

プロピレンの塩素化利用に関する研究 (第3報)

アリルクロライドの加水分解 (その2)

井 沢 正 一
小 野 勲
石 栄 焯*

Studies on Chlorine Derivatives of Propylene [3]

Hydrolysis of Allyl Chloride with Alkali Soln. (2)

Shoichi Izawa

Isao Ono

Shih jung-wei

In our previous report, a preparation of allyl alcohol by hydrolysis of allyl chloride with alkali solution in batch system was discussed.

In this paper, the results of the study on hydrolysis in continuous apparatus are reported. Through the experiments conducted, the followings were observed :

- (1) Apparent over-all reaction velocity was found to be governed by diffusion rate between two immiscible liquids at temperatures higher than 70~80°C.
- (2) Optimum condition for higher yield of allyl alcohol was about the same as that of batch experiments. The highest yield obtained was 87.9%. (based on allyl chloride).
- (3) In comparison with the results of batch system, an increase was noted on the yield of diallyl ether, and while a decrease in polymer product.

1. まえがき

前報¹⁾において、アリルクロライドの加水分解反応を回分式オートクレーブで行った結果について報告したが、本報告は続いて行った連続式の実験成績を述べたものである。前報に明らかにしたように、アリルクロライドのアルカリ溶液による加水分解は 120~150°

Cの反応温度において、その反応速度が非常に速いので実際に工業生産を行う場合は、当然連続式にしなければならない。本実験はその場合の基礎資料を得るために行ったものである。

2. 実験方法および装置

- (1) 原料アリルクロライドは市販品を分溜 (44~45

Table 1 Experimental Apparatus

Apparatus	Specification	Maker
Reactor	Volume : 500cc (50%φ×260%H) Nor. Temp. : 300°C Nor. Press : 300kg/cm ² Magnetic Stirrer : 250~1200r.p.m.	Sakashita
Plunger Pump for NaOH Soln.	Capacity : 26 r.p.m. 0~50cc/min. 52 r.p.m. 0~100cc/min. Nor. Press : 300kg/cm ² Valve : 2 stages	Toyo Koatsu Seiki
Plunger Pump for Allyl Chloride	Capacity : 41r.p.m. 0~8.0cc/min. Nor. Press : 50kg/cm ² Valve : 1 stage	Toyo Koatsu Seiki

*東京大学工学部

°C) して使用した。蒸溜品の臭素価は205である。アルカリ溶液としては炭酸塩は炭酸ガスの除去、石灰乳は送液定量ポンプに問題があるので、一番簡単なカセイソーダ溶液のみを使用した。

(2) 実験装置は Fig. 1 に示したようなものを用いた。各機器の大体の仕様は Table 1 のとおりである。

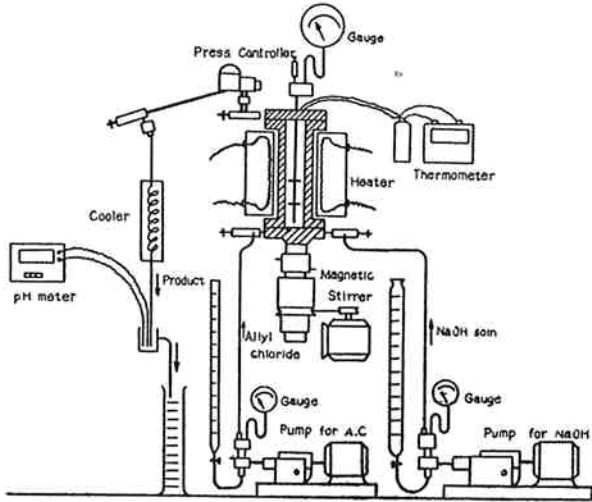


Fig. 1 Experimental apparatus.

