

合成ゴムの工業化に関する研究 (第4報)

MVA 製造用反應装置の研究

喜 多 研 究 室

工 學 士 古 川 淳 二

工 學 士 塚 本 正

1. 研 究 の 目 的

液體觸媒を用ふるアセチレンより MVA の製造方法の工業的完成には今尙幾多の困難なる問題が残されて居る。特に MVA 反應器は最も重要な部分であつて、相當研究を要する問題である。

現在高槻京大化學研究所に建設中の合成ゴム製造中間試験装置として使用する反應器の選擇を目的として此の問題に就て行つた研究結果を簡単に御報告する。

先づ如何なる點で反應装置が難しいかを述べて研究の目的を明にしたい。元來 MVA の合成は御承知の通り一般に液體觸媒中にアセチレンガスを通過せしめ、その一部は反應して 10% 程度 (容量%) の MVA, DVA ガスの混合せるアセチレンガスとして反應器を出で生成ガス分離器に導かれ MVA, DVA は反應系外に分離され未反應アセチレンは補給アセチレンと共に再び反應器に入ると言ふ様式に依つて居る。

A. 此の際生成ガス中の MVA の濃度を高めること、言ひかへれば反應率を上げることが必要であつて、その爲には反應器に於けるガスと液との接觸を十分に行ふ必要がある。然しながら單に接觸を十分にするのみにては不十分であつて、接觸を十分にすると同時に接觸時間を出來だけ短くして MVA の生成を抑制し MVA : DVA の比を大きくしなければならぬ。即ち接觸面積を大ならしめると同時に接觸時間を短くすると言ふ一般の接觸方法とは様式を異にする點に本反應の特徴がある。

B. 次に接觸時間を短くしようとすると勢ひガス流速を大にする必要があり、従つて一定觸媒液量に對してガス中に蒸發する水分の量は著しく大となり、同時に觸媒の飛沫がガス中に拵はれて凝縮水分に會ひ、アセチレンと錯化合物を作つて居る觸媒液は直に加水分解して多量の赤紫色の不溶性樹脂様物質に變化する。かかる樹脂様物質は反應器のガス相部に次第に蓄積して空間部をほとんど閉塞するまでになる。此の樹脂様物質を分析すると多量の銅分を含有して

居り、従つて觸媒液は NH_4Cl の含有率が著しく大となり Cu Cl の含有量は次第に不足して来る。即ち多量の凝縮水と生成樹脂様物質との爲に觸媒液組成は次第に變化し、かゝる原因に依つて反應率は急速に低下して觸媒の壽命が短縮される。

之が反應上第二の困難なる問題である。

C. 次に觸媒は Cu Cl を主體とした鹽酸々性の濃厚なる溶液である爲、反應器の材質及び操作上諸々の制限が加はると言ふ缺點がある。材質としては銅、珪瑯、或は磁製物等以外に適當なるものがなく、従つて反應器の形狀はある程度の制限を受ける。又溫度が低下すると觸媒液の凝固が起りパイプを閉塞したり、又樹脂物に依るガス通路の閉塞が起る。更に操作上困難な點は反應器中に爆發性のアセチレン銅が生成すること、又酸素の存在で爆發性の DVA 過酸化物等が生成される危険があり、激動或は衝擊は極めて危険であつて、反應操作はなるべく靜かに行はなければならぬ。

以上の點を考慮して最も理想的な装置は

(A) の點で最も能率が良く

(B) の障害が除かれ

(C) の缺點の軽減された

ものであることを要するのである。

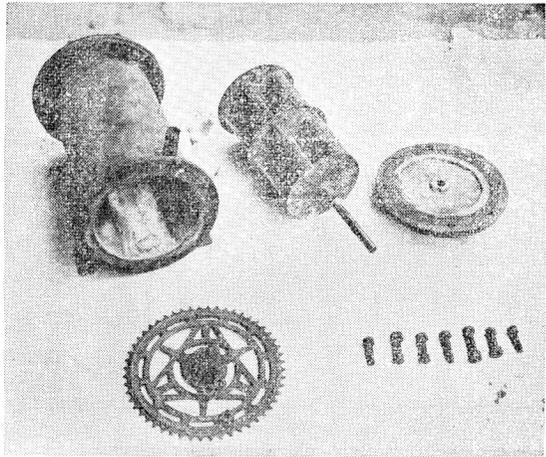
次に今、反應器として従來用ひられて來たもの或は特許等に現はれた様式を一括分類して見ると次の表の如く分けられる。

