

環境汚染防止対策に関する一考察（その1）

（特にクロルアセトアルデヒドの有効利用について）

佐藤 章夫

A Consideration of the Method for the Public Nuisance Prevention (Part 1)

(Especially about the Effective Use of the Chloroacetaldehyde)

Norio Satoh

緒 言

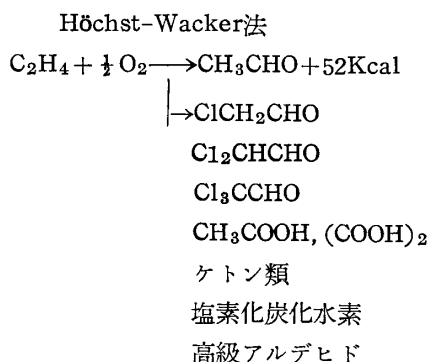
我国における石油化学工業の発達は目覚ましいものであって、衣料品・食品・医薬および農薬・住宅建材・エネルギー源などその恩恵に浴さぬものはないほどである。

しかしながら廃水・廃油・有害廃ガスおよび副成生物の処理・再生・再利用についての研究は残念ながら軽視されてきたといえる。その結果が近年ようやくクローズアップされてきた公害および省資源・省エネルギーの問題である。

特に我国のように国土が狭まき資源の乏しい国においては将来を左右しかねないほどの問題であるといえる。

著者はこれまでに工業廃水であるクロルアセトアルデヒド(Chloroacetaldehyde 以下 Cl-A. A. と略す)廃液の有効利用について研究してきたのでここに報告する。

Cl-A. A. 廃液について概略を述べると、石油化学工業の原料および製品の重要な物質の一つにアセトアルデヒド(acetaldehyde)がある。その製法にHöchst-Wacker法によるものがあるが以下に示すのがその概要である。



塩化パラジウム (Pd Cl₂) と塩化第二銅 (CuCl₂) の塩酸溶液 (pH 1~3) を触媒とし液相約100°Cで空気又は酸素で酸化する。

あるわけで、その廃液はわずかに黄色を呈する透明な水溶液で独特の刺激臭を持っている。現在は海中投棄などしているが、その量は空気法13000t/year, 酸素法 6000t/year であって、空気法は15%, 酸素は2~3%の割合で含まれているのでこの総量は大変なものである。尚 monoCl-A. A. と diCl-A. A. とChloral の比率は重量比で85:10:5である。

実験および考察

以下に述べるのは図1にみられるCl-A. A. 廃液の有効利用プロセスについての実験および考察である。

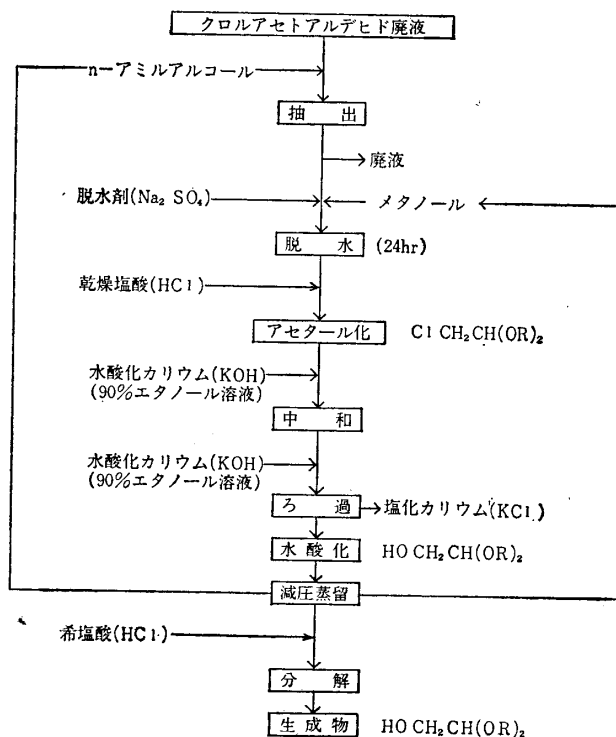
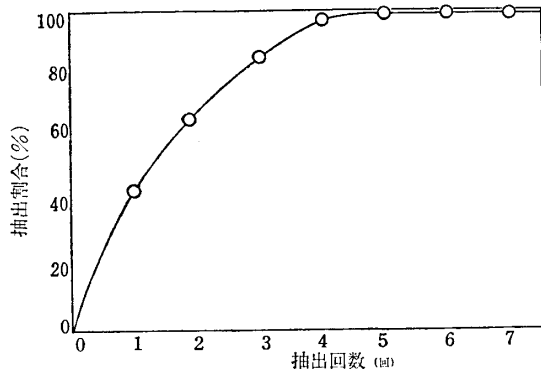