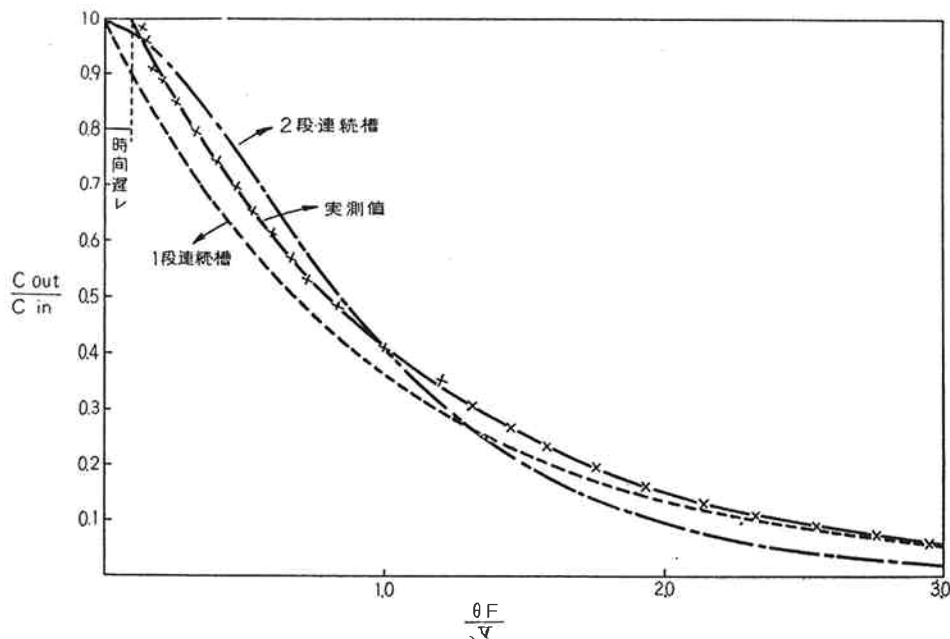


Fig. 2 Residence concentration curve.

図から明らかのように時間遅れを考慮すると測定値の曲線は単一槽の完全混合曲線に一致する。したがってこの反応器はその中のタービン型カキマゼ器の強力なカキマゼ効果によってその混合特性は完全混合であるとみなすことができる。したがって、見かけの反応速度恒数を計算する式として、つぎの一段槽、連続形式の速度式²⁾を用いることができる。

$$\text{一次反応の場合 } k_1 = \frac{Y}{(V_r/F)(1-Y)} \dots (1)$$

(3) 実験操作としては、まずカセイソーダ溶液およびアリルクロライドの送液量、反応温度、圧力、pH等の反応条件が一定となるように定量ポンプおよびヒーター電流を調節し、30~60分経過して定常状態になってから5分間隔で解析のためのデータをとる。所定の実験時間を経過してから反応生成液を集めて濃度を分析したのち、回分式の場合と同様に、分溜によってアリルアルコール、ジアリルエーテルを水溶液から分離する。本実験に使用したアリルクロライド用の定量ポンプは長時間運転になると、一定の送液量を維持することが困難になり、そのために、実験前後においてわずかの濃度変化は避けられなかった。したがってその場合には反応器の容積に相当する生成量の増減を補正して、反応率および収量を計算した。

3. 実験結果および考察

(1) 反応器の混合特性、連続反応器によって反応速度を検討する場合には、まずその反応器の混合特性を知る必要がある。そのため0.1N食塩水の濃度変化を電気伝導度計で追跡して、Fig. 2のような残留濃度曲線を得た。

二次反応の場合

$$k_2 = \frac{Y}{(V_r/F)C_{A0}(1-Y)(M-Y)} \dots (2)$$

k_1 : 一次反応速度恒数(min.⁻¹)

k_2 : 二次反応速度恒数(l/mol, min.)

V_r : 反応器容積(l)

F : 原料液供給速度(l/min.)