(I) 豎型	1 氣泡式	(I) の方法は小規模では行ひ易いが、此の方法ではガスと液との接觸には一定の限度があり、大規模に行ふ場合は相當困難
	2 攪拌式	
(II) 塔型	1 充填塔式	ではないかと考へられる。唯操作が簡單であると言ふ長所を有する。
	2 液滴式	
	3 噴射式	
(III) 横型	1 攪拌式	(II) の方法はガスと液との接觸面積及び接觸時間を自由に變へ得る爲、反應率を大きく而も MVA の收率をも良くしうる利點があるが、前述の如く液を循環する點で操作上相當の困難を
	2 噴霧式	
	3 薄膜式	
	4 液滴式 !!	

まぬがれない。(II)-3 の噴射式と稱するのは液をノズルより噴射せしめると同時に液中にガスを吸引分散せしめる方法である。

(III) の方法は (I) (II) の方法の各々の缺點を補ふ爲考案されたものであるが、何れも一長一短あつて十分とは考へられない様である。(III)-1 は豎型の攪拌式のを單に横型にしたのみであるが、(III)-2 は觸媒液を噴射せる反應器中にガスを通過せしむる方法であり、(III)-3 は觸

媒被膜にて被はれた回轉板とガスとの接觸を目的としたものである。(Ⅲ)-1 は激烈なる攪拌を行ふ點でほとんど(Ⅰ)の方法と大差ないものと推定される。そこで私共は(Ⅱ)の接觸の調節を自由に行ひ得る長所と(Ⅰ)の觸媒液を循環せずして済む長所とを併せ有する様な様式を考へ、之を横型液滴反應器と呼び、第一圖の如き小型のものを試作した。

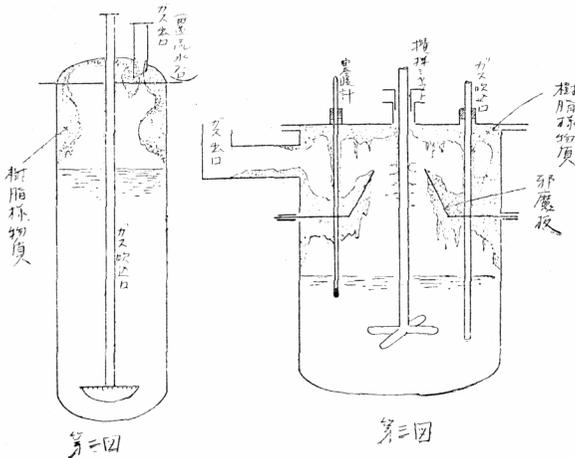


以下私共の行つて來た各種反應器に依る結果を總括的にその長所、短所、能率を擧げて比較し上記横型液滴式の特長を示すこととする。

2. 従來の實驗結果

(Ⅰ) 氣泡式の場合

觸媒液柱の高さとガス量とを變化せしめて、ガスの接觸時間を調節し得る點、又ガスの接觸面積を相當大きくし得る點は此の方法の非常に便利な點であつた。然しガスを充分細く氣泡として吹込ませる爲には細孔噴射板を要し、その爲磁製多孔板、素燒板、ガラス多孔筒等を用ひて夫々試験した。磁製素燒板が最も良好な結果を示したが、その代り最も閉塞し易かつた。反應條件及び結果は第1表の通りである。



