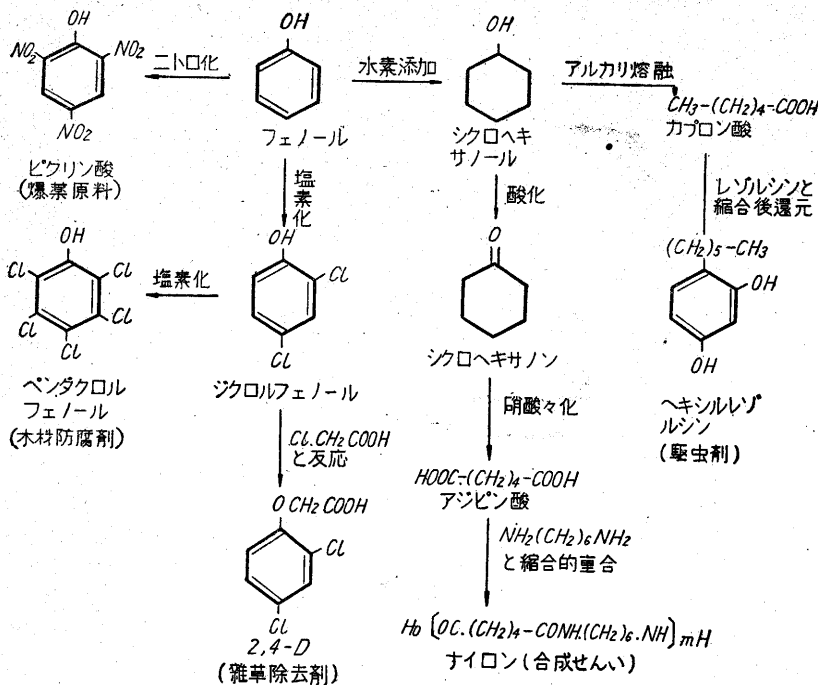
フェノールの用途の最大 (約 60%) は合成樹脂, 主としてペークライト製造の原料である。昭和 18 年に於ける米國の用途別消費量を第 1 表に示した。昭和 24 年日本に於ては 2,000 トンのフェノールを, 合成樹脂に 900

トン, 醫藥製造用に 500 トン, アミラン (合成せんい) に 350 トン, 染料その他の用途に 250 トン振向ける豫定であつた。

第 1 表 米國におけるフェノールの用途別消費量 (昭和 18 年)

用 途	ト ン
フェノール樹脂	53,300
サルチル酸原料	5,610
石油精製	5,040
消毒劑・殺虫劑等	2,850
合成可塑劑	2,300
各種化學藥品	7,000
軍需	10,300
その他	3,160
計	95,150

合成樹脂 主としてフェノール・フォルムアルデヒド樹脂すなわちペークライトである。フェノール 1kg から製品 1.1kg が得られる。この樹脂中, 成型品が最も多く 53%, 接着劑 22%, 積層板 15% となつている。成型品は電氣器具, 器械ケース, ポンプ翼車などに使用される。淡色のものが要求される場合には尿素樹脂, メラミン樹脂を加えてつくる。接着劑としては耐水性が要求されるところに用いるとよい。カゼイン, 尿素樹脂等の普通用いられる接着劑は耐水性が劣つている。従つて近年接着劑としての合成樹脂中, フェノール樹脂の占める割合が著しく増加してきた。その割合は米國に於て昭和 17 年に 13% であつたのが, 22 年には 29% に増大している。第三に積層板として, 木材, 紙, 布の樹脂接着に用いられる。ベニヤ合板の外面にフェノール樹脂を含浸した紙を張ると硬い耐水性の上敷が得られ, 卓上用その他の裝飾品に用いられる。フェノール樹脂を塗料に用いることは次第に減少してきている。これはむしろアルキド樹脂の方が色調, 耐久力, 乾燥性に於て優れているためである。



第 1 圖

合成可塑劑 合成樹脂に添加して可塑性を大きくするいわゆる可塑劑としてもいくつかの用途がある。磷酸トリフェニルエステルは酢酸綿フィルム特に映畫フィルム製造の際の可塑劑として用いられる。この可塑劑は製品を不燃性にする特徴がある。但し人體に對して有毒であるから製品は食品と接觸させてはならない。この化合物は磷酸とフェノールとの反應によつて作られる。鹽化ヴァニール樹脂の可塑劑としては磷酸のクレゾール、フェノールの混合エステルが用いられる。