Y : 反応率,

C_{A0} : アリルクロライド供給濃度(mol/l)

M : アルカリ/アリルクロライドモル比

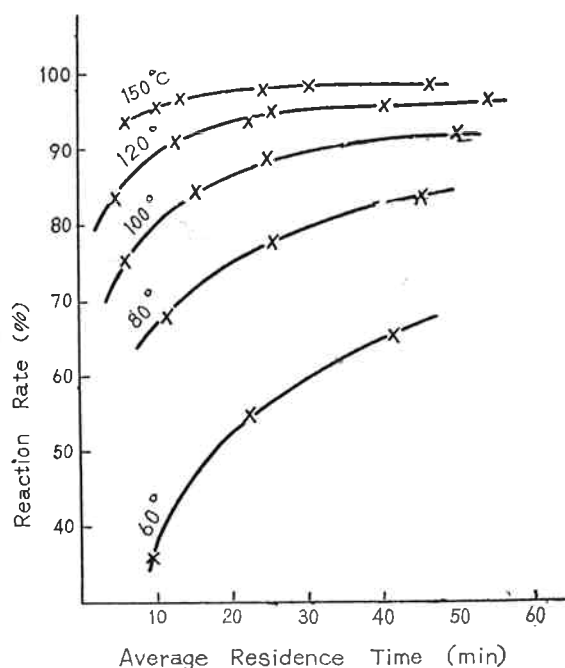


Fig. 3 Reaction curves at various temp.

反応温度との関係を求めると、Fig. 4 のようになる。同図の左下の曲線は前報の回分式実験で得られた数値を比較のために記載したものであるが、これに比べて今回の測定値は著しく大である。また Andrew³⁾氏の25°Cにおける測定値を参考にして曲線を描くと、70~80°Cで直線の屈折が見られるから、この温度以上では物質の攪散速度が律速的になり、70~80°C以下では反応律速の段階とみることができる。なお反応律速段階の活性化エネルギーは直線の傾斜から 22.1kcal/molであった。以上の考察によれば回分式実験との著しい反応速度の差は、攪散律速段階における物質移動速度の相違によるものであり、その原因は、両者のカキマゼ器の混合特性、すなわち回分式の場合は 110r.p.m. のカイ型カキマゼ器、連続式の場合は 1000r.p.m. のタービン型カキマゼ器による相違であることが考えられる。

さらにアリアルアルコールの収量をプロットしたものが Fig. 5 および Fig. 6 である。前者は120°Cの実験値をプロットしたもので他の反応条件は Fig. 3 の場合と同様である。図で明らかなように、回分式の場合と同様な傾向、すなわちアリアルアルコール生成反応のほか副反応が起っているため、アルコール収量は反応率よりもかなり低下している。

(3) 反応温度、前項で述べたように、反応温度は反応速度およびアルコール収量にかなりの影響を与える

(2) 反応曲線 Fig. 3に60~150°Cの温度において得られた反応曲線、すなわち反応率—平均滞留時間の関係を示した。平均滞留時間は、回分式の反応時間に相当するもので、反応器容積を原料液供給速度で割った値、すなわち $V_r/F(\text{min.})$ である。Fig. 3 の反応条件は、アルカリ濃度: 0.6mol/l, モル比 1.1, 廻転数 900~1000r.p.m. 反応圧力 10~15kg/cm² で行ったものである。図によると、反応率は反応温度および平均滞留時間によって著しく影響されることがわかる。この反応曲線上の測定値を前述の計算式に代入して、見かけの速度恒数を求めてみると、回分式と同様に、大体二次反応として速度恒数の恒一性が得られた。その値を Table 2 に示した。つぎにこの恒数と

Table 2 Reaction Temperature vs Apparent Reaction Velocity Constants

Reaction Temperature °C	60	80	100	120	150
React. Vel. Const. (l/mol, min.)	0.145	0.86	2.9	9.0	30.0

