

# スタチックミキサーのカプラー連続反応装置への応用

Application of a Static Mixer to the Continuous Reactor for a Coupler

萩原 俊幸\*      橋本 勝也\*  
Hagiwara, Toshiyuki      Hashimoto, Katsuya

During the halogenation process of the intermediate of the coupler employed in photographic materials, quality degradation resulting from the formation of a by-product has been observed.

Through intensive study of the reaction mechanism, we chose to apply a static mixer to the appropriate reactor within the process.

Resultingly, the most suitable solvent for production has been determined, along with a higher concentration of the raw material.

## 1 まえがき

写真感材用素材であるカプラー中間体をつくるハロゲン化プロセスでは、副生成物の発生現象があり、品質の低下を招く要因となっている。副生成物は、後工程で精製分離操作を受けるものの、構造が目的物と同じであるため、その分離には限りがある。従って、高品質が絶対条件である写真感材用素材として、本工程での副生成物の限りなき低減化が要求されている。反応挙動の解析を行い、スタチックミキサーの応用により、本プロセスに適したコンパクトな反応装置となることがわかったので、ここに報告する。

## 2 ハロゲン化プロセスとその特徴

ハロゲン化プロセスは、活性メチレン化合物をハロゲン化試薬、例えば、塩化スルフリル ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) で、モノクロル体にする反応であり、目的物であるモノクロル体の他に、副生成物であるジクロル体が生成する (Fig.1)。

通常、グラスライニングの反応釜で、攪拌機で混合させながら、反応を行なわせており、反応温度を低温に保つことにより、そのレベルを抑えている (Fig.2)。

## 3 課 題

原料は一般にハロゲン系溶媒に溶かし反応に用いられる。環境対応から、反応溶媒をハロゲン系溶媒であるクロロホルムから酢酸エチル(EA)に変更しようとしたり、また、高生産性をめざして、溶媒に対し原料を多く仕込み、高濃度条件にて反応をしようとする、副生成物が大幅に、増加する問題が生じる (Fig.3)。

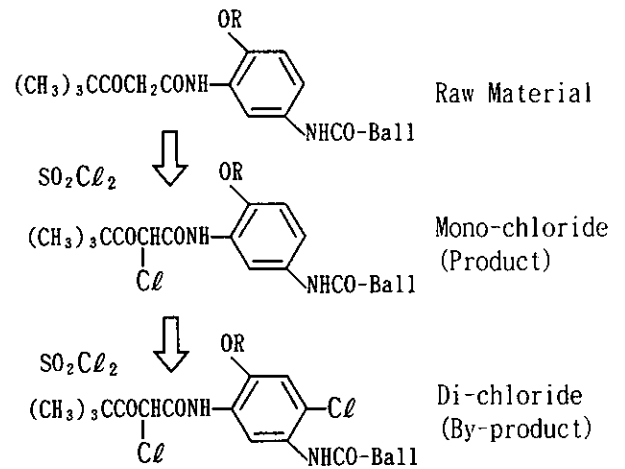


Fig. 1 Halogenation reactions

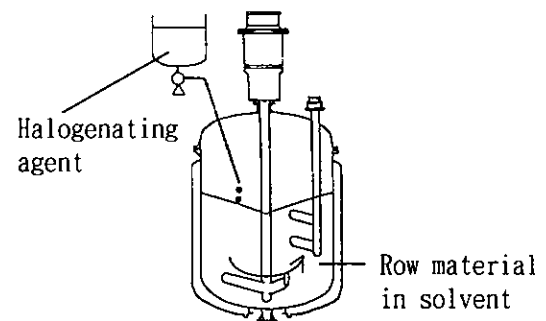


Fig. 2 Halogenation process

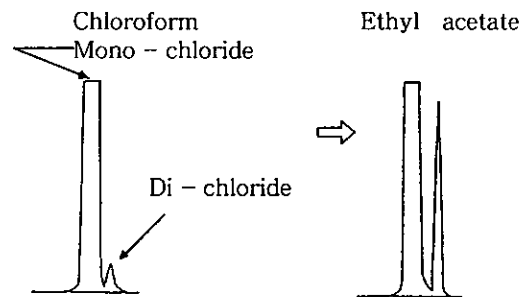
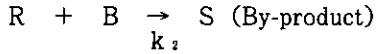
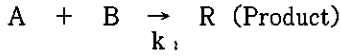


