について反応速度を実測することは不可能に近い。従ってシミュレーションによって反応系全体の機構の検討および定数の決定を行なうことは重要な意義をもってくる。しかし、一方自由度から考えて全部の反応速度定数をきめることはできないから、文献およびその他の実験値を用いて変数を消去していくことも必要である。ここで行なった解析の前提条件では k_j の仮定その他にまだ不確実な点もあるが、これを採用する限り 6・4 に示した結果が得られる。

計算機上で種々の仮定を行なって演算をすることは、全体のシステムが各独立変数にどのように影響されるかを具体的に知ることができる。もし独立変数をいかに変えても現象を説明し得ない

ならば、数式モデルあるいは実験にもとってその妥当性を判断する必要がある。いずれにして計算機実験を行なうことにより、系を支配する要因や問題点が明らかになれば、必要な場合さらに実験を追加することにより解析を進めることもできる。

本報では前提条件の範囲では、前報¹⁾における不完全な点を補って反応系の追跡を確立することができた。しかし 6 で述べた問題点もあるので、今後さらに実験も行なって解析を進めていきたい。

最後に計算機使用の便宜を与えて下さった東洋高压工業株式会社に感謝致します。

ブテニルノルボルネン合成のパイロット試験

(昭和 42 年 9 月 29 日 受理)

甲賀 裕基・田中 清三郎・松久 誠吉^{*1}

ジシクロペンタジエン (DCP) と 1,4-ヘキサジエンの Diels-Alder 反応により、EPT の第 3 成分として有用な 5-(2'-ブテニル) 2-ノルボルネン (BN) を合成する際の動力学をパイロット規模の連続式管型反応器を用いて検討した。この反応は多くの副反応をともなう複雑な逐次並発反応であるため、おもな反応生成物 (BN, 5-アリル-6-メチル-2-ノルボルネン, DCP の重合体) から反応のメカニズムを仮定し、各素反応の反応速度定数をディジタル計算機 (IBM 7040) を用いて、山登り法 (最小 2 乗法) でもとめるという方法をとった。得られた反応速度定数を用いて計算した各成分の濃度の計算値と実測値の間には良い一致が認められた。DCP の重合防止のため原料の予熱ができず、反応器の入口部分では非等温系となっているにもかかわらず、等温反応として取扱ったため厳密な結果は得られなかったが、実用上スケールアップに有用な知見が得られた。

1 緒 言

EPR にイオウ加硫性をあたえるための第 3 成分としては、ジシクロペンタジエン (以下 DCP と略す)、1,4-ヘキサジエン (以下 HD と略す)、メチルテトラヒドロインデンなどが使用されている。ジシクロペンタジエン (以下 CP と略す) と非共役ジエン類から Diels-Alder 反応によって合成されるノルボルネン類も、EPR の第 3 成分としてすぐれた性質をもっている。そういった観点から CP と HD の Diels-Alder 反応による 5-(2'-ブテニル) 2-ノルボルネン (以下 BN と略す) の合成をパイロット規模の連続式管型反応器を用いて検討した。

化学反応装置をスケール・アップする場合の第一歩は、反応のメカニズムおよび各素反応の反応速度定数を知ることであるが、CP と HD から BN の合成は多数の副反応をともなう逐次並発反応であり、反応条件を変え実験的に動力学を解析する従来の方法は適用がむずかしい。また動力学解析にはアナログ計算機

を使用する例¹⁾が多いが、素反応の数が多く決定すべきパラメーターが多数ある場合には、アナログ計算機に用いられる試行錯誤法では限界がある。そこで本研究では、ディジタル計算機 (IBM 7040) を用い、反応速度定数を決定した。

ディジタル計算機を用い反応速度定数などのパラメーターを決定する方法には Gauss-Newton 法、山登り法²⁾、両者の混合法³⁾がある。ここでは山登り法を採用した。山登り法の最も単純なものが最急勾配法⁴⁾であるが、収束が遅いという欠点があるので、ここでは 2 次の微係数まで考慮した比較的能率の良い方法⁵⁾を用いた。

