

合成ゴムの工業化に関する研究 (第2報)

モノヴィニルアセチレンの分離法に関する研究

喜 多 研 究 室

工 學 士 古 川 淳 二

工 學 士 中 村 正 三

1. 要 旨

アセチレンより MVA を製造するときの反応ガスより MVA を捕集する方法としては深冷法は簡単であるが、機械的に困難な所あり。これに代る方法として低温吸収法を呈案した。即ち一般の吸収法としては、既に文献があるがアセチレンも相當溶解し濃縮効果があまり良好でない憾みがあつたが、 -20°C 以下にて吸収せしめると、MVA の吸収量がアセチレンのそれより著しく増大するため極めて高い濃縮率を示す事が判つた。本法は深冷法と吸収法の合法とも考へられる。

2. 緒 言

本工場に於ける反応ガスの成分はアセチレン 90% MVA 10%(容積)の組成を有するものであつて、此の様な瓦斯混合物中より MVA のみを分離捕集する方法としては次の諸法が考へられる。

1. 深 冷 法

{
ドライアイス法
窒素冷却法
アンモニア冷却法
加圧深冷法

2. 吸 收 法

3. 吸 着 法

先づ深冷法に就て考へるに此の場合に果して零下何度迄に冷却せねばならぬかと言ふことを考へてみる。

第1表は MVA 10% を含む反応ガスの冷却温度とそれに対応する不凝縮 MVA の生成 MVA に對する割合を示す。此の表に依ると -80°C の低温に迄冷却するとき初めて MVA の不凝縮部分 (-80°C に於ても猶液化しないで未反応アセチレンに伴つて循環する部分) を全生成量の

3.1 %となり -70°C では約 8.3 %となるアンモニア冷凍機では最低 -60°C 迄冷却しようと
しても此の温度では不凝縮部分が實に 20 %にも達し損失が多いのみならず、MVA を未反応ア
セチレンと共に循環せしめて再び反応器内觸媒液中に通ずると高度重合物を生成したり、又觸
媒に依つて MVA が水和作用を受けてメチルヴィニルケントを生成し之が DVA と混在する時
はその重合を促進せしめて危険なる爆発性皮膜を形生し易いと言ふことが報告せられてゐる。
この様な點から考へると深冷法による場合に更に追加せられるべき要件として -80°C 以下に
冷却してはならぬと言ふことである。それはアセチレンの凝固點が -81°C であつて -80°C
以下に冷却するとアセチレンガ器内に凍結して装置を閉塞せしめる恐れがあるからである。

第 1 表

冷 却 温 度 °C	未凝縮MVA:生成MVA × 100 %	MVA 蒸 氣 壓 mm Hg
-40	99.5	72.2
-45	70.0	54.75
-50	45.0	36.17
-60	20.0	16.53
-70	8.3	7.28
-80	3.1	2.62

註 第1表の計算は次の通りである。

今單位ガス中の冷却前の MVA の量を M_1 、その分壓を p_1 、アセチレンの量を A とし、ガスの全壓を P_1 とすると

$$M_1/(A+M_1)=p_1/P_1$$

これを冷却し一部は凝縮するが未凝縮部分の MVA を M_2 としその分壓を p_2 (冷却温度に於ける飽和壓となる) とすると

$$M_2/(A+M_2)=p_2/P_1$$

上の二式より未凝縮部分の原料ガス中の MVA に對する割合 M_2/M_1 は次の如くなる。

$$M_2/M_1 = \frac{P_1/p_1 - 1}{P_1/p_2 - 1} \quad \text{又は} \quad \frac{1/p_1 - 1/P_1}{1/p_2 - 1/P_1}$$