図1 Cl-AAの有効利用プロセス

すなわち上記の反応の副生成物の一つに Cl-A. A. が

抽出

図2に示すのが抽出効率であるが、これはCl-A. A. 廃液とn-アミルアルコールの重量比を10対1でおこなった場合のものである。尚分析法はホルハルト法によるものである。



脱水およびメタノール添加

脱水をおこなうのは次の操作であるアセタール化において水の存在がアセタール生成の妨害となるからであり、メタノール添加はアセタール生成を促進すると思われるからである。いわばアセタール化の前処理である。

アセタール化

触媒に乾燥塩酸を使用するのは脱水と同じ意味であり、アセタールをおこなう理由は水酸化の際にカルボニル基のままではアルドール縮合し Polymer になってしまうので、それを防ぐためである。

文献によればアセタール化の反応機構は図3に示すごとくである。

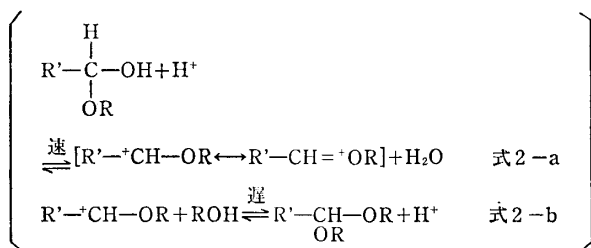
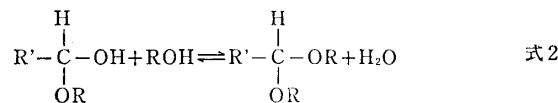
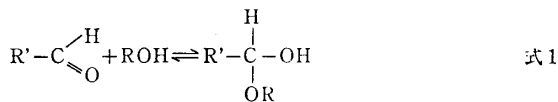


図3 アセタール化の反応機構

すなわちアルデヒドとアルコールを溶解して放置すると、まずアルコール (ROH) がROとHに分かれてカルボニル二重結合について、ヘミアセタール (hemi acetal) を生じるが (式1)、酸触媒の存在下においては比較的

