

合成ゴムの工業化に關する研究 (第5報)

連續法に依る MVA の還元に就て

喜 多 研 究 室

工 學 士 古 川 淳 二

工 學 士 塚 本 正

柴 沼 七 郎

1. 緒 言

MVA の還元によるブタジエンの製造に就ては

- (1) パラジウムに依る接觸還元法
- (2) 液狀 MVA の亞鉛末アルカリ液による方法
- (3) 有機電解還元法
- (4) ガス狀 MVA の亞鉛末—中性鹽及醋酸々性液に依る方法

等に就て既に數回に互り報告して來た通りである。

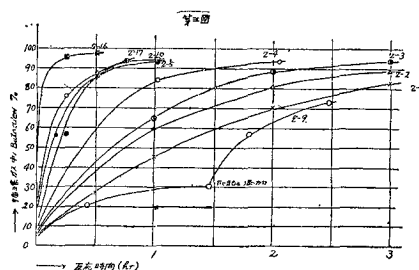
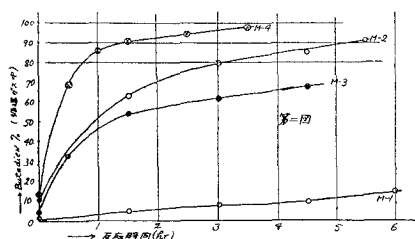
然るに種々の觀點より工業的に實施し得る方法は亞鉛末—アルカリ液に依る方法が最適であると考へられ、唯此の場合還元速度が餘り速かでない爲、中壓のオートクレープ中で液體で處理することが有利な方法とされて來たのである。然し工業的に大規模に行はんとする場合、加壓法は操作が不連續となること、使用 MVA に對し反應液量は非常に大量となる爲オートクレープの容積の非常に大きいものを要し、從つて攪拌等も不充分となり易い缺點のあること、更に發熱反應であるため溫度の調節にも注意を要し、從つて又遊離水素發生による壓力の上昇の危険のあること等、種々の不便な點が考へられる。そこで還元速度を速かならしめることに依つて、ガス狀 MVA の常壓處理法、言ひ換へれば、ガス狀 MVA を還元液中に吹込むのみに依つて生成ガスが直にブタジエンに變へうる如き方法が可能となれば非常に便利であると考へ以下の實驗を行ひ、大體所期の目的を達し得たので結果を簡単に報告する。

2. 實驗裝置及豫備試驗

最初反應液中に MVA ガスを泡出せしめる方法を取つたが、反應はほとんど進行せず亞鉛末は下部に沈澱してガスとの接觸が行はれがたい様思はれたので、次に反應液を攪拌しつつガス

を吹込む方法を採用し、生成ガスを逐次循環することにより4,5時間後に10%濃度のブタジエンの生成されて居ることを認めた。

其處で亜鉛末、液、ガスの三層を十分接觸せしむればよいと考へ急速なる攪拌により接觸の能率をよくする事を目標とし、第1圖の如き装置により二、三の豫備實驗を行つて見た。第1表の如き條件により、第2圖の如き結果を得た。ガス中のブタジエン濃度と言ふのは分析により取りたるガスの分析結果である。攪拌を良好としガスの循環流速を大とし、更に反應液體を大にとることにより、ガスと液との接觸が十分大とならしめうることを知つた。即ち良好なる状態にては3,5時間にて循環ガス中のブタジエン濃度は97%程度に上げることが確められた。



第1表 (ガス循環流量 500 l/hr)

實驗番號	亜鉛(g)	苛性曹達(g)	MVA gas(l)	FeSO ₄ (g)	備考
理論數	25	30	8.0	—	
M-1	100	15% 500 cc	4.4	10	攪拌普通
M-2	100	〃	6.9	10	攪拌急速
M-3	100	〃	8.8	10	流量半減
M-4	100	〃	4.4	10	還元劑倍量

3. 反應液組成に就て

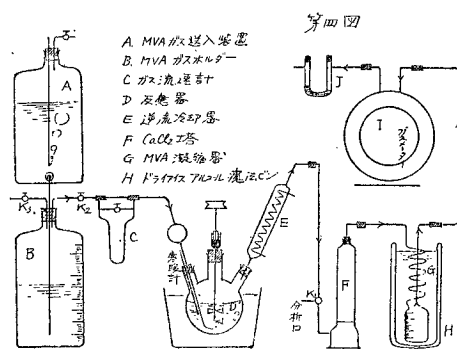
次に前述の如き循環法に依つて反應液組成の適否、添加劑の影響等につき二三の試みを行ひ次の結果の如く反應の促進されて行くことを認めた。(第2表及第3圖参照)

第2表

實驗番號	亜鉛(gr)	苛性曹達(g)	水(cc)	MVA ガス(l)	活性化劑	添加劑
Z-1	150	160	1000	17.5	FeSO ₄ 15g	—
Z-2	300	160	1000	16.5	FeSO ₄ 15g	—
Z-3	150	160	1000	16.1	FeSO ₄ 15g	ネカール 2g

