

氏 名 (本籍)	須 ^す 々 ^ず 木 ^き 琳 ^{りん} 之 ^の 助 ^{すけ} (東京都)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 第 1 7 9 号
学位授与年月日	昭和48年2月7日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和17年9月 東北帝国大学工学部化学工学科卒業
学位論文題目	α -オレフィンのスルホン化に関する反応工学的 研究 — 瞬間不可逆反応を伴う気液間反応器の解析 —
	(主査)
論文審査委員	教授 前田 四郎 教授 山口 格 教授 大谷 茂盛 教授 只木 慎力

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

合成洗剤は1916年第1次大戦中ドイツでブチルナフタリンのスルホン酸塩が工業化されたのがその始まりとされているが、今日のように石鹼にかわって広く使用されるようになったのは第2次大戦以後のことであり、その主たるものはテトラプロピレン型アルキルベンゼンスルホン酸ソーダを主成分とするものであった。しかしこの種の洗剤はアルキル基が分岐しており、その第三級第四級炭素が廃水中で微生物により分解されにくく、いわゆるハード型洗剤でしかも低濃度でも泡立つなどの特徴があり、いわゆる河川公害の一因に算えられた。

その後これらの廃水中の問題を取除くため微生物による分解の比較的容易な直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ソーダを主成分とする洗剤が開発、企業化されソフト洗剤とよばれて現在使用

されている。

しかし、微生物による分解のより容易なそして洗剤性能の優れた合成洗剤の開発を要望する声も当然のことながら強く、それを満たすものとしてベンゼン核の入らない α -オレフィンスルホン酸ソーダが見出され、経済的に工業生産しうるか否かが問題となってきた。つまり原料である α -オレフィンおよびスルホン化剤が低廉かつ安定に供給されうるかどうか、優れたスルホン化反応器が存在するかあるいは開発しうるかが問題となった。

α -オレフィンに関しては1965年Chevron社がwaxの熱分解法により生産して以来、同様な方法でその後Esso社、Shell社などが、またエチレンのZiegler重合法によってGulf社、Ethyl社などがそれぞれ生産を開始しているので、安定かつ経済的に供給されうる見通しは十分あった。

一方スルホン化剤としては従来濃硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸などが主に用いられてきたが、多量の廃酸が副生することやスルホン化物中にこれらスルホン化剤が混入するなどの欠点があった。しかるに第2次大戦後まもなくAllied社によって安定化無水硫酸が製造されるや SO_3 ガスが容易に得られるようになった。そして前記廃酸副生などの欠点のないことと相俟って希釈 SO_3 ガスがスルホン化剤として一躍脚光を浴びるに至った。直鎖アルキルベンゼルのスルホン化剤としても、また α -オレフィンのスルホン化剤としても希釈 SO_3 ガスは最適であり、かつ石油精製回収硫黄を原料として安定に供給されうることが予想された。

かくして気液間連続反応器がスルホン化反応器として使用されるようになり、特に直鎖アルキルベンゼンのスルホン化反応器としては二重円筒型の濡壁塔式反応器が広く世界で重用されるに至った。これは α -オレフィンの場合にも使用しうるものと考えられた。この反応器は二重円筒の間に回転体を入れてあるため間隙が狭く、装置の製作、据付けおよび運転に際して細心の注意を必要とすることなど、直鎖アルキルベンゼンのスルホン化反応の場合でも必ずしも欠点のない装置というわけにはいかない。

本研究は新しい α -オレフィンのスルホン化反応器の開発およびその操作条件の確立を目的としたものであり、これら研究より新しい形式の反応器を開発し最終的に日産10トンのプラントを設計、建設し、新原料 α -オレフィンを用いた合成洗剤の工業化という成果をおさめた。

本文はこれらをまとめたもので全9章より成る。

第1章は緒論である。

第2章は現在使用されている気液間反応器を定性的に考察したもので、 α -オレフィンのスルホン化反応のような高速、高発熱反応に適する気液間反応器としては結局並流式濡壁塔が最適であると結論した。