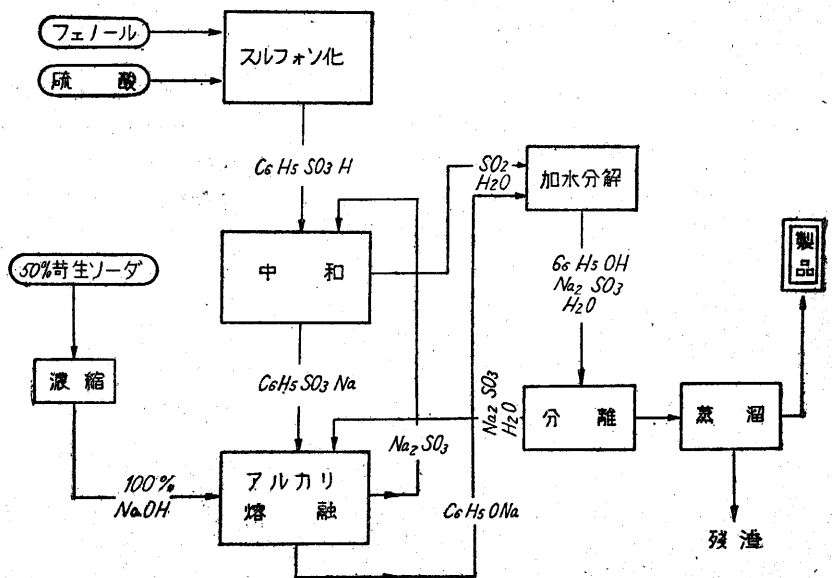
石油精製 潤滑油の精製にフェノールを使用すると、アスファルト質、芳香族と不飽和性化合物が選擇的に除かれる。米國において潤滑油精製の30%はフェノール法であり、この際の溶劑の損失は0.01%であるといわれる。こうして得られた精製潤滑油は酸化に對して安定度が増大しており、又粘度指數が改善されている。

殺菌劑・殺虫劑 フェノールが強い殺菌力を有して、フェノール石鹼液として消毒劑に用いられることは餘りにも有名である。最近選擇的な雜草驅除劑として 2,4-D (第 1 圖參照)

が日本でも注目されている。米國では昭和 21 年に 3,000 トン 23 年に 9,000 トン生産されている。1 萬トンの 2,4-D を使用すると 2,000 萬エーカーの土地 (8 百萬町歩にあたる) を處理できる計算になる。この 2,4-D は日本でも製造が開始されたが、フェノールを鹽素化した後、モノクロル酢酸と反應させて作ることができる。2,4-D 1kg を製造するのに 450g のフェノールが必要である。この外、あらゆる種類の植物を死滅させ得るジニトロ・オルソ第二級ブチルフェノールもこのフェノールを原料とする化合物である。木材の防腐劑としてこれまでクレオソート油がよく用いられていたが、米國に於ては合成品たるベンタクロルフェノール (第 1 圖

參照) が 1 萬トンも生産されているという (昭和 22 年)。腐朽、白蟻に對する防護力が強いとのことである。

その他 フェノールを水素添加してシクロヘキサノールとする。ついでこれからアジピン酸を製しジアミンと縮合させてナイロンを製造する (第 1 圖)。最近日本に於てもこれに類した方法でアミラン (東洋レーヨンの商品名) を製造している。最近驅蟲劑として有名になつたヘキサシルレゾルシンもこのシクロヘキサノールから出發



第 2 圖

する(第1圖)。又フェノールを硝化して得られるピクリン酸は爆薬として用いる量も大きい。更にフェノールは各種の染料、中間體製造原料となることも見逃し得ない事柄である。