Z-4	150	160	1000	16.5	FeSO ₄ 15 g アルコール 20cc
Z-5	75	80	500	8.0	FeSO ₄ 7 g アルコール 500cc
Z-10	75	80	500	6.5	FeSO ₄ 15 g アルコール 500cc
Z-9	75	80	500	7.6	— アルコール 500cc
Z-16	75	80	500	4.6	CuSO ₄ 7 g アルコール 500cc
Z-17	75	80	500	5.0	FeSO ₄ 7 g アルコール 500cc

これら諸条件による反應の經過は第3圖の通りであつて、活性化剤として鐵鹽等の必要なことは既に發表した通りであるが、(Z-1)(Z-9)を比較すれば鐵鹽を用いた。最も普通の場合(Z-1)が鐵鹽を用ひない(Z-9)の場合に比べて遙に還元は速かである。(Z-2)は亞鉛量を倍加せる場合、(Z-3)はネカール少量を乳化剤として添加せる場合であつて



(Z-1) に比べ相當促進されて居るが、更にアルコールを添加した(Z-4)の場合は促進の度合は遙に大きく、アルコールを多量使用せる(Z-5)の場合は最も速かで約1時間で循環ガス中のブタジエンは94%に達した。

次に(Z-5)と(Z-10)とはアルコールを等量添加せる場合で活性化剤の量を加減したが、圖の如く結果は大差ない。更に(Z-16)(Z-17)は活性化剤として Cu SO₄ と Fe SO₄ との優劣を比較した。銅を使用する場合は鐵の場合より還元の促進はより大きいことが示される。尚ブテンの生成及び遊離水素の發生は從來の結果と同様各々2~3%程度であつた。

結局亞鉛に對し活性化剤を10%前後加へ、アルコールを等量近く添加した還元液が最も適當で1時間循環で94%程度のブタジエン濃度を得た。因に從來の結果と比較して見ると94%ブタジエンを得る爲には

ZN+NaOH	添加劑なし	40 時間以上
	鐵 鹽 添 加	6~8 時間
	鐵鹽+ネカール添加	3 時間
	鐵鹽+アルコール添加	1 時間

の如く所要時間が短縮されて來た。従つてガス狀處理による還元法の十分可能であることを確認し得ると同時に、反應速度が小さい爲困難と見做されたガス狀に於ける連續處理法も可能であると推定されるに到つた。

4. 連続処理法に依る結果

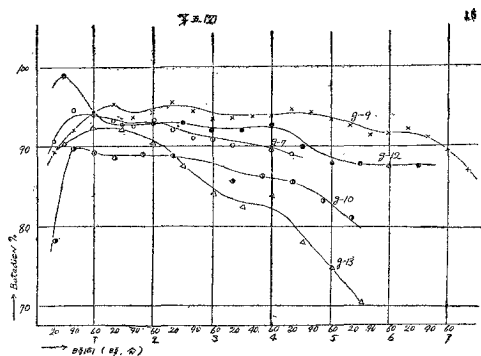
第4圖に示す様な實驗装置を用ひ一定流速を以つて一方よりガスを連續的に吹込み、一回パスしたのみにより高濃度ブタジエンを得んとする方法を試み、詳細に反應の經過をしらべた。結果は第3表、第5圖の通りである。

第3表 （反應溫度 10~15°C, ガス流量 5~5.6 l/hr, 添加劑 FeSO₄ 10 g)

實驗番號	亞鉛量(g)	苛性曹達(g)	水 (cc)	アルカリ濃度 (%)	アルコール量 (cc)	MVA ガス適過量 (l)
當量	100	123.5				34.5
g-7	100	180	1000	15.2	500	25.4
g-9	100	250	1000	20	500	36.7
g-12	100	350	1000	26	500	35.75
g-10	100	180	1000	15.2	250	25.9
g-13	100	180	1000	15.2	800	30.5

(g-7)(g-9)(g-12) はアルカリ量を變更してその影響をしらべた。第5圖に依るとアルカリ量は反應の速度には何等の相違を認めず、何れも 92~94 % のブタジエンガスを連續的に得られて居るが、反應の持續性には多少の影響する様に見做された。即ちモル濃度大なる程持續性は良好である様に考へられる。

次に (g-7)(g-10)(g-13) に就てアルコールの添加量の比較を行つた。アルコールの添加量は反應の速さに影響し、直接生成ガスの % を左右する。即ち添加量小なる (g-10) が曲線は最低位にあり、添加量大なる (g-13) が最高位にある (但し (g-13) はアルコールが途中より二層に分離した爲反應は中途より急激に低下して居る)。結局上記の如き反應條件にては (g-9) の組成が最適であつた。



5. 總 括

以上を總括すると、從來 ZN 末—アルカリ液に依る還元法にては還元速度が小の爲、ガス狀連續處理は不可能と考へられて居たが、

- (1) 活性化劑の添加
- (2) 乳化劑或は溶媒の添加

により非常に反應が促進されることを知り、亞鉛 100 g, 苛性曹達 250 g, 水 1000 cc, アルコール 500 cc, 鐵鹽 10 g の如き組成の反應液にて 5~6 l/hr のガス流量を以て 94 %純度のブタチエンを連續的に得ることに成功した。

研究者中、塚本正、柴沼七郎は日本化成工業株式會社より派遣せられたる當所委託研究員であつて、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。

(昭和 16 年 12 月化研講演會講演)