第3章～第5章では瞬間反応を伴う気液間物質移動特性を理論的に考察し、総括反応速度に

及ばず諸因子の影響を論じた。第3章はガス境膜抵抗に比しガス本体中の乱流拡散抵抗が極めて小さい場合に関するもので、第4章はガス本体内の乱流拡散抵抗が無視しえない場合を論じたものである。さらに第5章は気液界面近傍には反応成分を含まないガスのみを流すいわゆるエアーカーテン効果に関するものである。第6および第7章はそれぞれ小規模および中規模の実験装置を用いて行った実験結果を述べたものである。

第8章は以上の結果を基にして新たに開発した工業規模反応器の運転現況を述べたものであり、第9章は総括である。

第2章 α -オレフィンスルホン化反応器

α -オレフィンのスルホン化反応器として、並流式の連続濡壁塔を採用することを述べた。

希釈 SO_3 ガスによる α -オレフィンのスルホン化反応は反応速度が大きい高発熱反応で逐次的にスルホン化してゆき高温では着色生成物を生じ易い。そのため反応器を選択する場合、気液接触面積が大きいということに加えて反応熱除去の容易なこと、液の滞在時間分布の狭いことに特に留意する必要がある。

そこで充填塔式、棚段塔式、ガス吹込攪拌槽式、気泡塔式ならびに濡壁塔式をこれらの観点から定性的に比較し、上記目的には濡壁塔式がよいと結論した。そして総括反応速度を平滑化するためには理論的には向流式がすぐれているが、ミストが発生しやすく、かつそのミスト自体が反応により着色、炭化するおそれがあるので、この場合は並流式を採用すべきであると考えた。

第3章 瞬間反応を伴う気液間反応器の特性に関する理論的考察

その1 ガス本体中の流れと直角な方向の乱流拡散が極めて大きい場合

境膜説に基づいて瞬間反応を伴う並流連続式気液反応器の特性を理論的に考察した。そして一般的に総括反応速度は、入口近傍において大きく、反応管長が長くなるとともに小さくなること、入口A成分ガス濃度、および入口B成分液濃度などの影響が極めて大きいことを見出した。

ガス相中の成分Aが液相に吸収され、液相中で液相成分Bと瞬間不可逆反応を起す場合、境膜説によれば、次の二通りの場合が考えられる。

$$(1) \quad k_G D_A C_A \geq k_L D_B C_B \text{ のとき}$$

このときは液境膜内に反応面が存在しAの吸収速度にはAのガス境膜内物質移動速度、AおよびBの液境膜内移動速度の両者が関与する場合。

$$(2) \quad k_G D_A C_A < k_L D_B C_B \text{ のとき}$$

このときは反応界面は気液接触面となり、Aの吸収速度がAのガス境膜内移動速度の場合。

濡壁式反応器を用いた定常反応操作では、位置(Z)によって各境膜外縁濃度が変わるため移動速度も変わり、従って反応面も(1)の場合になったり、(2)の場合になったりする。この点を考慮しながら装置特性について検討した。

すなわちガス本体では流れに直角な方向(X方向)の拡散は無限大とし、ガス及び液境膜の物質移動抵抗の差によって、次の四つの場合に分けて考えた。

- (1) 反応の始めから終まで常に反応面は液表面にある。
- (2) 反応の始めから終りまで常に反応面は液境膜内にある。
- (3) 反応の始めは液表面にあるが、途中から液境膜内に反応面がうつる。
- (4) 反応の始めは液境膜内にあるが、途中から液表面に反応面がうつる。

そして各場合について理論式を求め、総括反応速度に及ぼす種々のパラメータの影響を理論的に考察した。AとBのモル比一定の条件下で入口A成分ガス濃度を大にすると入口近傍におけるB成分の減少は急速であり、総括反応速度におよぼすこの影響が極めて大きい。したがって、もし高発熱反応の場合、たとえ除熱方法をうまく考慮したとしても、反応器入口近傍での温度上昇はある程度避けられないと思われた。