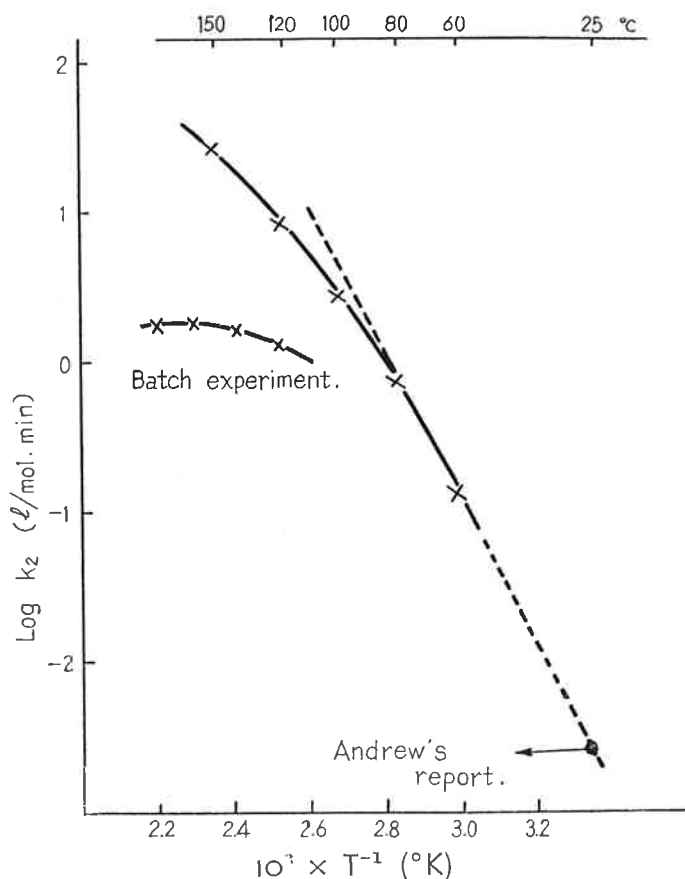


Fig. 4 Reaction velocity constant vs. reaction temperature.

が、Fig. 7には平均滞留時間を 22~24min. に一定にした場合の反応温度の効果を比較した。この結果によると、120°Cと150°Cではアルコール収量にはほとんど差がみられない。また、チアリアルエーテルの生成量が回分式の場合に比べて約2倍に増加しているのが

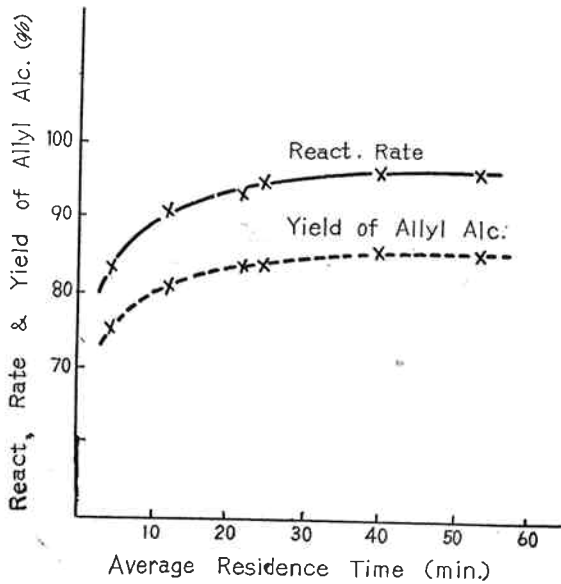


Fig. 5 Effect of av. residence time on react. rate and yield of allyl alc. at 120°C.

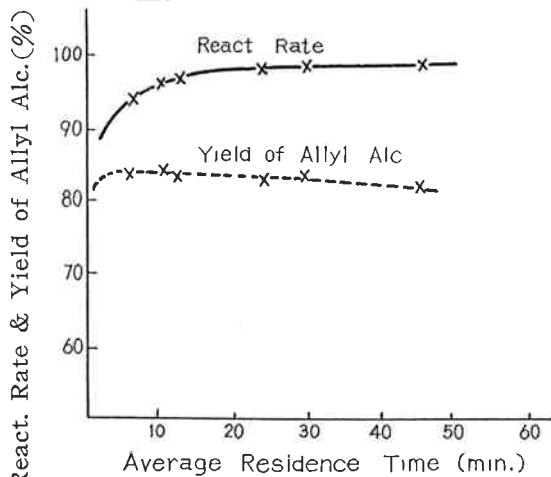


Fig. 6 Effect of av. residence time on react. rate and yield of allyl alc. at 150°C.