従つて冷却による捕集率は $1 - M_2/M_1$ にして

$$1 - M_2/M_1 = \frac{1/p_2 - 1/P_1}{1/p_2 - 1/P_1}$$

又加壓液化を同時に行ふ時は加壓後の全壓を P_2 とすると

$$M_2/M_1 = \frac{P_1/p_1 - 1}{P_2/p_2 - 1}$$

第2表はこの式により計算す。

但し以上はアセチレンの MVA に對する溶解を無視したもので實際はこれより幾らか變位する事は勿論である。又 DVA が存在すると一種の溶劑となり實際には相當變つてゐる。

次に装置全體も若干加壓状態として操作するとき即ち加壓深冷法が考へられる。今冷却器内

壓力を 2 atm とすれば MVA の分壓は 152 mm となり、之を冷却するに各冷却溫度に對應する MVA の未凝縮部分は第 2 表に示す通りになる。

第 2 表

冷却溫度 °C	未凝縮 MVA 生成 MVA × 100 %
-40	47.1
-45	33.6
-50	21.8
-60	9.9
-70	4.4
-80	1.5

上表に依れば同一の冷却溫度では損失は常壓の場合の約 1/2 となるが、猶 -70°~75°C 迄冷却する必要がある。即ち加壓法を併用しても損失を 5% 以下にするためには -40°C では 17 氣壓、-50°C では 8.6 氣壓、-60°C では 3.9 氣壓とすることが必要であり、アセチレンの様なガスを 10 氣壓以上壓縮することが極めて危険である。即ち加壓深冷法にも大なる効果を期待することは出来ない。合成ゴム中間實驗を第二段の段階に進めんとするに當り、我々は先づ此の點に着目し MVA の分離捕集を可及的合理的なる方法にて行はんとことを考へそのため吸収法又は吸着法に就て検討せんとしそれに先立つて必要なる基礎數値の一つとして各種溶劑に對する MVA 及アセチレンの溶解度を測定した溶劑を使用して MVA 及びアセチレンを分離せんとすることは既に Klebansky 氏も試みて居り、氏はキシロールを推稱してゐる。

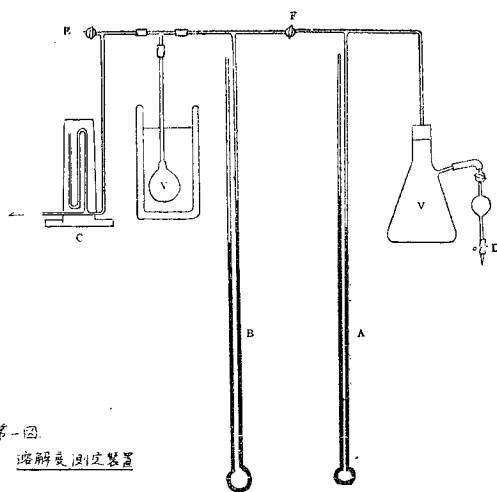
我々の研究に於ても前年昭和 14 年 12 月理研講演會で既にその 0°C に於ける溶解度を測定し之を發表したのであるが、今回は更にその測定を 0°C 以下の低溫度に迄及ぼし、冷却法と吸収法とを併用した場合について考案を行はんとした。

3. MVA 及アセチレン單獨瓦斯の溶解度の測定

測定裝置は第 1 圖の如きもので之は前回に報告した時に使用した裝置と同様のものである。

V は肉厚フラスコでのコックの部分に至る迄の硝子管の容積を含めて 6.5 l の體積を有する A, B は水銀壓力計で長さ 2.5 m, v は溶劑を入れフラスコで附屬硝子管部内容積を含めて 0.187 l の體積を有する v を、ドライアイスメタル溶液の -40°C 浴中に浸す。先づアセチレンガスを V に取り V 内の壓を約 2 atm 位とする。