また、液境膜移動係数(k_L)を大にするとB成分の減少度は大きくなり、その影響は大きいがある k_L になるとそれ以上 k_L を増加しても、ほとんど総括反応速度に影響を与えなくなってしまう。これは液側の物質移動抵抗が小さくなり、主としてガス側物質移動過程が律速になったためと考えた。また、ガス境膜移動係数(k_G)を大にしてゆくとB成分の減少度は大きくなってゆくが、その影響度は徐々に小さくなってゆく。これはある程度の k_G まではガス側物質移動律速であるため総括反応速度は k_G に直接比例するが、さらに k_G が大きくなると液側物質移動抵抗も大になってくるためである。

次に、液中拡散係数の比 D_B/D_A が大になるとB成分の減少度が大きくなるが、これもある程度以上になるとこの影響はなくなった。これは D_B が大きくなると液境膜内の反応界面の位置が徐々に気液界面に近ずき、ついには気液界面に一致し、それ以上 D_B が大になってもガス側物質移動が律速になるため D_B/D_A の影響がなくなるのである。

また、供給ガス量を大にし、それに逆比例させて入口A成分濃度を小にする(Aのモル流入速度は一定)と、総括反応速度が急激に小さくなってゆくの、反応器入口近傍における総括反応速度を低下させるには、供給ガス量のみを大にしていっても、達成しうることを明らかにした。

α -オレフィンのスルホン化反応は、高発熱反応でしかも原料オレフィンの熱分解等が起り易いので、局部的なものであったとしても総括反応速度が異常に大きいことは望ましいことではない。このような観点から、ガス供給速度を大にし入口A成分ガス濃度を小にすることは、反応器入口近傍での総括反応速度を下げる上に大いに役立つが、その反面大きな反応器を要するという不利を免れ

難い。従ってさらに反応器の操作方法を工夫する必要がある事を述べた。

第4章 瞬間反応を伴う気液間反応器の特性に関する理論的考察

その2 ガス本体中のX方向乱流拡散が有限の場合

ガス本体中の物質移動抵抗をも考慮した場合について、前章と同様に理論式を求め定量的に考察した。ガス本体でのX方向の乱流拡散係数(E)が有限の場合も定性的には前章と同様の結果となるので、主としてEの影響を調べ、この影響が顕著にあらわれる条件について考察した。

反応器入口においてはガス境膜外縁濃度はEの大小によらず同じなので、入口近傍の総括反応速度もほぼ同じ値を示した。しかし管長が大になりAが吸収されるにつれ、Eの大なる方が総括反応速度は大きくなった。これはEが大きいとガス本体より移動してくるAも多いので、ガス側境膜外縁濃度はあまり下らず吸収速度が大きいためである。しかしさらにEを大きくしてゆくと、主たる抵抗はガス境膜内に移ってしまうため、その影響は徐々に小さくなり、ついにはみられなくなってしまう。

また、ガス側に比べ液側の物質移動抵抗がかなり大きい場合には総括反応速度はEによってほとんど変わらない。これは液側の物質移動抵抗が大きいため、ガス本体中にはほとんど濃度勾配がなく、ガス境膜外縁濃度がEによってあまり変化しないためである。

α -オレフィンのスルホン化反応の場合、高発熱反応であるところから局部的なものであったとしても反応速度が異常に大きいことは望ましいことではなかった。このような観点から、Eによる反応速度の制御は液側およびガス境膜物質移動速度が相対的に大きい場合にのみ期待しうること、それらが小さい場合には別の工夫を必要とする事を明らかにした。

第5章 瞬間反応を伴う気液間反応器の特性に関する理論的考察

その3 エアーカーテン効果について

瞬間反応を伴う並流連続式気液間反応器の特性を、エアーカーテン効果をも考慮して第3章、第4章と同様に境膜説に基づいて理論式を求め定量的に考察した。そして、一般にガス境膜内の物質移動抵抗が相対的に小さい場合、エアーカーテン効果が顕著で総括反応速度の平滑化を期待しうることを述べた。