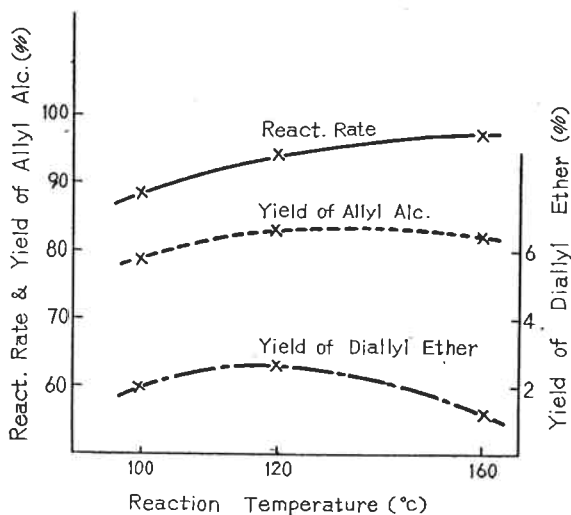


Fig. 7 Effect of react. temp on react. rate, yield of allyl alc. and diallyl ether.

注目される。

(4) アルカリ濃度 アルカリ溶液の濃度を変化した場合の実験結果を Fig. 8 および Fig. 9 に示した。前者は反応温度が120°C、後者は150°Cであるが、いずれも平均滞留時間は 22~24min である。ただし、

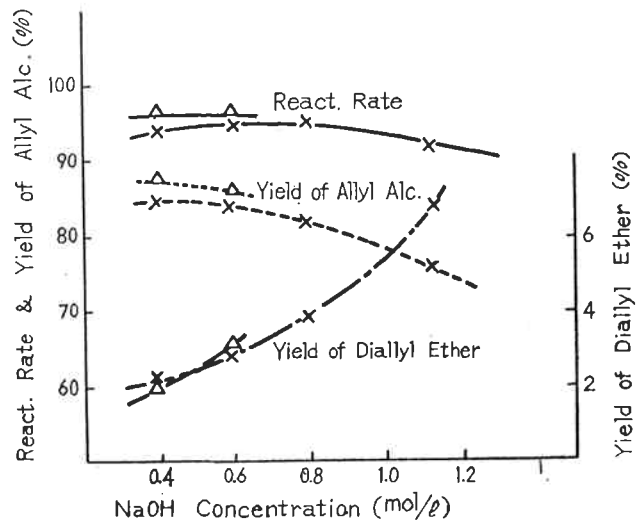


Fig. 8 Effect of NaOH concn. on react. rate, yield of allyl alc. and diallyl ether.

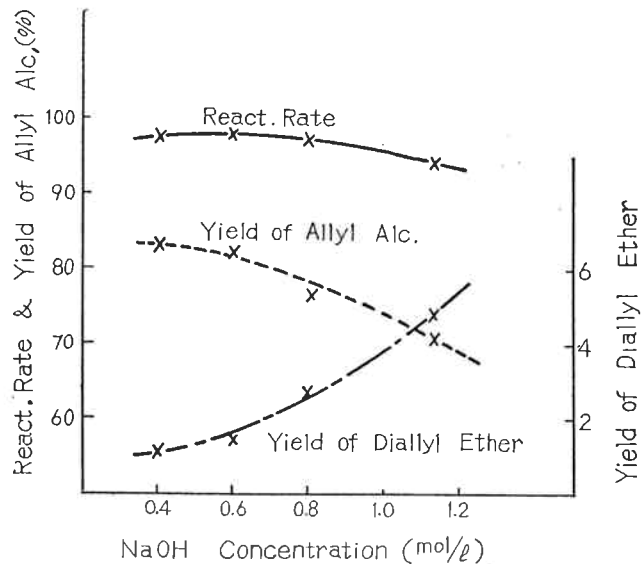


Fig. 9 Effect of NaOH concn. on react. rate, yield of allyl alc. and diallyl ether.