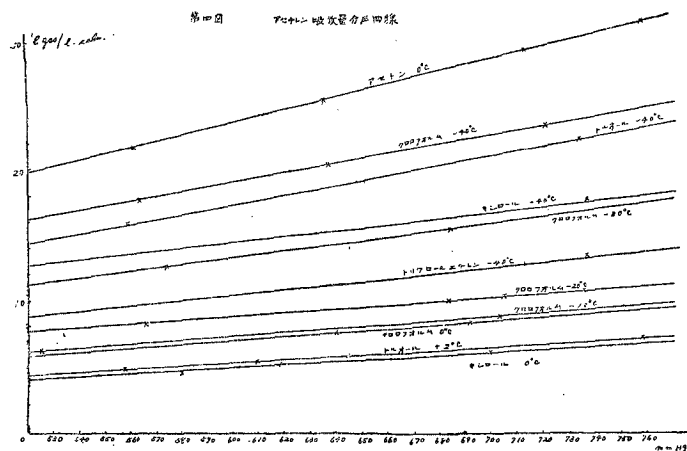
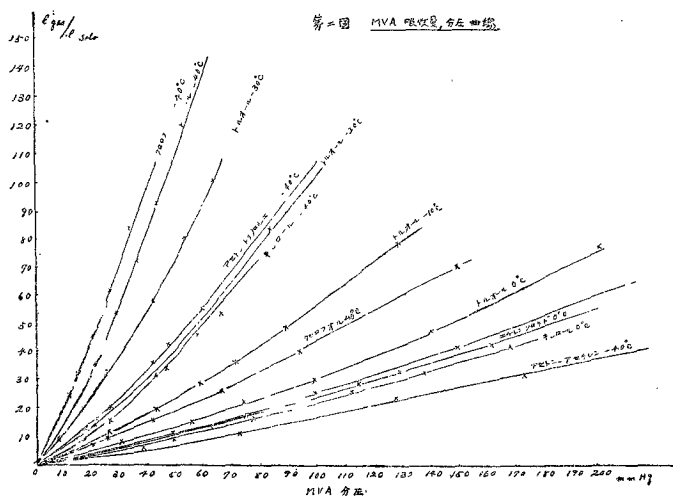
次に F を少し宛開いて V 内の瓦斯を v 中に送り込みて再び F を閉ぢ溶劑に吸



第一圖
溶解度測定裝置

取せしめ各平衡に達した時の A・B の壓力を順次読み取つて種々の壓力下に於ける溶剤の吸収瓦斯量を算出する。

使用した溶剤は各室温にて 10 cc であつた。1 回の測定所要時間は一時間以内であるので、特に低温恒温槽を使用せず、魔法瓶中にドライアイスメタノール溶液を入れて所要温度を保持した。MVA ガス装填の時は空氣の混入を防ぐため D に液化 MVA を入れた試験管を入れ、液體のまま装填し内部にて蒸發せしめた。第 2 圖は MVA の吸収曲線を、第 4 圖はアセチレンの吸収曲線を示し、縦軸には溶剤 1 l に對する各ガスの



溶解度 $l_{\text{gas}}/l_{\text{solv}}$ を取り横軸には此の溶剤と平衡にあるガスの分壓を表はした。

之を MVA の分壓 76 mm Hg, (10%) アセチレンの分壓 684 mm Hg, (90%) 附近の値上りヘンリーの恒數を求め比較すると第 2 表及第 3 表の如くなる。

第 2 表

MVA の溶解度ヘンリーの恒數 mol/l.atm (76 mm Hg にて)

溶 劑	H(0°C)	H(-40°C)	H(-40°C)/H(0°C)
メチルエチルケトン	20.0	—	—
アセトン	—	32.4	—
トルオール	9.84	85.7	8.7
キシロール	6.79	31.4	4.63
クロロホルム	13.1	110.0	8.4

エチレンクロリド	7.4	—	—
トリクロールエチレン	—	32.4	—

第 3 表

アセチレンの溶解度ヘンリーの恒数 mol/l.atm (685 mm Hg 附近にて)