2 理 論

2・1 反応のモデル

DCP と HD から BN を合成する場合の副反応としては、CP と HD の 4 位の 2 重結合が反応して 5-アリル-6-メチル-2-ノルボルネン (以下 AMN と略す) を生ずる反応および CP の単独重合⁶⁾がある。これらからつぎの仮定をおいてモデルを作成した。

- 1) T. J. Williams, "System Engineering for the process Industries", McGraw, New York (1961).
- 2) O. L. Davis, "Design and Analysis of Industrial Experiments", Oliver and Boyd, London (1956), Chap. XI.
- 3) D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11, 431 (1963).
- 4) G. E. P. Box, F. J. Chaumugam, *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 1, 2 (1962).
- 5) R. Fletcher, M. J. D. Powell, *Computer Journal* 6, 163 (1963).

^{*1} Hiromoto KOGA, Seizaburo TANAKA, Seikichi MATSUHISA 東洋レーヨン株式会社中央研究所：大津市園山。

- (1) 高沸点成分は CP の重合体だけである。
- (2) CP の重合速度は一定である。
- (3) CP のポリマ (以下 P_n と略す) は 8 量体まで生成する (すなわち $n \leq 8$)⁶⁾。
- (4) P_n 相互間の付加反応は無視する。

⋮

⋮

各素反応に対してつぎの速度式 $r_1 \sim r_9$ が得られる。

$$r_1 = k_1[\text{DCP}] - k_{-1}[\text{CP}]^2 \quad (8)$$

$$r_2 = k_2[\text{HD}][\text{CP}] - k_{-2}[\text{BN}] \quad (9)$$

$$r_3 = k_3[\text{HD}][\text{CP}] - k_{-3}[\text{AMN}] \quad (10)$$

$$r_4 = k_4[\text{DCP}][\text{CP}] - k_{-4}[P_3] \quad (11)$$

⋮

$$r_n = k_4[P_{n-2}][\text{CP}] - k_{-4}[P_{n-1}] \quad (12)$$

⋮

$$r_9 = k_4[P_7][\text{CP}] - k_{-4}[P_8] \quad (13)$$

また各成分の生成速度は

$$\frac{d[\text{DCP}]}{dt} = -(r_1 + r_4) \quad (\text{mol/l} \cdot \text{min}) \quad (14)$$

$$\frac{d[\text{HD}]}{dt} = -(r_2 + r_3) \quad (\quad) \quad (15)$$

$$\frac{d[\text{BN}]}{dt} = r_2 \quad (\quad) \quad (16)$$

$$\frac{d[\text{AMN}]}{dt} = r_3 \quad (\quad) \quad (17)$$

$$\frac{d[P_3]}{dt} = r_4 - r_5 \quad (\quad) \quad (18)$$

⋮

$$\frac{d[P_n]}{dt} = r_{n+1} - r_{n+2} \quad (\quad) \quad (19)$$

⋮

$$\frac{d[P_8]}{dt} = r_9 \quad (\quad) \quad (20)$$

$$\frac{d[\text{CP}]}{dt} = r_1 - \sum_{i=1}^9 r_i \quad (\quad) \quad (21)$$

6) W. H. Carmody, W. Sheehan, H. Kelly, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 245 (1938).

