2,3-Bis(5-nitro-2-furyl)pyrazine (VII) および 2,3-bis(5-nitro-2-furyl)-5-methylpyrazine (VIII) 発煙硝酸 ($d=1.50$) 7.8 g. と Ac_2O 18.0 g. の混酸中に, -10° に保ちながら V の 4.2 g. または VI の 4.5 g. を徐々に滴加し, 3 hr. 反応を続けた後, 氷水中にあげ析出する物質を濾取, それぞれ対応する VII の 2.0 g. (収率 33%) ジオキサンより再結晶または VIII の 0.8 g. (収率 12%) を AcOH から再結晶して得た.

5,6-Di(2-furyl)-2-pyrazinoic acid (IX) および 5,6-di(2-furyl)-3-methyl-2-pyrazinoic acid monohydrate (X) III の 13.0 g. または IV の 13.5 g. を 50% EtOH 水溶液 300 ml. に溶解し, NaOH 10 g. を加えて加水分解し, 常法にしたがって処理し, EtOH から再結晶してそれぞれ対応する IX および X をほとんど定量的に得た.

Ethyl 5,6-di(2-furyl)-2-pyrazinoate (XI) および ethyl 5,6-di(2-furyl)-3-methyl-2-pyrazinoate (XII) IX の 13.0 g. または X の 13.5 g. を無水 EtOH 300 ml. および濃硫酸 10 g. を加え, 常法にしたがってエステル化を行なった. EtOH から再結晶し対応する XI の 11.0 g. (収率 78%) および XII の 9.5 g. (収率 65%) を得た.

Ethyl 5,6-bis(5-nitro-2-furyl)-2-pyrazinoate (XIII) および ethyl 5,6-bis(5-nitro-2-furyl)-3-methyl-2-pyrazinoate (XIV) 発煙硝酸 ($d=1.50$) 3.9 g. と Ac_2O 9.0 g. からなる混酸中で $-5 \sim -10^\circ$ に保ちながら, XI の 2.8 g. または XII の 3.0 g. を徐々に添加し, 2 hr. その温度で反応を続けた後, 氷水中に注ぎ, 析出する物質を AcOEt から再結晶し, おのおの対応する XIII の 1.2 g. (収率 32%) または XIV の 1.2 g. (収率 31%) を得た.

5,6-Bis(5-nitro-2-furyl)-2-pyrazinoic acid monohydrate (XV) および 5,6-bis(5-nitro-2-furyl)-3-methyl-2-pyrazinoic acid (XVI) XIII 1.8 g. または XIV 1.95 g. を 50% AcOH 100 ml. と濃硫酸 2 ml. 中に溶解し, 油浴上で 5 hr. 還流させ, AcOH を留去し, 析出する結晶を濾取, EtOH から再結晶し, それぞれ対応する XV の 1.5 g. (収率 82%), XVI の 1.4 g. (収率 78%) を得た.

終わりに元素分析をされた九大薬学部, 松葉および石村両氏に感謝し, 原料の一部および細菌試験に協力された上野製薬研究部および藤沢薬品株式会社 小原博士また実験に協力された野沢および浜高家の両君に深甚の謝意を表します.

九州大学薬学部

〔薬 学 雜 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
86 (10) 932 ~ 943 (1966)

UDC 66.021.32 : 542.943 : 547.724.1

155. 岡田寿太郎, 森田修之, 松田芳久: 気液向流型多段反応装置の研究 (第1報)

酸化銀・酸化銅懸濁触媒によるフルフラールの液相空気酸化

Jutaro Okada, Shushi Morita, and Yoshihisa Matsuda: Studies on the
Multi-stage Reactor of Gas Liquid Counter-flow Type. I. Air
Oxidation of Furfural in Liquid Phase containing
 Ag_2O - CuO Catalyzer Suspension.

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University*1)

Air oxidation of furfural in alkaline solution at 40° in the presence of Ag_2O - CuO catalyst was studied, employing a batch reactor and a multi-stage contactor of gas-liquid counter-flow type.

In the initial step, the rate of reaction was 0 th order and in the successive one it was proportional to the concentration of furfural and the catalyst, and the amount of by-products was negligible. As the stripping of furfural from the reaction mixture was observed, some stages for absorption of gaseous furfural into liquid were provided above the feed stage for furfural.

It was noted that gas-liquid equilibrium did not fit Henry's law under the operating conditions. Assuming the fictitious equilibrium lines for absorption and desorption, mass balance equations for each stage were obtained. The curves calculated by adopting the Runge-Kutta method, and the values under steady state by trial and error method agreed well

*1 Yoshida-Shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

with experimental data. Within the operating condition ($0 < x < 6.5 \times 10^{-4}$ [—], $0.6 < G_M < 1.3$ [g.-mole/min.]), the over-all volumetric coefficient of mass-transfer K_{xa} was 3~12 [g.-mole/L. min. Δx].

(Received January 21, 1966)

化学反応の工業化において, 各種工程を連続型にすることの重要性が広く認められている. 流動層は連続型であるのみならず, 層内の烈しい乱流によって固気間, あるいは固液間の境膜を薄くし, その結果, 物質移動速度を高め, さらには伝熱係数が大きいこと, 層内温度を一定に保つなどの長所を有している.