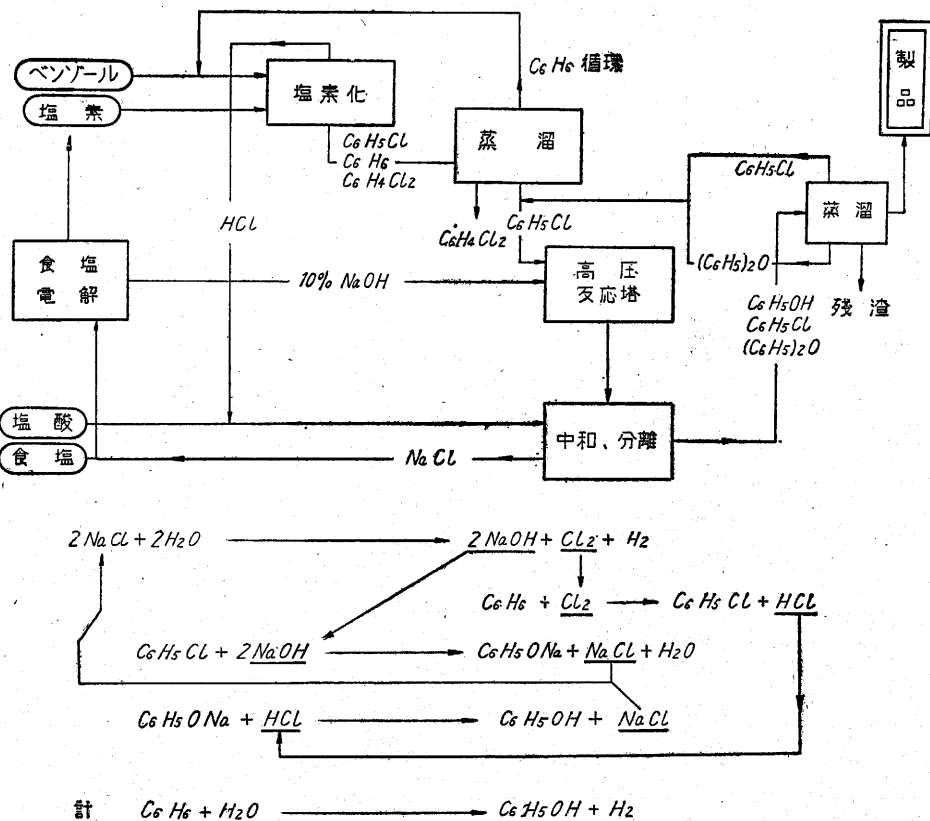
2. フェノールの合成法

はじめに述べたように天然産フェノールの生産量はごく僅かであるから、フェノールの合成が必要となる。フェノールはベンゾールから合成する。昭和22年米國に於てベンゾールは63萬klの生産があつたが、その18%がフェノール合成の原料として供給

された。ベンゾールは普通、石炭の乾溜によつて得られ、ガロン當り21セントの價格である。ベンゾールの需要が増加した結果、石炭以外に石油のハイドロフォーミング又はクラッキングによつて、ベンゾールを製造する必要が生じてきているが、目下のところ經濟的に引合わな

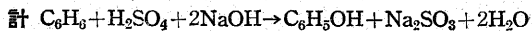
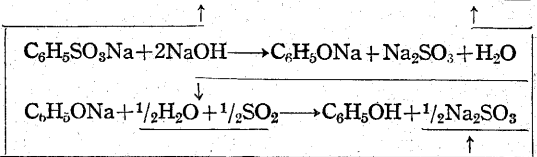
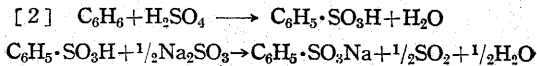
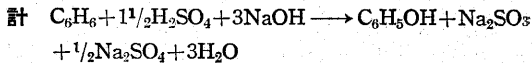
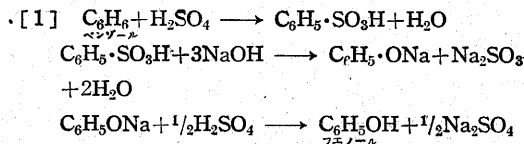
い。ベンゾールから出發してフェノールを合成するには第2圖〜第4圖に示したように、スルホン化法(在來の方法)、鹽素化法、ラッシヒ法の三者が實際問題として重要である。米國に於てはスルホン化法が43%、鹽素化法が48%、ラッシヒ法が9%の割合となつている(昭和22年)。最も大規模な工場はヂウ化學會社の鹽素化法の工場で年産6萬トン、モンサント會社のスルホン化法の年産4萬トンという工場もある。ラッシヒ法の工場はニューヨーク州のジュレ會社の工場が唯一のもので年産1.2萬トンである。獨逸では既に昭和13年頃からラッシヒ法を實施していた。日本では現在いずれもスルホン化法であつて、三井化學(三池)、日本曹達(荊田)、島根化學等で生産されている。鹽素化法、ラッシヒ法も研究室の段階は過ぎており、目下工業化の検討が眞劔になされつゝある。そこで以下に各方法の概略を記し最後にその比較を試みよう。