*2 その他にも HD の単独重合, BN, AMN と CP の付加反応も起こるが量的に少ない。

(14)~(21) 式から各成分のモル分率が計算されるが, 工業的には重量表示をした方が便利であるから, 各成分の重量分率に換算した。また $P_3 \sim P_8$ は独立に定量できないので $P_3 \sim P_8$ の総和を「高沸点成分」とした。

2.2 計算方法

y_{ij} を前記の反応モデルから計算した時刻 t_j における第 i 成分のモル分率, $\hat{y}_{ij}$ を y_{ij} に対応する実測値, k_i を反応速度定数とすれば

$$y = \begin{pmatrix} y_{11} & y_{12} & \cdots & y_{1m} \\ y_{21} & y_{22} & \cdots & y_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{81} & y_{82} & \cdots & y_{8m} \end{pmatrix} \quad (22) \quad \hat{y} = \begin{pmatrix} \hat{y}_{11} & \hat{y}_{12} & \cdots & \hat{y}_{1m} \\ \hat{y}_{21} & \hat{y}_{22} & \cdots & \hat{y}_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{y}_{81} & \hat{y}_{82} & \cdots & \hat{y}_{8m} \end{pmatrix} \quad (23)$$

$$k = \begin{pmatrix} k_1 \\ k_{-1} \\ \vdots \\ k_{-4} \end{pmatrix} \quad (24)$$

式 (14)~(21) は

$$\frac{dy}{dt} = f(y, k) \quad (25)$$

で表わされる。問題は残差 2 乗和 s

$$s = s(k) = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^8 (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 \quad (26)$$

を最小ならしめるような k をもとめれば良い。すなわち

$$\frac{\partial s}{\partial k} = 0 \quad (27)$$

をとくことにする。本研究では式 (25) の数値解法には予測子-修正子法⁷⁾を, 式 (27) の解法には山登り法⁸⁾を採用した。

予測子-修正子法は梯形則を使用した。この場合局所打切誤差は,

$$\begin{array}{ll} \text{予測子} & 1/3 (\Delta t)^3 y''' \\ \text{修正子} & -1/2 (\Delta t)^3 y''' \end{array}$$

である。また時間のきざみ幅 (Δt) は,

$$\Delta t = 0.1 \text{ (min)}$$

とした。

3 実験

3.1 原料

(1) DCP: Esso 社製, 工業用 DCP をそのままちいた。ガスクロマトグラフィーによる分析結果は DCP 96.7%, 低沸点成分 2.4%, 高沸点成分 0.9% である。

(2) HD: 岩本ら⁸⁾の方法に従い, トルエンを溶媒としてブタジエンとエチレンを反応させて合成した。純度は 99.5% である。

3.2 実験装置

図 1 に示すような連続式管型反応器を用いた。主要機器の仕様はつぎのとおりである。

(1) 供給ポンプ: プランジャー型, 容量; 0.75 l/min, 揚程; 90 kg/cm², 材質; SUS 27。

(2) 反応器: 容積; 10 mmφ × 9.4 m (1.1 l), 耐圧; 200 kg/

7) L. Lapidus, "Digital Computation for Chemical Engineers", McGraw, New York (1962), p. 96.

8) A. Miyake, G. Hata, M. Iwamoto, S. Yuguchi, 7th World Petrol. Congress, P.D. 22, 37 (1967).

図1 実験装置

cm³, 材質; SUS 27.

(3) 冷却器: 容積; 10 mmφ×360 m (24 l), 耐圧; 200 kg/cm², 材質; SUS 27.

4.3 実験方法および条件

反応器ジャケットにダウサム蒸気を通じ, 所定の温度に加熱する (ダウサムの温度は水柱の高さを変えて調節する)。原料槽へ HD および DCP を規定量仕込み約 30 分間かきまぜる。ついで冷却器に通水し, 所定の流量で原料供給を開始する。反応器の出口温度が一定となったのち, 約 5 l 流してから冷却器出口でサンプリングし, その温度, モル比, 滞留時間での反応液とした。反応速度を正確に測定するためには HD, DCP を別々に反応温度まで予熱してから, 反応器に入れるのが望ましいが, DCP を単独で加熱すると, 熱重合⁹⁾が起こるから, この方法は適用できない。