樹脂様物質生成の状態は大體第二圖に示す如きもので、次に述べる攪拌式ほど著しくはないが、相當量の生成が見られた。最も出來やすいのは還流水の返り口附近であつて、此の部分閉塞の爲めガスの通過は次第に困難となり、最後には完全に閉塞される場合も経験した。然し一番閉塞されやすかつたのはガスの吹込口(噴射部)であつた。

第 1 表

条件及結果	反応様式	
	(I) 気泡式	(II) 攪拌式
觸媒液	13 l	13~14 l
温度	80 ± 5°C	80 ± 5°C
泡出液柱	60 cm 前後	50 cm 前後
ガス流速	1.2 m ³ /hr	1.3~1.8 m ³ /hr
反 應 率	磁製多孔板 18%	14~17%
	ク素焼板 20%	
	ガラス多孔筒 15~18%	
MVA 收 率	65~70%	67~72%
	(DVA 30~35%)	(DVA 28~33%)
重合物收量	14~18 g/hr 1 l-觸媒	15~22 g/hr 1 l-觸媒
生成ガス組成	重合物 6~8%	重合物 8~11%
	アセチレン 94~92%	アセチレン 92~89%

(II) 攪拌式の場合

之は上の場合の吹込口の閉塞され易い缺點を除く爲、多孔板を用ひないで太い管の儘を使用し、ガスと液との接觸は機械的攪拌に依つたものである。接觸を良くする爲には攪拌の速度を十分大きくする必要があり、實驗にては十字形の棒状攪拌羽根を用ひ、攪拌速度は 700~800 r. p. m. を用ひた。反應の条件及び結果は第 1 表の通りであつて、全般的に見て気泡式の場合と大差ないが、樹脂物が非常に生成し易い爲反應率の低下が急速であつて、相當長時間の結果より見ると気泡式に依る場合の方が高收量を得た。

此の場合最大の缺點は攪拌が烈しい爲、ガス中に伴はれる觸媒飛沫が多量であつて樹脂様物質の生成の多いことである。従つて觸媒の長壽命は到底望み難い。

樹脂様物質の生成状態は第 3 圖に示す通りである。

3. 横型液滴式反應器に依る結果

反應器の内部構造は大體第 1 圖に示される通りであつて、反應器は全體を 90°C 前後の湯浴中に浸して實驗した。觸媒液量は内容積の 1/3~1/2 の邊りを取り、多孔を有する水平廻轉翼に依り汲み上げられた觸媒は多孔より細滴状に雨下し、一方より容器中に送入せられたガスは滴下する觸媒と接觸しつゝ他端より出て行く様な方法を取つた。翼の廻轉速度に依り滴下する觸媒の状態が相當異つて來ると考へられたので實驗は先づ最初に廻轉速度を變へて行つた。

かかる反應器を用ふる場合は觸媒とガスとの接觸状態は規模を大きくしても大體同様であつて、反應器を大きくした場合を考へ前二者との比較も可能であり、又工業的實施に際して反應

器の大きさの制限がないことは有利な點と考へられる。

次表に示される實驗の結果は各實驗毎に新しい觸媒液に依らず古い液を連續的に使用し、使用に際しては約1時間ガスを通過させた後より記録を取ることとした。油分の分析は蒸溜に依つて先づ吸収アセチレンを追出した後12°CまでをMVA、残りをDVAとしてその比を求めた。反應液の組成はSchumacherの文獻の一例に依つた。即ち

Cu Cl	1.3 kg		Cu Cl/NH ₄ Cl = 1 : 1 (モル)
NH ₄ Cl	0.7 kg	計 2 l	Cu % = 41 %
HCl conc	40 g		
水	1120 cc		

次の第二表は翼の廻轉速度に依る影響をしらべたものであつて、ガス流速を350 l/hr附近に取り、他の條件を一定として翼の廻轉數を40 r. p. m. より180 r. p. m. の間に變化せしめた。表の結果に示された如く反應率は120 r. p. m. が最もよく180 r. p. m. に上げると却つて降下して居る。但しMVA/DVAの比率は廻轉數大なる程良好となつた。

第2表 翼の廻轉數に依る影響

(流速 350 l/hr 前後; 反應溫度 80~85°C; 反應液 2 l)

