

【276】

氏名	中 島 和 久 なか じま かず ひさ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 70 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 12 月 14 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	イソブチレンよりメタクリロニトリルおよびメタクリル酸 エステルの合成研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 穴 戸 圭 一 教 授 野 崎 一 教 授 小 田 良 平

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は緒論のほか8章よりなり、イソブチレンを原料として、メタクリロニトリルを経由する方法の可能性を明らかにする目的で、各工程の諸方法を詳細に研究したところを記したものである。

緒論において、従来の文献、著者の立場を明らかにし、

第1章にはイソブチレンよりメタクリロニトリルを一段で製造する方法について述べている。アンモニアと空気とを水蒸気の存在下に反応させるのであるが、触媒としては、メタクロレイン生成性のあるモリブデン・バナジウム・りん各酸化物系よりなるものを用い、温度、時間、モル比等の条件を明らかにしたが、アルデヒドとニトリルとの生成傾向の差異およびアンモニアの酸化分解挙動からして、アルデヒドとニトリルとを、別個にそれぞれ最適条件で生成せしめるような二段方式の方が合理的であると推論して、以下二段方式の研究を記している。

第2章は、先ず前段反応、すなわちイソブチレンの空気酸化によるメタクロレインの製造を検討したところを述べたものである。固定床方式により、温度、空間速度、触媒量、金属材料の影響、活性変化等の諸事項のほか、燃焼副生物、分裂生成物なども明らかにしている。

第3章は上の反応における副生成物を抑制するため、流動床方式を用いたところを記したものである。温度分布の均一化を計り、触媒の粒度、充填層高、塔径等との関係を求め、反応の諸要因の影響を検討するとともに、温度分布、活性変化なども追跡して、固定床との比較を行っている。

第4章はイソブチレンよりメタクロレインにしたものを、第二段反応によりアンモニアを加えてメタクリロニトリルに変化させる工程を組合せて研究した記載である。第二段目の触媒については配合比、付着比、担体、その他の諸条件を調べた反応成績を解析して反応効率を推算し、なお反応系内のアンモニアの挙動を確かめてその酸化分解の状況およびその抑制などの検討を行なっている。

第5章は二段反応の後段、すなわち、いわゆるアンモキシデーションの工程を、第一段と切り離して別途に研究したところを記したものであるが、反応諸条件を調べて単流収率67%を得ている。

第6章は二段反応におけるそれぞれのものについて主反応と副反応との解析を行ない、諸種の数値を得て、モリブデン・バナジウム・りん各酸化体がこの両反応の触媒として好適であることを認めている。

第7章は以上の各反応における生成物の種類、同定、確認等の分析的事項、捕集装置、分布等を検定したところを述べたもので、あわせてこれ等生成物の生成経路につき推論、考察を行なっている。

第8章はかくしてできたメタクリロニトリルを直接、硫酸とメタノールとによりメタクリル酸メチルにする方法について研究したものを記載したものである。反応形式、反応条件など収率との関係を確認、目的物の分離、精製法および副生するものの回収等に至る詳細を述べている。

## 論文審査の結果の要旨

メタクリル酸エステル樹脂の単量体メタクリル酸メチルなどの製造法としては、アセトンを出発物とするもののほか、イソブチレンよりアンモキシデーシヨンによるものが記載されている。本論文はこのうち後者について述べたものであり、必ずしも原理的に新規性あるものとは言えない。

アンモキシデーシヨンとはプロピレンよりアクリロニトリルを製造するに当って開発せられたもので、合成繊維製造に関連して大々的に企業化されており、この原理をイソブチレンに応用すればメタクリロニトリルが得られるべきものとは容易に考えられる。すなわち、この方面の特許文献も多いのであるが、その文面には「プロピレンの場合と同様の処理により行なう」とのみ記述されているのが普通である。

云うまでもなく、プロピレンとイソブチレンとでは、その性質も異なるのであって、そのままの反成が行なわれるとは考えられないのであり、現在の文献上では、本論文題目のような反応についてはその輪郭をもうかがうようなものはなかったと云っても差支えない。

この反応は、イソブチレンをメタクロレインに酸化する工程、メタクロレインにアンモニアを働かせてメタクリロニトリルにする工程、およびメタクリロニトリルにメタノールなどを作用させてメタクリル酸エステルにする三工程に分類せられる。

著者はこの三工程をそれぞれ詳細に検討しているが、第一、第二工程の触媒としてはモリブデン・バナジウム・りん各酸化物系のものが好いことを認め、また第一、第二の工程を一挙に行なわせるのは不利であり、メタクロレイン、メタクリロニトリルの各生成傾向の差異およびアンモニアの酸化分解挙動からして、両者の生成を別個に、それぞれの最適条件下に行なわせる二段方式が合理的であることを認めている。

かくして触媒の使用方式、使用量、活性持続性、反応温度、ガスの空間速度、混合比、金属材料の影響等各種条件を詳細に調査して、各目的化合物生成能の高選択性ある点を突止めている。

これ等の反応は高温を必要とする上、発熱反応であり、燃焼副性物や炭素鎖分裂生成物が多数認められる。著者はこれをそれぞれ確認し、またその副反応を可及的に抑制する手段を講じ、あるいは反応速度の解析を行なっている。

第三工程に関しては、上記アンモキシデーシヨンで生成したメタクリロニトリルを単離することなく、エステル化する方法について詳細な研究を行なっている。

これを要するに本論文は石油化学の進展により入手容易になったイソブチレンを原料として合成樹脂単

量体メタクリロニトリルおよびメタクリル酸エステルを製取する実用的な方法を確立するとともに、これ等各反応に関する基礎的諸条件を明らかにしたものであって、学術上、工業上貢献するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。