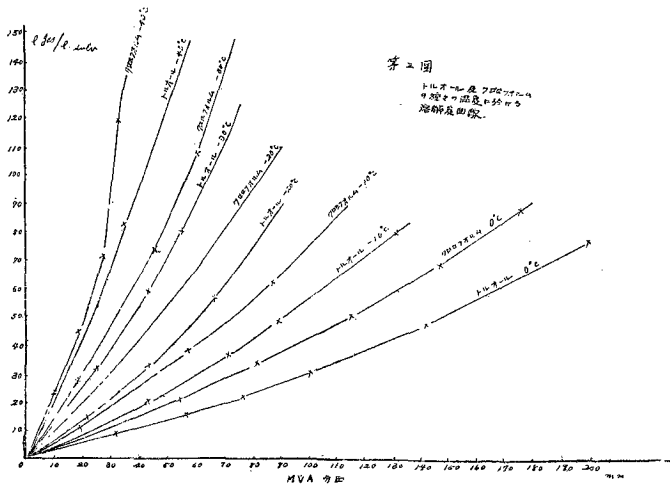
溶 劑	H(0°C)	H(-40°C)	H(-40°C)/H(0°C)
メチルエチルケトン	1.48	—	—
アセトン	1.423	5.65	3.96
トルオール	0.55	0.978	1.76
m-キシロール	0.314	0.83	2.65
クロロフォルム	0.426	1.08	3.54
エチレンクロリド	0.47	—	—
トクロールエチレン	—	1.081	—

以上の測定値から一定量の溶劑に MVA 及アセチレン(10:90)のガスを飽和せしめて之より再び兩ガスを追ひ出した時如何なる濃度のガスを得るかを算出すると第4表の如くなる。

第 4 表

吸収前のガスの組成 アセチレン 90% MVA 10% (容量%)

溶 劑	接觸平衡時に於て各種溶劑 1 l 中に溶解するガスの量 (l)				追ひ出し後の VAM 濃度	
	MVA 0°C	アセチレン 0°C	MVA -40°C	アセチレン -40°C	% 0°C	% -40°C
メチルエチルケトン	47.4	30.0	—	—	61.2	—
アセトン	—	28.7	72.7	114	—	38.8
クロロフォルム	31.0	8.6	246.0	22.5	78.2	92.0
エチレンクロリド	17.7	9.5	—	—	65.0	—
トリクロールエチレン	—	—	72.7	12.5	—	85.0
トルオール	22.0	6.3	163.8	16.75	77.1	90.3
m-キシロール	16.0	6.3	70.7	20.3	65.0	80.7



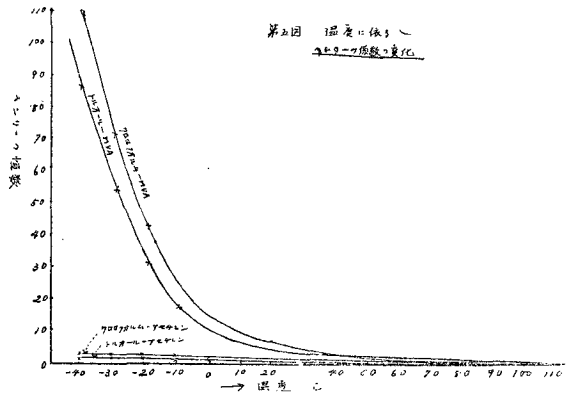
此の表に示す通り一般に温度が低い程追ひ出されたガス中の MVA の濃度は大となり、クロロフォルムが最も良好であつて 92.0% に達し、トルオールが之に次ぐことが分る。

此の様にして濃度を高めた MVA-アセチレン

瓦斯混合物を再び冷却して MVA を液化せしめる場合に冷却温度は $-30^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 位で十分であつて即ちアンモニア冷凍機又はブライン冷却器で十分であることも知るのである。

4. 溶解度の温度係数

次に吸収を如何なる温度で行ふのが最適かと言ふことを求めるために最も吸収力大なるクロロフォルム及トルオールに就いて種々に於ける夫々の吸収曲線を求めた。（第3圖及第4圖）