Fig. 8 の最高反応率を示す 2 点は滞留時間が 55~60 min. の場合である。両図より明らかなようにアルカリ濃度が大きくなると、アルコール収量がしだいに低下し反対にチアリルエーテルの生成量が急激に増大する。この現象は回分式の場合と同様であるが、連続式の場合は特にエーテルの生成量が多くなっている。このことは項を変えて考察することにする。つぎにアルカリ濃度と反応率との関係を検討すると、0.8mol/l 以上の濃度の場合には反応率は逆に低くなっている。前述の二次反応式によると、アリルクロライド供給濃

度が大きいほど、すなわち、アルカリ濃度が大きであるほど反応率は高くなるべきであるが、不均一相の反応であるために、供給濃度をある一定値より大にしても、攪散速度がそれに比例しないためと考えられる。

(5) 反応圧力および pH, 前報の回分式の場合と同様、反応圧力の影響は見られなかった。すなわち圧力調整弁によって反応圧力を 5~30kg/cm² の範囲に変えてみたが、反応率およびアルコール収量には、ほとんどその効果は認められなかった。反応系の性質から当然のことと考えられる、pH の影響については、前報に述べたように、副生物であるジアリルエーテルの生成機構から考えて、中性反応が望ましいと考えら

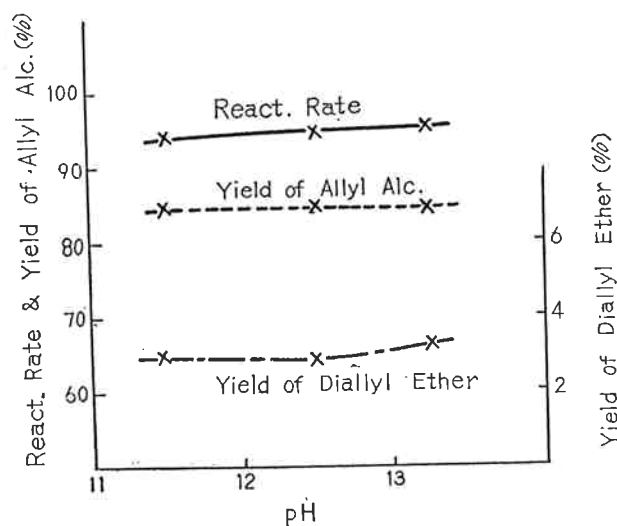


Fig. 10 Effect of pH on react. rate, yield of allyl alc. and diallyl ether.

れるが、実際に反応液の pH を中性に維持することは定量ポンプの送液量のバラツキおよび反応器と pH 電極間の時間遅れのために事実上全く不可能であった。したがってやむをえず pH 11.5~13.5 の範囲でその影響を検討してみたが、Fig. 10 に示すようにこの pH 範囲では、はっきりした効果は認められない。この図の実験条件は、反応温度 120°C, 滞留時間 20~25min. アルカリ濃度 0.6mol/l, アリルクロライドに対するアルカリのモル比は 0.93~1.5 であった。

(6) 回分式実験との比較 以上述べてきたことを、まとめて、前報の回分式実験結果と比較するとつぎのとおりである。

1) 反応速度を比較すると連続式の場合が非常に速くなったが、これはカキマゼ器の混合カキマゼ効果の差にもとづくものである。混合特性が同一であれば、見かけの反応速度恒数は同じであるべきである。したがって理論的には同一反応条件では次式に示すように、アリルクロライドの反応率は回分式が当然大となる。

$$\text{回分式の場合 } Y = \frac{kC_{A0}t}{1+kC_{A0}t} \dots (3)$$

一段槽連続式の場合

$$Y = \frac{(2kC_{A0}t_b + 1) - \sqrt{4kC_{A0}t_b - 1}}{2kC_{A0}t_b} \dots (4)$$

t : 反応時間 t_b : 平均滞留時間

2) 最適条件におけるアリルアルコールの収量を比較すれば Table 3 のとおりである。

Table 3 Comparison of Optimum Condition in Batch and Continuous System

Optimum Condition of Hydrolysis	Batch System	Continuous System
Reaction Temperature °C	120	120
Reaction Time (Residence Time) min.	120	60
Concentration of NaOH soln. mol/l	0.384	0.4
Reaction Pressure kg/cm ²	5~7	5~7
pH	12~13.8	12~12.5
NaOH/Allyl chloride Mol Ratio	1.0	0.98
R.P.M. of Stirrer	110	1000
Reaction Rate of Allyl chloride %	96.3	96.5
Yield of Allyl alcohol %	86.5	87.9
Yield of Diallyl ether %	0.4	2.0
Polymer and Loses	9.4	6.6