實驗番號	翼の廻轉數	ガス流速(l/hr)	反應率(%)	ガス中の重合物(%)	重合物收量(g/hr)	$\frac{MVA}{MVA+DVA}$ (%)
7	40 r.p.m.	337	13.6	6.9	54	65.0
8	60 /	380	12.3	6.0	55.7	68.8
6	120 /	326	23.0	13.0	79.3	69.2
3	180 /	384	16.4	8.7	74.5	74.4

翼の廻轉は120 r. p. m. が最適であることを知つたので、廻轉數を120に保ちその他の條件を一定としてガス流速を2 lの觸媒液に對し144 l/hrより462 l/hrの範圍内に變化してその影響を見た。結果は第3表に示された通りであつて、流速の小なる程反應率は大であるがMVA/DVAの値は小さいことが示される。然し反應率は150 l/hr附近にて30%, 300 l/hr附近にて23%, 450 l/hr附近にて16%であつて、從來の結果に比べると非常に良好なることが認められる。比較の爲にH. Schmitz及びH. J. Schumacherの實驗結果を第4表に表示し其の反應率とMVA/DVAの値を比べて見た。Schumacher等の流速の値は1 l觸媒に對する値であるから比較の爲には其の値を2倍しなければならぬ。

第3表 ガス流速に依る影響

(翼ノ廻轉數 120 r.p.m.; 反應溫度 75°C~86°C; 反應液 2 l)

實驗番號	ガス流速 l/hr	反應率 %	ガス中ノ重合物 %	重合物收量 g/hr	$\frac{MVA}{MVA+DVA}$ (%)	MVA收量 gr/hr
9	144	31.4	18.5	53.5	69.1	37

2	295	23.6	14.3	82.0	68.7	56.3
7	326	23.0	13.0	79.5	69.2	55.0
5	450	16.6	12.6	88.2	72.3	63.8
4	462	16.3	11.8	91.3	72.1	65.8

第4表 Schumacher 等の標準結果
(攪拌式 反応液 11)

氣流速度 l/hr ll	反應率 %	重合物收量 gr/hr	MVA MVA+DVA (%)	MVA 收量 gr/hr
97	29.3	33.5	83	27.8
194	15.2	34.7	87	30.2
388	8.1	37.1	84	31.2
630	5.2	38.5	89	33.8

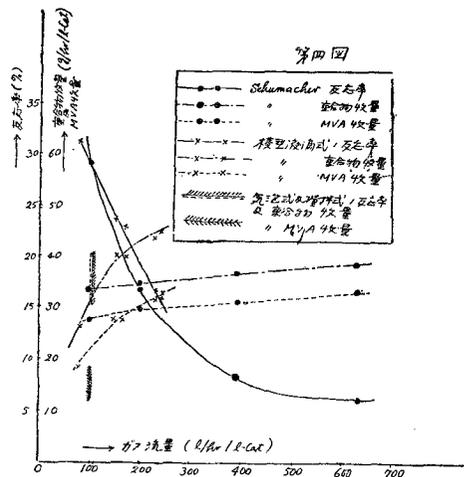
尙 Klebansky 及び Carter の結果は特許明細中の値で詳細は知り難いが、参考の爲に次に擧げた。

Klebansky 等		Carter 等	
反應率	MVA/DVA	氣流速度	MVA/DVA
4~5%	90 : 10	200 l/hr /l-cat	80 : 20
40%	75 : 25	300 "	95 : 5

尙之等の値を相互に比較する爲に第4圖にまとめた。MVA/DVA の値は他の比較値より割合悪く 150~300 l/hr で 70 : 30 450 l/hr で 72 : 28 であつて、従つてグラフに示される如く重合物の値は Schumacher の値より遙かに上位にあるに拘らず MVA の收量は Schumacher の値のわづか上位にあることが示されてゐる。尙前述の氣泡式或は攪拌式の場合に比べれば MVA の收量は非常に上位にあることが明示されて居る。以上第2表、第3表及び第4圖により明かなる如く横型液滴式に於ては反應器の能率は極めて良好なる結果を得た。