これ等の曲線に就いて各々分壓 76 mm Hg 及 684 mm Hg の點に於けるヘンリーの恒数 H の値を求め温度を横軸 H (mal/l.atm) を縦軸としてヘンリーの恒数の温度に依る變化を表す曲線を描くと第5圖の如くなる。この曲線に於て 0°C 以上の部分は各溶剤の沸點に於ては $H=0$ であることを利用して延長して描いた。即ちアセチレンは温度

の低下と共にその吸収は直線的に上昇するのみであるが、MVA は -10°C 以下より急激に上昇する事を知る。今トルオールに就いて各温度に於て吸収せしめた MVA 及アセチレンを完全に再放出する時始めの吸収温度の變化に依つて追ひ出し後のガス口の MVA の濃度が如何に變化するかを示すと第5表の様になる。

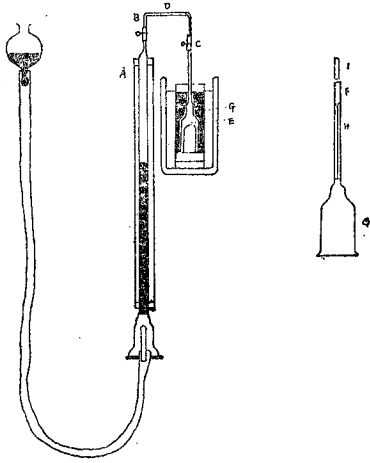
第 5 表 (トルオール)

温度	吸収する MVA l	吸収するアセチレン l	追出後の MVA %
0°C	22.	6.3	77.7
-10°C	39.5	8.6	82.1
-20°C	69.5	10.2	87.2
-30°C	124.5	14.4	89.6
-40°C	192.0	20.3	90.3

5. MVA—アセチレン混合瓦斯の溶解度の測定

前述の方法では MVA 及アセチレン各單獨瓦斯の吸収量を測定し、兩ガス混合せる場合の平衡關係は之から間接に計算に依つて求むることが出来るが、我々は別に直接混合ガスに就いて測定を行つた。

第六圖 混合ガス吸収量測定装置



測定に使用した装置は第6圖に示す如きものであつて A は水銀を満したガスビコーレット、E は硝子鐘である。その上端 F より溶剤 1 cc を入れた後、C のゴム管でつないで、内の水銀を下げて E 内を排氣する溶剤のメニスカスが細管 H のマークのところまで来る様にする。次に B を外して A 中に測定せんとするアセチレン MVA 混合ガスを取り (50 cc) 再び B にて D とつないで C のコックを開いて A 内のガスを E 中に移す。G はドライアイス/エーテルで -35°C に冷却した魔法瓶浴である。ガスを 30 分間振盪放置して吸収させ、残留ガスのみを A に戻し、その體積を測定した後濃硫酸で残留中の MVA 量を分析

する。分析後の残ガスを捨てた後 A 内に於てガス試料を取つて、E 中に移し更に吸収を續けさせ残留ガスを分析する。此の操作を反覆すれば良い。E 中のガスを A に戻す時 G の水銀面と A の水銀面とが常に同一の高さを保つ様注意深く操作せねばならぬ。A に戻したガス中には當然一部溶剤の蒸氣を含むが、之に就いての補正は行つてゐない。第6表は其の實驗例を示す。