連続式がわずかに回分式より高い収量を示しているが、反応条件は大体同様である。

3) 生成液の着色の度合は主成物および装置の腐食による水酸化鉄の多少によるが、回分式の場合は反応液が濃褐色であるが、連続式の場合は、薄い黄褐色である。すなわち、重合主成物および装置の腐食は連続式の場合が望ましい結果を与える。

4) 連続式では前述のようにジアリルエーテルの生成量が倍増する。これを速度論的に解析すればつぎのような理由にもとづくものである。いま、アリルアルコールの生成反応を(5)式ジアリルエーテルの副生反応を(6)および(7)とすると、



(5)(7)の両反応はいずれも見かけ上、二次反応として進行するものとすれば、それらの速度式は次式のようになる。

$$-\frac{dC_{\text{RCI}}}{dt} = k_a C_{\text{RCI}} \cdot C_{\text{OH}'} + k_b C_{\text{RCI}} C_{\text{RO}'} = k_a C_{\text{RCI}} \cdot C_{\text{OH}'} + k_b K C_{\text{RCI}} C_{\text{ROH}} C_{\text{OH}'} \dots\dots (8)$$

$$\frac{dC_{\text{ROH}}}{dt} = k_a C_{\text{RCI}} \cdot C_{\text{OH}'} - k_b C_{\text{RCI}} C_{\text{RO}'} = k_a C_{\text{RCI}} C_{\text{OH}'} - k_b K C_{\text{RCI}} C_{\text{ROH}} C_{\text{OH}'} \dots\dots (9)$$

$$\frac{dC_{\text{R}_2\text{O}}}{dt} = k_b C_{\text{RCI}} C_{\text{RO}'} = k_b K C_{\text{RCI}} C_{\text{ROH}} C_{\text{OH}'} \dots\dots (10)$$

K : (6)式の平衡恒数

ある濃度におけるジアリルエーテルの収量は

$$\begin{aligned} \phi_{\text{R}_2\text{O}} &= \frac{-dC_{\text{R}_2\text{O}}}{dC_{\text{RCI}}} = \frac{k_b K C_{\text{RCI}} C_{\text{ROH}} C_{\text{OH}'}}{k_a C_{\text{RCI}} C_{\text{OH}'} + k_b K C_{\text{RCI}} C_{\text{ROH}} C_{\text{OH}'}} \\ &= 1 - \frac{k_a}{k_a + k_b K C_{\text{ROH}}} \dots\dots (11) \end{aligned}$$

連続式と回分式とを比較する場合、前者のアルコー

ル濃度 C_{ROH} は常に一定であるが、後者は反応の前半には、そのアルコール濃度は連続式に比べて常に小であるから、(11)の示すようにエーテル収量が少なくなると考えられる。

5) 連続式の最も大きな特徴は、本反応が加圧反応であるために単位時間、反応量の単位容積当りの反応量が回分式に比べて非常に大きい点である。なぜなら回分式で行う場合は、反応時間そのものよりも薬品の仕込、加熱、冷却および生成物の取出しに長時間を要するからである。

4. むすび

アリルクロライドのカセイソーダ溶液による加水分解反応を連続反応装置で行い、つぎのような結論を得た。

1) 本反応は $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 以上の温度では、アリルクロライド—水溶液の攪散が律速的であるからカキマゼ器のカキマゼ効果が見かけの総括反応速度を支配する。

2) アリルアルコールの最高収量を得るためのおもな反応条件は回分式の場合とほとんど同様である。アリルアルコールの最高収量は87.9%であった。

3) 回分式に比較して、ジアリルエーテルの副生量が倍増したが、重合主成物は反対に減少した。

文 献

- 1) 井沢, 小野: 東洋曹達研究報告4, No.1, (1960)
- 2) 化学工学協会編: 反応工学, (1959)
- 3) L. Andrews: J. Am. Chem. Soc. 70, 3456 (1948)

本研究を行うにあたり常に御助言を戴いた東大工学部、安東教授、牛場氏、神谷氏に厚く御礼申し上げます。