入口近傍での急激な反応をやわらげる方法として、ガス供給速度を大きく、入口A成分濃度を小さくする事が考えられたが、反応器容積が大きくなる欠点があった。また、ガス本体の乱流拡散係数Eを小さくする事も一方法であるが、第4章で述べられたようにそれはある条件域に限られていた。最も望ましいのは、反応が反応器全体を通して平滑化されており、しかも反応器容積

も大きくならない場合である。これを満たす一方法として、A成分を含んだガスを反応器の種々の場所から供給する事が考えられるが、反応器の構造が複雑になり、液流が乱されたり、さらにはミストが発生することになりかねず、必ずしも好ましいことではない。

そこで液膜から遠い部分Ⅰにのみ反応成分Aを含んだガスを導入し、液膜に近い部分Ⅱには不活性ガスのみを流すとするエアーカーテン方式について考えてみた。しかるとき反応器入口近傍のガス側境膜外縁A成分濃度はかなり小さいが、流下するとともに気相Ⅱの部分をAが乱流拡散してくるため徐々に増加することになり、反応器全体として総括反応速度は平滑化され温和な反応を期待しうる。

理論式の計算の結果、ガス境膜に対して気相本体内の乱流拡散による物質移動抵抗が極めて小さいときには、たとえ反応器入口におけるガス境膜外縁濃度が0であってもすぐに総括反応速度が増加し、エアーカーテンがあってもなくてもほとんど同じ状態になった。

しかし、気相本体の乱流拡散による物質移動抵抗が相対的に大きくなると、エアーカーテン部分を通過し、気相全体に分散するのに時間が必要になるため、かなりの管長までエアーカーテン効果があらわれた。またこの場合反応器入口近傍の総括反応速度はエアーカーテンなしの場合に比べて小さく、かつ平滑化しており、エアーカーテンによる総括反応速度の平滑化をかなり期待しうることを見出した。

第6章 小型濡壁塔による α -オレフィンのスルホン化反応

小型濡壁塔による α -オレフィンのスルホン化反応実験を行い、第3、第4ならびに第5章の結果を比較した。液に対する SO_3 の溶解度係数 m 、ガス本体内乱流拡散係数 E 、ならびに、ガス境膜および液境膜物質移動係数 k_G および k_L の値が必ずしも明確でないため実測値は理論式と必ずしも一致しなかったが、液流速、ガス流量、ガス濃度、および管長などの影響を定性的には十分説明しうる結果を得た。

エアーカーテン方式を用いた実験によれば、反応管長20cmのとき液の平均滞留時間は0.5~1秒、ガスのそれは0.003~0.006秒と極めて小さい値にもかかわらずすでに α -オレフィンは50%程度反応しており、定性的ではあるが極めて早い反応に属することがわかった。またエアーカーテンを取り去った実験結果はエアーカーテンのあるそれに比べ、未反応のまま流出するB成分の濃度が小さく、総括反応速度がさらに早いことがわかった。これらのことは第4、第5章で得た理論的考察結果とも一致する。

α -オレフィンの総括スルホン化反応速度はエアーカーテン方式を用いると、反応器入口より少し離れたところに極大値をもち、かつ発熱量も大きいことから、反応器上部に極大値をもつような温度分布が予想されるが、実測によれば、全長100cmのとき反応管長10~20cmのとこ

ろに極大値を示した。(その値は例えば、冷却水温が22℃の場合、60℃を示した。)これは生成物の色調を悪化させるので工業の見地から考えると、たとえ局部的なものであっても液温が上がることは好ましくなく、除熱方法が極めて重要であることが示唆された。