一方此の場合樹脂狀物の生成状態はどうかと云ふと、之も非常に有利な結果が得られた。即ち相當長時日の運轉後樹脂狀物の生成は殆んど認められなかつたのである。之は内部がたえず觸媒液に洗はれて居ると同時に凝縮水が觸れる部分が殆んど無い爲と考へられる。

従つて又觸媒の壽命も長く約 20 日以上使用後も觸媒は清淨のまゝであつた。尙操作も攪拌等に比べて圓滑であり、液を循環する面倒もな



い爲非常に便利であつた。

4. 反 應 器 の 効 率

次に上述の如き種々の反應器の效率が何故に異なるかを考へて見たい。筆者は前に物理的條件が本反應に著しき影響を有する事を認めたと、その原因として結局本反應がガスの溶解、溶液中に於ける反應及び反應物の追出の三過程よりなる不均一系反應である爲であつて、反應器の效率はこの吸收及び追出の效率と關係あるものである。今單位時間内に追出されて來る反應ガス中のアセチレン及び重合物(MVA 及び DVA)のモル數を夫々 W_1 及び W_2 とし、その分壓を夫々 p_1 及び p_2 、溶液中に於ける濃度を夫々 C_1 及び C_2 とすると溶液中では反應が一次反應で進む事が知られてゐるから

$$W_2 = k C_1$$

ここに k は單位量觸媒溶液に對する反應速度恒數である。

次にアセチレンの吸收速度を考へて Kg をその總括吸收係數とし、 C_1 と理論上平衡にあるアセチレンの分壓を p_1^* とすると定常状態に於ては

$$W_2 = Kg \cdot A \cdot (p_1 - p_1^*)$$

A は觸媒液とガスの接觸面積である。 C_1 は p_1^* と比例する事が Schumacher に依り知られてゐるからアセチレンの溶解係數を H_1 とすると

$$p_1^* = C_1 / H_1$$

これより

$$W_2 = \frac{H_1}{A \cdot Kg + \frac{1}{k}} p_1 = K H_1 p_1$$

K は吸收速度を加味せる見掛の反應速度恒數で反應はやはり p_1 の一次式で進む事となり、反應量を以つて直に比較して良い事となる。即ち K/k を a とすると a は反應器の效率に關係せる値である。而して

$$\frac{1}{a H_1 k} = \frac{1}{A \cdot Kg} + \frac{1}{H_1 k}$$

唯 x は反應速度 k 、及び觸媒に對するガスの溶解度 H_1 を一定にしても總括吸收係數と接觸面 A とにより變化するものであつて、單に反應器の能率のみを檢討するには寧ろ吸收装置としての性能を測定する方が理論的の檢討が容易と思はれる。いづれにしても同一觸媒で同一溫度にて測定すればその反應器の效率が求められる。

次に a の値を各反応器につき比較するに Schumacher 氏の超攪拌の場合との比を求めると次の如くなる。

実験番号	No. 9	No. 2	No. 6	No. 5	No. 4	Schumacher
a の比	0.9	1.1	1.4	1.6	1.6	1

然し茲に一言すべきは以上は単に重合物全收量を目標とせるものであつて MVA:DVA の値を次に考へなくては正確な反応器の効率と云ひ難く、これは次の機会に述べる事とする。

5. 結 論

(1) 従來の反応器の缺點を考察し、新しく横型液滴式反応器を考案、試作し實驗せる所、従來の結果に比べて効率の著しく良好なる事を認めた。

(2) 該反應器は機械的にも無理がなく、且觸媒飛散凝結による樹脂狀物の生成を皆無ならしめ、従來の缺點を除く事が出來た。

(3) 反應器の効率の意味につき理論的考察を加へた。

研究者の一人塚本正は日本化成工業株式會社より合成ゴム研究の爲派遣せられたるものにして、本研究の發表を許可せられたる同會社に對し感謝の意を表す。

(昭和16年12月化研講演會講演)