Fig. 3 Liquid chromatography of products

\* 感材生産本部 生産技術センター

#### 4 反応挙動解析

本反応は、並列逐次反応である



反応速度を測定した結果、反応の速さは、クロロホルム系では、1秒程度、EA系では、 $10^{-4}$ 秒程度となった。これは、反応溶媒の極性の差と考えられる。通常のバッチ釜の混合時間は、数～10数秒であるが、それと比較して、EA系では、一段目の反応がきわめて速く、 $SO_2Cl_2$ が、一時的に、局部的に過剰に存在する結果、二段目の反応進行により副生成物が生成しやすくなると考えられる。また、高濃度化にしていくと、液粘度の増加による拡散の阻害と、濃度の増加による反応の促進が同時に起こり、副生成物は発生しやすくなる。一般に、以上の関係は、反応選択性のパラメーターとなるダムケラー数(反応速度/拡散速度の無次元数)で解釈でき、その数値が小さいほど、反応選択性が高い、すなわち、副生成物が少なくなる。

$$Da = \frac{k_2 [B] R^2}{D} \propto \frac{k_2 [B]}{D} \left(\frac{\nu^3}{E}\right)^{1/2}$$

Da : ダムケラー数  
 $k_2$  : 副反応速度定数  
 [B] : Bの濃度  
 R : 成分の仮想液滴半径  
 D : 拡散定数  
 $\nu$  : 動粘度  
 E : 混合エネルギー

よって、副生成物抑制には、反応進行に対し、瞬時に、混合のための高エネルギーを与えなければならない。

#### 5 連続型反応装置

瞬時混合をさせるために、スタチックミキサーを連続反応装置に応用した。

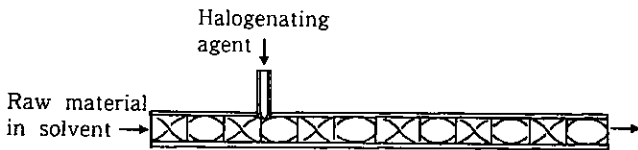


Fig. 4 Static mixer for reactor

#### 6 結果

- ① バッチ釜では、回転数の増加、連続型では、流量の増加によって、エネルギー消費速度が増加する。エネルギーの増加とともに、ハロゲン化剤の局在化がなくなっていくために、副生成物が減少する。バッチ釜では、回転数を増加させるのに、機械的に限界

があるのに対し、連続型では、流量を増加させることにより、比較的容易に反応律速領域に持ち込める。(Fig.5)

- ② バッチ釜のような、比較的エネルギーが低いところではクロロホルムの方が副生成物が少ないが、連続型で達成される反応律速領域では、逆に、EAの方が、圧倒的に良いことがわかる。従って、連続型は、本質的に副生成物を抑える反応溶媒の特徴を最大限に引き出せることがわかる。(Fig.5)
- ③ バッチ釜では、限界のある高濃度反応も、連続型を用いることにより可能となる。(Fig.6)

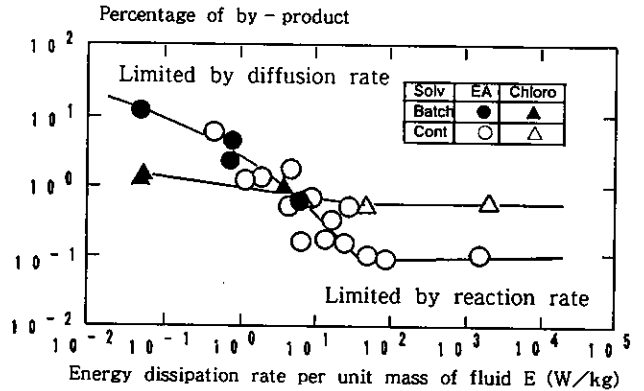


Fig.5 Effects of solvents on formation of by-product

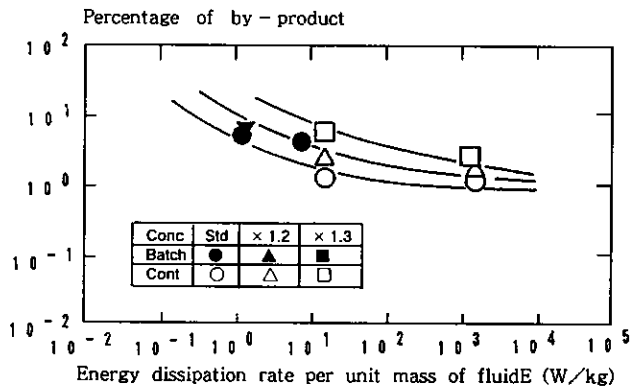


Fig. 6 Effects of concentrations of material on formation of by-product

#### 7 むすび

高品質が要求されるハロゲン化プロセスにおいて、問題となる副生成物の発生機構を明らかにすることにより、スタチックミキサーを応用し、その低減化を達成した。その結果、反応に最適な溶媒を使用することができ、また、高濃度生産が可能となることがわかった。

#### ●参考文献

- 1) Felix Nabholz et al.: Helvetica Chimica Acta, 60, 2926(1977)
- 2) A.M.Altaweel et al.: Canadian J. Chem. Eng., 61, 527(1983)
- 3) Rene David et al.: Chem. Eng. Comm., 54, 333(1987)