第7章 二重円筒型濡壁式反応器による α -オレフィンのスルホン化反応

小規模単一管の実験結果から、工業規模の装置を設計する前段階として中規模の実験を行い、理論式と比較し概ね一致する結果を得た。

そして、 α -オレフィンのスルホン化反応装置としては、回転体のないしかもエアーカーテンを考慮した二重円筒型濡壁式反応器を採用すべきであると結論した。

従来アルキルベンゼンのスルホン化反応器として、回転体のついた二重円筒型濡壁塔が設置面積のわりに反応面積を大きくとりうるという長所があるとされていた。そこでこの形式による α -オレフィンの中規模実験を行ったところ、小規模実験の場合より反応生成物中に副反応物のジスルホン酸が多く、かつ多少着色するという結果を得た。これは回転体によって反応ガスが攪拌され、総括反応速度が大きくなり、極大温度の上昇を示し、しかもミストの発生が多く、そのミストが断熱に近い状態で反応してその一部が液にもどったためと思われた。(この時冷却水温は25℃で極大温度は100℃を越すこともあった。)ところが回転体を取り去り、エアーカーテンを考慮した二重円筒型濡壁塔で実験を行ったところ、最大液温は高くても70℃程度で、しかも生成物の色調が良く、ジスルホン酸量も少なく極めて良好な結果を得た。

第8章 実装置における α -オレフィンのスルホン化反応

10ton/day規模の α -オレフィンスルホン酸ソーダ製造装置を設計、建設するにあたって、前章までの結果から、総括反応速度を平滑化することを目的としたエアーカーテンを用いた新しい型式の反応器を使用することとし、外筒径386、内筒径374、高さ2000mmの二重円筒型濡壁塔を製作、運転し、その現状を述べた。

運転結果は、液供給量を変えてもいずれも96%程度の反応率で、ジスルホン酸7%、吸光度200以下の良好な製品が得られ、また液最高温度は65~70℃で、全般的に中規模実験結果と比較してもむしろ良好であった。そのほか高速回転体がないため構造が簡単で、製作、運転が容易であり、騒音、振動もなく、さらに従来の反応器に比べて0.2~0.4Kg/cm²程度圧力損失が少ないなどの利点があり、現在順調に運転されている。

第9章 総括

オレフィンスルホネート製造研究は、 α -オレフィンと希釈SO₃ガスの気液間反応で製造する

のが最適であり、問題点として新たなスルホネーター開発の必要性があることを指摘された。

そこで数ある気液間反応器のうち、滞在時間分布と熱移動の観点から、 α -オレフィンのスルホン化反応器として濡壁塔を、またミスト発生を抑制するため向流式でなく並流式を採用すべきことをまず論じた。

ついで瞬間反応を伴う気液間物質移動特性を理論的に考察し、ガス本体中のX方向乱流拡散が極めて大きい場合には、総括反応速度は反応器入口で大きく、Zとともに小さくなること、 k_G 、 k_L 、 C_{A0} 、 C_{B0} などの影響が極めて大きいことなどの結果を得た。 α -オレフィンのスルホン化反応は高発熱反応であるため、反応速度が大きいときには除熱し切れず、温度の急上昇を招きかねぬことから反応器入口における総括反応速度を、むしろ低下させる必要があること、そのためにはガス中の SO_3 濃度を下げるのが一法であるが、反応器があまりにも大きくなるので、さらに工夫する必要があることもわかった。

ガス本体中のX方向乱流拡散の影響については、反応器入口における総括反応速度は乱流拡散の大小によらぬこと $k_G \times x_G / E$ が小さい場合は総括反応速度に対するEの影響が小さいことなどを見出した。したがって反応器入口近傍の総括反応速度を下げるには別の工夫を必要とすることがわかった。

これらのことから気液界面近傍に不活性ガスのみを導入するエアーカーテン方式を定量的に考察したところ、反応器入口近傍の総括反応速度を低下させうること、 $k_G \times x_G / E$ が大きい場合反応器内の各位置における総括反応速度をかなり平滑化しうることなどの知見を得た。このことより従来アルキルベンゼルのスルホン化に使用していた反応器は、回転体があるためガス本体中のEが大になる結果を招き、必ずしも最適といえないことを明らかにした。

引続いて小型濡壁塔による実験を行ない、エアーカーテンを取去ると総括反応速度が大になること、液流量を大、 C_{B0} を小にすると反応率が小になること、反応管上部に温度の極大値が存在することなど前章までの考察を裏付ける結果を得た。