スルホン化法 この方法は最も古くから實施されて

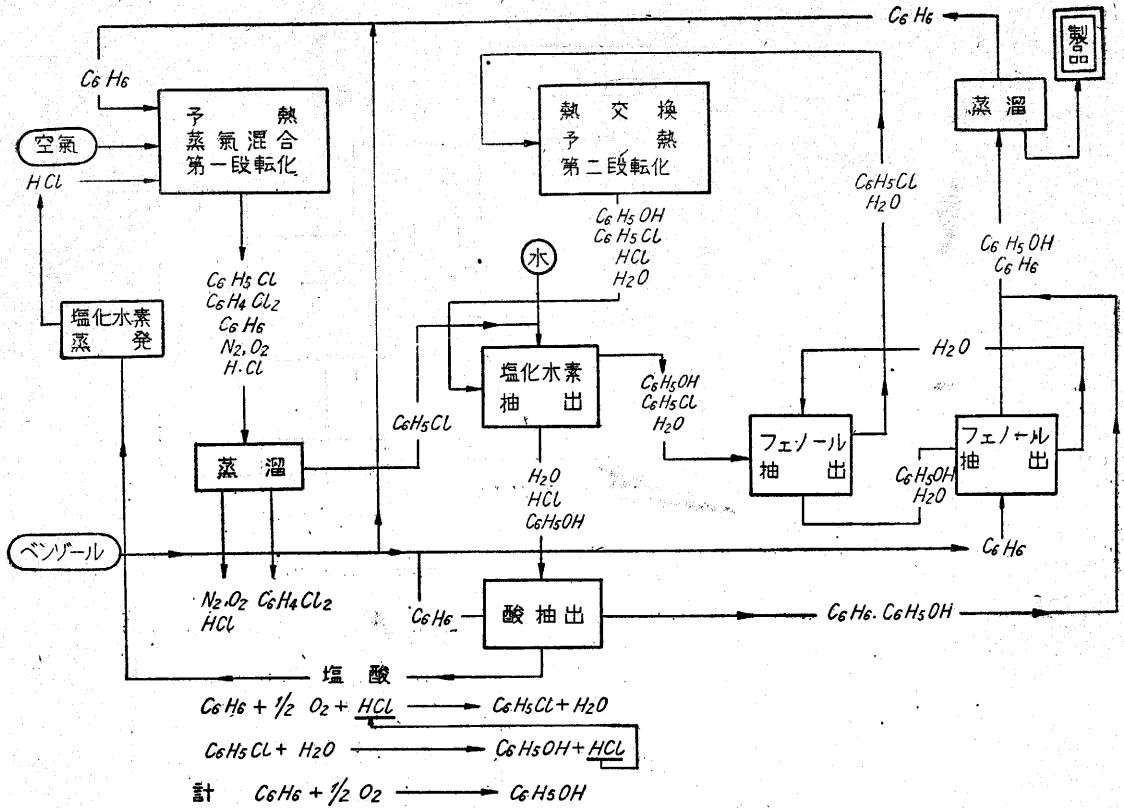


第3圖

いて、これに二通りの方法がある。これを化學式であらわすと次のごとくである。



ベンゾールをスルホン化した後、これをアルカリ熔融してフェノールを作る。獨逸ではスルホン化の際に多量の硫酸を用い、反應終了後石灰を加えて過剰の硫酸を中和して石膏にしているが、石膏は副産物としては價値が乏しい。上記の二方法を較べてみると明らかに後者の方が合理的である。ことにベンゾールスルホン酸、



第 4 圖

$C_6H_5SO_3H$ をアルカリでなく、亜硫酸ソーダ Na_2SO_3 を用い中和してソーダ鹽とした方がアルカリ熔融の際に取扱が容易である。この後者の方法のフローシートは第2圖に示した。得られた粗製フェノールは水、スルホン、ジフェニル $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ 及び重合體を含んでいるから、ニッケル又は不銹鋼の蒸溜器にかける。この方法の得率は 90% である。副産物として亜硫酸ソーダが得られる。亜硫酸ガスを処理するため装置の腐蝕が問題となる。