実験条件は以下のとおりである。

反応温度: 260, 275, 290°C

反応圧力: 70 kg/cm² G

モル比 [HD]/[DCP]: 8/1, 4/1

4.4 反応液の分析方法

内部標準物質にエチルベンゼンを使用し, ガスクロマトグラフィーで HD, DCP, AMN, BN を定量し, これらのモル分率の和と 1 との差を高沸点成分とした。ガスクロマトグラフィーの測定条件はつぎのとおりである。

機器: 柳本 GCG-III D 型

充填物: SE-30 (2 m)

図2 計算の手順

s: 残差 2 乗和, k_1 : 速度定数, c_{ij} : 観察濃度, c'_{ij} : 計算濃度

カラム温度: 130°C

キャリアーガス (ヘリウム) 流量: 30 ml/min

4.5 計算方法

IBM 7040 を使用した。計算の手順を図 2 にしめす。

4 結 果

結果を図 3~6 にしめす。実線は, 反応速度定数の収束値を式 (8)~(21) に代入してもとめた計算結果をしめし, また図中の各点は実測値である。いずれも比較的良好一致をしめす。また得られた反応速度定数を表 1 にまとめた。残差 2 乗和 s および図 3~6 を見れば明らかのように, 収束の程度にはかなりばらつきがある。さらに $[HD]/[DCP]=8/1$ の場合について反応速度定数を Arrhenius プロットし, 得られた結果を表 2 にしめた。

図3 各成分の経時変化
([HD]/[DCP]=8/1, 260°C)
●: HD, ○: DCP, □: BN,
●: AMN, △: その他

図4 各成分の経時変化
([HD]/[DCP]=8/1, 275°C)
●: HD, ○: DCP, □: BN,
●: AMN, △: その他

図5 各成分の経時変化
([HD]/[DCP]=4/1, 290°C)
●: HD, ○: DCP, □: BN,
●: AMN, △: その他

図6 各成分の経時変化
([HD]/[DCP]=4/1, 260°C)
●: HD, ○: DCP, □: BN,
●: AMN, △: その他

表 1 素反応の反応速度定数

[HD]/[DCP]	1/8			4/1		
	260	275	290	260	275	290
k_1 (1/min)	0.372	0.454	0.687	0.252	0.322	0.592
k_2 (l/mol.min)	7.651	8.643	26.436	7.615	31.449	10.120
k_3 (")	2.306	3.314	5.528	0.835	0.965	0.819
k_4 (")	8.116	8.817	9.107	7.160	6.595	7.320
k_{-1} (")	2.269	2.254	2.232	0.557	0.799	1.004
k_{-2} (1/min)	0.0160	0.0139	0.0157	0.126	0.0248	0.0320
k_{-3} (")	0.330	0.330	0.257	0.172	0.0915	0.0542
k_{-4} (")	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
$s = \sum \sum (c_{ij} - c'_{ij})^2$	1.52×10^3	3.43×10^3	1.43×10^3	2.45×10^3	2.71×10^3	2.39×10^3

表 2 頻度因子 (A) および活性化エネルギー (E)

反応速度定数	A	E (kcal/mol)
k_1 (1/min)	3.4×10^4	12.2
k_2 (1/mol.min)	6.98×10^{10}	24.5
k_3 (")	4.32×10^4	10.1
k_4 (")	71.6	2.3
k_{-1} (")	1.7	-0.3
k_{-2} (1/min)	1.0×10^{-2}	0.4
k_{-3} (")	3.2×10^{-3}	-4.9

5 考 察

実験条件を厳密に規定することがむずかしいパイロット・プラントのデータを用い、複雑な逐次並発反応の動力学を検討する場合本報の方法は非常に有用である。今回の検討では図 3~6 に示すように個々の条件に対しては現象を比較的良好に説明できるが、全体として見るとつぎのような不合理な点がある。