速やかにさらに一分子のアルコールと脱水縮合してアセタールを生ずる (式2)。反応は可逆である。尚アセタール生成の証明は次の図4~6よりあきらかである。



図4 純アセトアルデヒドのNMRスペクトル

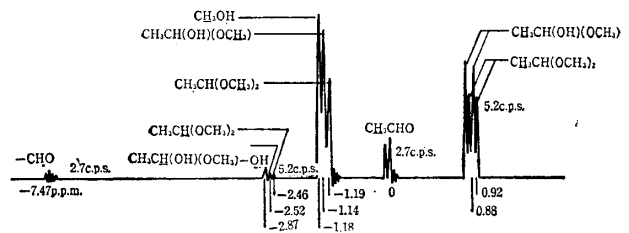


図5 アセトアルデヒドの60mol%メタノール溶液のNMRスペクトル

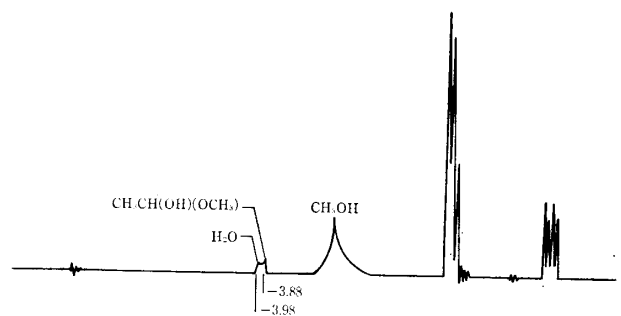


図6 アセトアルデヒドの10mol%メタノール溶液のNMRスペクトル

中和・ろ過・水酸化

水酸化カリウムの90%とエタノール溶液によって中和し万能pH紙によりアルカリ性になったのを確認し、さらに次の操作である水酸化のために適量加え、吸引ろ

参 考 文 献

- 1) R. Q. Brewster, W. E. McEwen 中西香爾訳 有機化学(上)(下), (1973)
- 2) 日本分析化学会 分析化学便覧
- 3) 化学工業社 別冊工業化学 Vol.14No2 (1970)
- 4) 小竹無二雄 大有機化学 脂肪族化合物Ⅱ 3
- 5) 日本化学会 実験化学講座 16
- 6) 桑田 勉 溶剤
- 7) Silverstein, Bassler 有機化合物のスペクトルによる同定法
- 8) 日本分析化学会 新分析化学講座 7
- 9) 山形大学工学部 化学工学科卒業論文 (1968), (1969), (1971), (1975),
- 10) N. C. Melchior, J. Am. Soc. 71, 3647, (1949)
- 11) Y. Fujiwara, S. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan, 36 1106 (1963)
- 12) F. Stasink, W. A. Sheppard, A. N. Bourns, Can. J. Chem., 34, 123 (1950)
- 13) J. D. Drumheller, L-J. Andrews., J. Am. Chem Soc. 77, 3290 (1955)
- 14) H. K. Garnen, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc. 72, 5497 (1950)
- 15) J. M. O'Gorman, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc. 72, 5489 (1950)
- 16) E. M. Alexander, H. M. Bush, G. L. Webster, J. Am. Chem. Soc. 74, 3173 (1952)
- 17) O. Grobowsky, W. Herold, Z. Physik, Chem B28, 290 (1935)
- 18) W. M. D. Bryant, C. M. Smith, J. Am. Chem. Soc. 57, 57 (1935)
- 19) H. Adkins, "Gilman's Organic Chemistry" I. P. 823, J. Wiley, New York (1938)
- 20) A. Eitel, J. Prkct, Chem. 159, 292 (1942)
- 21) A. Halpern, Am. J. Pharm. 121, 5 (1949)
- 22) J. L. G. Leave, E. D. Hughes, and C. K. Ingold. J. Chem. Soc. 236, (1935)

過した。

水酸化は SN_1 又は SN_2 反応で進むと思われるので別に問題はないと思われる。

減圧蒸留

生成物は熱分解を起し易いので減圧蒸留をおこなう(約50°C以下)が, n-アミールアルコール生成物と沸点が近いので注意を要する。この生成物分離操作は今後の問題点の一つであろう。

分解・生成物

アセタール加水分解は希塩酸で容易にできるから問題はない。以上のプロセスにより生成した物質を赤外線吸収スペクトルにより解析した結果, カルボニル二重結合と水酸基をもつ炭化水素 ($HOCH_2CHO$, $(CHO)_2HOOCHO$ など) が生成したのがわかった。

結 言

図1の有効利用法によってグリコールアルデヒド (Glycolic aldehyde) が生成されるのは間違いないと思われるが以下の二点において今後の問題が残されている。

- i) アセタール化および水酸化の速度論的解析の方法
- ii) アセタールおよびグリコールアルデヒドなどの生成物の分離精製法

以上が C1-A. A. 廃液の有効利用についてであるが, 最後に石油化学工業と人類の未来について考察すると, 周知のごとく石油は限られた資源であり, 我国においては99% (80%は中東油) を輸入に頼っているのが現状である。そして輸入した石油のほとんどをエネルギー源として使用しているのである。一部の人には化学工業の原料としての石油についてはその量がエネルギー源として使用されている量よりも非常に少ないことから危機感をいだかぬ人もいるが, 前述のごとく石油は限られた資源であり, 人類全体の財産である。決して一部の人々の為にあるものではない。またいずれは枯渇してしまうのであるから“我々が生きている間は大丈夫”というような無責任な考え方でよいだろうか, 我々が今こうして生きているのは自然の恩恵と過去の人々の努力・精進によるのである。また未来は我々の手によって作られていくのであるということ深く認識すべきであろう。