鹽素化法 この方法のフローシートは第3圖に、又その反應式は第3圖下部に記載した。まずベンゼンを $50^\circ C$ にて鹽素化する。連続法では一回通過で 35% がモノクロル體になるように鹽素量、溫度を調節する（それでもジクロル體が 5% 生成する）。蒸溜して精製したモノクロルベンゼンにジフェニルエーテル (C_6H_5)₂O (循環させて用いる) を混合し 10% 苛性ソーダを加え乳化させて反應塔に送る。反應塔内で 300 氣壓、 $360^\circ C$ の條件で加水分解反應が行われる。反應終了後鹽酸（鹽素化の際に副生したものを用いる）を用い中和し、生ずる食鹽は電解による鹽素製造の原料に加える。生成物を蒸溜してフェノールを得るとき、副生物として得られるジフェニルエーテルを循環して用いるのは、高壓加水分解反應の際の副反應抑制の目的である。鹽素化の装置はベンゼンが充分乾燥していれば鋼又は鑄鐵でよい。鹽酸ガスの出てくるところにガラスを使うか或いはタンタラムを

用いる。高壓反應塔はモリブデン炭素鋼又はニッケルを用いる。全反應收率は 92% である。副産物としてジフェニルエーテル、ポリクロルベンゼンが得られる。

ラッシュヒ法 (第4圖)

ベンゼン、空氣、鹽酸ガスの3者を氣相にて鹽化銅・アルミナ觸媒上を通してまずモノクロルベンゼンを得る。一回通過にて 10% 變化する程度に止めジクロル體の生成をなるべく抑える。ついで蒸溜精製したモノクロルベンゼンを高温で接觸的に加水分解してフェノールとする。最初にベンゼンを過熱しておき加熱空氣と鹽酸ガスを混合して第一段反應塔に送る。第二反應塔から出た生成物を分縮蒸溜すると、クロルベンゼン、フェノール及び水の共沸混合物を得る。これに熱湯を加えてフェノールを抽出し、このフェノール水溶液をベンゼンと處理してフェノールをベンゼン中に移す。全反應收率は 92%、各反應過程中濕つた鹽酸ガスを使うことが多いが、容器はガラス張りにするか或いはタンタラムを用いる必要がある。100kg のフェノールが得られる際に 2kg のジフェニルと 6kg のポリクロルベンゼンが副生する。

3 方法の比較 この方法の米國に於ける生産原價 (セント) を比較したのが第2表である。

副産物の點からいうとスルホン化法に亜硫酸ソーダが得られる利點がある。鹽素化法の第2表に示した數値

は副生物の量の少ない例であつて、ジクロルベンゾール

第2表 フェノール合成法の生産原價の比較

	スルフォ ン化法	鹽素化法	ラッシ ヒ法
原料費			
ベンゾール(1ガロン20セント)	2.49	2.43	2.44
硫酸 (ポンド1セント)	1.39	—	—
苛性ソーダ(ポンド2.5セント)	2.85	—	0.04
硫黄 (ポンド1セント)	0.02	—	—
岩鹽 (ポンド1セント)	—	0.10	—
濃鹽酸 (ポンド2.5セント)	—	0.01	0.39
計	6.75	2.54	2.87
副産物			
亞硫酸ソーダ(ポンド3セント)	4.02	—	—
粗ジクロル ベンゾール(ポンド3セント)	—	0.13	0.30
フェノール 蒸溜残渣 (ポンド3セント)	—	—	0.06
ジフェニル オキシド (ポンド10セント)	—	—	—
計	4.02	0.13	0.36
差引原料費費.....	2.73	2.41	2.51
その他の費用 勞費(1時間1.75ドル)	0.72	0.61	0.61
償却費	1.05	1.24	1.18
維持費	1.60	1.02	1.16
税金	1.00	1.03	1.16
管理費	0.36	0.31	0.30
計	7.45	6.63	6.92
總生産費	2.00	2.06	2.32
總計	9.45	8.69	9.24

以外にジフェニルエーテルを生ずる場合もある。この副

生物の生成量は自由に調整することができる。ジフェニルエーテルは Dowtherm-A たる加熱媒體の主成分で、Dowtherm-A はポンド當り 19 セントの價格である。ジフェニルエーテルも香料級のもは 45 セントもするが使用量が少ないから、一般的にはポンド 10 セントの價格とみなしてよい。