(1) 反応速度定数に濃度依存性が認められる (表 2)。

(2) 素反応の中に絶対値は小さいが、負の活性化エネルギーをしめすものがある (表 2)。

これらはいずれも、パイロット・プラントのデータのばらつきが大きいことに起因するものであるが、主要原因としてはつぎの事項が考えられる。

(1) 非等温反応の影響: 4.3 項記載のとおり、CP の単重合によるタール化を防止するため原料の予熱を行なえず、反応器のかなりの部分が昇温ゾーン (非等温部分) として使われている。その影響をみるため、反応熱を無視し、 μ/μ_w (液本体と壁面における粘度比)=1, c_p (比熱)= $0.7 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$, λ (熱伝導率)= $0.1 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ として次式⁹⁾により反応管内の温度分布を計算した結果を図 7 にしめす。

$$\left(\frac{t_2 - t_1}{\Delta t_{am}} \right) = 6.35 \left(\frac{w c_p}{\lambda N} \right)^{-2/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad (28)$$

図 7 反応管中の温度変化 (壁温 275°C)

出口温度: 275°C 入口温度: 15°C

a: $w=3.0 \text{ kg/hr}$, b: $w=4.8 \text{ kg/hr}$, c: $w=6.7 \text{ kg/hr}$

9) 亀井三郎, “化学機械の理論と計算”, 産業図書 (1959), p. 86.

Δt_{am} : 両端における温度の算術平均 ($^\circ\text{C}$)

t_1 : 入口温度 ($^\circ\text{C}$)

t_2 : 管長 N (m) の点の温度 ($^\circ\text{C}$)

w : 流量 (kg/hr)

図 7 から反応管の $1/3 \sim 1/2$ が非定常領域となっている。

(2) 反応モデルの不備: 本研究では主反応生成物にだけ着目してモデルを作成したが、実際には HD の単重合, BN, AMN と CP との付加反応がおこることが確認されている。これらは少量でしかも量がむずかしいので、高沸点成分すなわち CP の重合体としてまとめたが、この取扱いは厳密には正しくない。

(3) 分析上の問題: 反応温度での分析が不可能であるから、DCP, CP の反応温度での組成が不明である。冷却によって CP の重合体の分布が大きく変わるとすれば問題である。

また各速度定数の精度であるが、この場合式 (26) の残差 2 乗和の最小値をあたえるものを速度定数としたが、残差の基準となる各データには絶対誤差があり、それが正規分布をしていると仮定して各速度定数をもとめた。しかし HD, DCP, BN などは、それぞれの条件によって絶対値にかなり差があるため、得られた速度定数の相対誤差は、反応条件によってかなり異なると考えられる。

つぎに k_{-1} と k_4 はともに CP 重合の生長速度定数であるが、特に区別したのは、式 (1) の逆反応はいちじるしく速く CP の二量化を防ぐためには -80°C 以下にしなければならないという Stobbe らの結果¹⁰⁾、また式 (4) の正反応は温度 $150 \sim 160^\circ\text{C}$ で 14 時間加熱しても、 P_3 には 40% 程度しか変化しないという Staudinger ら¹¹⁾ の結果を考慮したためである。以上の事実からは $k_{-1} > k_4$ が予想されるが、本報では逆の結果が得られた。

以上の考察から明らかなように、厳密にはさらに完全なモデルについて、非等温反応として解析する必要がある。しかしながら非等温系としての解析には本法の手法は適用がむずかしく、また反応器の構造上温度分布の実測は不可能である。本研究で得られた結果は厳密解ではないが、大幅な条件変更を行なわなければ、反応装置のスケールアップに使用しうる近似解と考えられる。

発表を許可された東洋レーヨン(株)、計算法に関しご教示いただいた東洋レーヨン(株)システム部吉田格郎、橋本茂司の両氏に感謝する。

10) H. Stobbe, F. Reuss, *Ann.*, 391, 151 (1912).

11) H. Staudinger, R. Rheiner, *Helv. Chim. Acta* 7, 23 (1924).