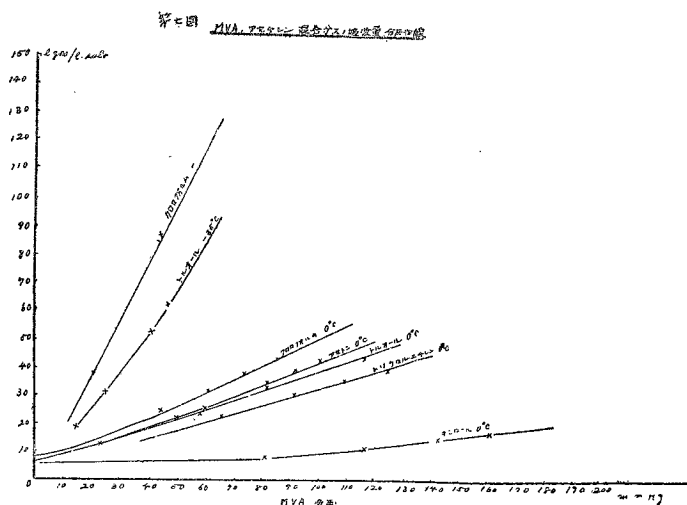
第 6 表

溶剤トルオール，試料ガス MVA 26.4%，アセチレン 73.6%

吸収回数	採取ガス	吸収残量	吸収量	H_2SO_4 吸収残量	残留ガス中 の MVA	残留ガス中 の MVA	吸収全量
	c.c. A	c.c. B	c.c. A-B	c.c. C	c.c. D	% D/C×100	
1	49.6	35.3	14.3	34.2	1.1	3.1	14.3
2	49.8	41.8	8.0	39.0	2.8	6.6	22.3
3	49.8	43.3	6.5	39.6	3.7	8.5	28.8
4	49.8	43.8	5.0	39.0	4.8	10.9	33.8
5	50.0	45.0	5.0	39.1	5.9	13.1	38.8
6	49.5	44.6	4.9	37.7	6.9	15.4	43.7

表中 D はアセチレン中の MVA 量分析法に依り求めた値である。(古川, 工化 昭16, 44, 484)

第7圖は此の方法で求めた各種溶剤の溶解度曲線である。本圖の縦軸は吸収されたアセチレンと MVA との和を表はして居る單獨ガスが吸収曲線から混合ガスに對しては吸収が加成的に行はれるとして混合ガスに對する場合の曲線計算的に求めて第7圖と比較すると 0°C のクロロホルム及トルオールに對しては兩者の結果が非常に良く一致した。然し其の他の場合に對しては未だ測定値が不充分で一般的に一致することを確信することは差控へたい。



6. 考 察

以上の結果を総合するに、深冷法又は加壓深冷法では超低温操作に困難を感じるものであるが、これを低温吸収にて行ふ時は比較的容易に目的を達する事を知る。即ち吸収は低温にする事によりその吸収量を増大し得る事は勿論であるが、特に低温を併用する事により MVA の吸収量のみを急激に増大せしむる結果、その濃縮効果は極めて良好ならしめるのである。而もその効果は -10°C 位から著しくなり、工業的に普通に使用せられる製氷装置にて -20°C 位の低温が得られる事より見てその應用は容易である。

吸収溶剤の吸収能を各温度により測定したが、その選擇的吸収能は殊に低温に於てはトルオール、クロロフォルムが良好である。

又低温吸収法の採用に當り、豫め被吸収ガスを -20°C 位に冷して置く方が MVA 及び水分を豫め捕集して置く意味に於て良い。低温吸収法の其他の利益としては危険な DVA が溶剤に混入しても（吸収以前に大部分捕集されるが幾分混入して来るのは免れない。）溶剤に稀釋されて居り、危険な爆發性樹脂が装置内部に出来る恐れ少く極めて安全に操作出来る點がある。缺點としては溶剤の費用を要する事と追出装置を必要とする點であるが、後者の装置は低温吸収の時は吸収濃度が極めて高く吸収塔と共に極めて小さい容量のもので良いわけで、深冷法（このときも凝縮物の精溜装置を必要とする）に比べて機械的装置が特に大きくなると云ふ事はない。

研究者の一人中村正三は日本化成工業株式会社より合成ゴム研究の爲派遣せられたものであつて本研究の發表を許可せられたる同會社に對し厚く感謝する次第である。又本研究を行ふに際し種々實驗上共力せる化學研究所助手藤原好次氏に對し謝意を表する次第である。

（昭和 16 年 6 月化研講演會講演）