二重円筒型濡壁塔による中規模実験によって、回転体を設置した場合はそれを取去りエアーカーテンを付した場合と比べ、反応率も最高温度も大であり、また生成物の吸光量も大きく製品色調としては必ずしも満足のものとはいえないことを確め、これらのことより回転体をつけないエアーカーテン方式の二重円筒型濡壁塔をスルホン化反応器として採用することにした。

以上の結果から工業装置を設計、建設し操業に入ったが反応率、反応生成物組成、色調等はいずれも優良であり、現在順調に運転されている。

(使 用 記 号)

- C_A : ガス本体中の A 成分の濃度
 C_B : 液本体中の B 成分の濃度
 D_A : 液中における A 成分の拡散係数
 D_B : 液中における B 成分の拡散係数
 E : ガス本体中の A 成分の乱流拡散係数
 k_G : ガス側境膜物質移動係数
 k_L : 液側境膜物質移動係数
 m : 溶解度係数
 X : ガス相の中心から液表面方向への長さ
 X_G : ガス相の中心から液表面までの長さ
 Z : 位置又は高さ

審査結果の要旨

炭素数12前後の α -オレフィンスルホン酸ソーダは洗浄能力もすぐれており、かつ微生物にも分解されやすいいわゆるソフトな合成洗剤として近年脚光を浴びている物質である。しかし、その製造工程の一つである α -オレフィンのスルホン化反応は発熱量が大きく、かつ反応速度も速いという特殊な反応であるため、従来使用されている気液間反応器では運転が難しく、かつ温度が上昇して製品が着色するなど不都合なことが生じ、むしろ反応速度を抑えることが必要である。

本論文はこのような反応に適する新しい気液間反応器の開発およびその操作条件の確立を目的として行なった研究をまとめたもので、全9章よりなる。

第1章は緒論で、本研究を行なうにいたった動機および目的を述べたものである。第2章では従来の気液間反応器を定性的に考察し、並流式濡壁塔が本反応に最適であると結論している。

第3章、第4章および第5章では瞬間反応を伴う気液間物質移動の理論式を誘導し、総括反応速度に及ぼす諸因子の影響を論じている。すなわち、第3章ではガス側境膜抵抗に比してガス本体中の乱流拡散抵抗が極めて小さい場合を取扱っている。一般に総括反応速度は反応器入口近傍において極めて大きく、反応器内を流下するにつれ急速に低下すること、反応器入口近傍の総括反応速度を抑えるためには気相中の反応成分濃度を低下させるのが効果的であるが、所定の反応を達成するためには反応器の長さがかなり大になる不利を伴うなどの結果を定量化するのに成功している。

第4章ではガス本体の乱流拡散抵抗も無視しえない場合を論じ、総括反応速度の制御に及ぼす乱流拡散係数の影響を定量的に検討している。第5章では気液界面近傍に反応成分を含まぬガスを導入するエアカーテン効果を論じている。この場合総括反応速度ははじめ小さいが、反応成分がエアカーテン部を乱流拡散して気液界面に到達するので、反応速度は徐々に大になり全体として平滑化されることを明らかにしている。

第6章および第7章では以上の理論解を実験結果と比較している。第6章は小型硝子管濡壁塔、第7章は中規模二重管型濡壁塔を用いて行なった実験結果に関するもので、いずれの場合も前記エアカーテンが反応を穏和な条件で行なわせるのに効果的なこと、総括反応速度が全体として平滑化されていること、上記理論値がほぼ実験値と一致することなどを見出している。

また、第8章では以上の結果をもとにして設計、製作したプラントが順調に運転され、しかも装置構造が簡単であるにもかかわらず良質の製品を得るのに成功したことを述べている。

第9章は総括である。

以上要するに本論文は、すぐれた新しい反応器の開発、その理論的、実験的解析、ならびに新洗剤合成反応への応用を述べたもので、化学工業ならびに反応工学に資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合格と認める。