化學的に見るとスルフォン化法は正攻法ではあるが冗長に過ぎる。ラッシヒ法は最も合理的であり、鹽素化法はこれに次いでいる。装置はスルフォン化法が特殊な材料を必要としない點は他法よりも優れている。3 方法とも全反應收率は 90% 前後であつて大差はない。第 2 表から明らかなように生産原價は鹽素化法が最も安價で 8.69 セント(副産物があると 8.3 セントとなる)、スルフォン化法の 9.45 セント、ラッシヒ法の 9.24 セントに比し經濟的に有利である。日本に於ても装置材料の難點が解決されれば鹽素化法をも採用しておくことが望ましい。鹽素化法にしるラッシヒ法にしる實驗室的研究の時期は過ぎてている。フェノールの多量生産を目標に各方法の中間規模の試験を早急に行ふ必要がある。

なお最近ベンゾールから非接觸的氣相酸化によつてフェノールを得る方法が研究論議されている。この方法はベンゾールを精製する必要なく、むしろ數%のオレフィン、パラフィンを含んでいるベンゾールの方が好收率であるといわれる。Allied Chemical & Dye Corporation の研究室にて實用化を研究中であるという。(1949.10.27)

速報 7

小型船船底外板鉄頭の腐蝕

元良誠三・安藤良夫 (船舶)

太平洋戦争中多くの漁船が失われたが、終戦と共にいちやく漁船の建造が行われ、現在では戦前の保有量を上まわつてゐるほどである。ところが戦後できた鋼製漁船の中には建造後 6~12 カ月しかたないのに早くも水線下の鉄頭が腐蝕したものが多数にのぼつた。さらにこの現象は小型客船にもあり、建造後 1 年 1 カ月で 150 本の鉄頭が腐蝕した例もある。小型船では大型船とちがつて外板の厚さは 7~8mm であるから、浅い皿頭がこのような短期間に著しく腐蝕したりするようでは大問題である。その原因としてはいろいろのことが考えられているが、この傾向が戦後にかざられていることから、最も大きなものとして鉄材の不良と船底塗料の材質、塗裝の不完全があげられる。

1948 年 12 月筆者等は材質としては優良なもの、普通なもの、不良なもの計 3 種、塗裝としても同様に 3 種鉄の焼方としては普通と焼過ぎの 2 種を適當に組合せてそれぞれ 16mm 鉄 30 本を打つた試験片を 2 個つくり、それを農林省第一水産講習所練習船海鷹丸(總噸數 754.8 トン)のビルジキール下面に取つた。本船には鉄の腐蝕は全然みられないので、もし試験鉄に腐蝕があれば、その原因は上記のいずれかであると考えられるし、もしなければ個々の船に特有な他の原因であるといふことができる。本船は 1950 年 2 月に入渠する豫定なので、その際結果が判明することと思ふ。

速報 8

引抜き材料内部の硬度分布

鈴木 弘 (機械)

引抜き加工の製品では、その横断面上で、中心からの距離がちがえば、一般に硬度値も異なるのである。この事實の存在を指摘している研究は少ない¹⁾しかし多くは、直径 2~3mm の細線による實驗であり、また引抜きに關係ある諸條件の組合わせが系統的でないため、個々の引抜き條件が硬度分布に及ぼす影響は、明かにされるに至つていない。著者は、引抜き後の直径をすべて 14mm に統一し、斷面積減少率、ダイス角度および逆張力比の 3 者の變化範圍は、従來の諸研究をすべて包括する程度に廣くとり、またこれを系統的に組合せて、引抜き試験片を作つた。

この試験片の横断面上の Vickers 硬度の分布を測定した結果、次の結論を得た。

1. 中心部の硬度は、斷面積減少率のみにより定まり他の引抜き條件は全然影響しない。
2. 一般に、外周部の硬度は、中心部の硬度よりも高くなる。この硬度差は、ダイス開き角が増すと増加し、斷面積減少率および逆張力比を高めると減少する。(24.10.24)

註: 1) L. Simons, Wire & Wire Products, 1938, p. 229.
田中浩, 引抜きの基礎的研究
五馬勇雄, 逆張力線引き法研究