著者は酸化銀・酸化銅懸濁触媒によるフルフラールの液相空気酸化を反応例にとり, 回分型反応器での実験結果を基礎として, ベンチスケールの気液向流型多段反応装置を作成し, 装置特性の実験結果を参考として多段反応装置でのデータを解析し, データとほぼ一致する物質収支式を得たので報告する.

I 回分型反応器による予備実験 フルフラールからフランカルボン酸への液相空気酸化あるいは液相酸素酸化に関する報告^{1~7)}は数多く, 少量の酸化銀を含む酸化銅触媒を用いてアルカリ水溶液中で酸素酸化すると高収率でフランカルボン酸の得られることが知られている. Danelli¹⁾によると反応機構はつぎのとおりである.

著者は反応速度定数を求めるためつぎの実験を行なった.

(1) **装置** 攪拌器, 温度計, 空気吹込口, 空気出口, 試料採取口を付けた 2 L. 筒型フラスコを用い, 反応液温度は恒温槽で一定に調節した.

(2) **定量法** 原料のフルフラールおよび生成するフランカルボン酸の定量には, それらの紫外外部吸収スペクトルを利用した. フルフラール水溶液およびフランカルボン酸水溶液はそれぞれ 278, 246 m μ に極大吸収を示す. 水 1 L. 中のフルフラールとフランカルボン酸との和を 10 mg. とし, 両者の混合比を変化させた溶液の 278, 246 m μ での吸光度を Fig. 1 に示す. プロットは両者の量に対し直線的に変化しているため, 混合溶液中で両者はたがいに吸光度に影響を与えないことが明らかである. 278 および 246 m μ での吸光度をそれぞれ A_{278} , A_{246} とすれば, Fig. 1 より X mg. のフルフラールと Y mg. のフランカルボン酸とを含む 1 L. の水溶液においては

$$A_{278} = 0.161X + 0.002Y$$

$$A_{246} = 0.026X + 0.100Y$$

Fig. 1. Absorbance of Furfural and 2-Furoic Acid in Aqueous Solution at 278 m μ and 246 m μ

- 1) D. Danelli: Ann. Chim. Appl., **29**, 448 (1939).
- 2) USP 2,407,066.
- 3) R. Adrisano: Boll. sci. facoltà chim. ind. Bologna, **7**, 66 (1949); (C. A., **44**, 9404h (1950)).
- 4) 谷山: 工化誌, **54**, 248 (1951).
- 5) 檜崎: 東工試, **46**, 199 (1951).
- 6) Org. Syn., **36**, 36 (1956).
- 7) R. Kimura, Y. Morita: Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., **34**, 250 (1956).

が得られる。したがって 1 ml. の試料の希釈率 γ のものについて A_{278} , A_{246} を測定すれば, その試料のフルフラール濃度 C_A およびフランカルボン酸濃度 C_P は次式により求められる。

$$C_A = \frac{1}{96 \times 1000 \times \gamma} (6.24 A_{278} - 0.125 A_{246}) \text{ [g.-mole/L.]} \quad (1)$$

$$C_P = \frac{1}{112 \times 1000 \times \gamma} (10.0 A_{246} - 1.62 A_{278}) \text{ [g.-mole/L.]} \quad (2)$$

この定量法はフルフラール酸化生成体がフランカルボン酸のみであるか, あるいは副生物があってもそれらが測定波長において吸光度に影響を与えぬ場合にしか厳密には使用できないので, 副生物について検討したところ, 実験の部で詳述するように, 副生物としては Cannizzaro 反応によるフルフリールアルコールが 1.5% 程度存在するのみであったので, 吸光度への影響は無視して差支えないものとする。

Fig. 2. C_A/C_{A_0} and C_P/C_{A_0} vs time
 C_{A_0} : Furfural Concentration at $\theta=0$

Catalyst: 2.0 g. Water: 1.00 L.
Furfural: 0.060 g. mole Temperature: 40~41°
NaOH: 5.0 g. Air rate: 0.25 L./sec.

(3) 反応速度定数 反応器にカセイソーダ 5.0 g. を溶解した水 1 L. および触媒一定量を入れ, 40~41° に保ち, フルフラール 5.0 ml. (0.060 g.-mole) を加え, 同時に毎秒約 0.25 L. の空気を吹込む。以後一定時間毎に試料を採取し, ただちに汙過して触媒を除き, その 1 ml. を精製水で希釈し A_{278} および A_{246} を測定して C_A , C_P を求めた。Fig. 2 に C_A/C_{A_0} , C_P/C_{A_0} の時間的变化を示す。(C_{A_0} はフルフラール初濃度である。) これより明らかなように, 反応経過は一定時間までのほぼ直線とみられる部分 [I] と曲線部分 [II] とに分けて考えねばならない。曲線部 [II] は Danelli による反応機構¹⁾ から, 触媒およびフルフラールに関しそれぞれ 1 次の 2 次反応と考えられ, 直線部 [I] は 0 次反応と考えられる。そこで反応速度式を (3)~

(6) と仮定し, 微分法により

$$[I] \text{ 0th } \frac{dA}{d\theta} = -\frac{k_0}{C_{A_0}} - HC_{A_0}^{\alpha-1} A^\alpha \quad (3)$$

ただし, $A = C_A/C_{A_0}$

$$\frac{dP}{d\theta} = \frac{k_0}{C_{A_0}} \quad (4)$$

ただし, $P = C_P/C_{A_0}$

$$[II] \text{ 2nd } \frac{dA}{d\theta} = -k_2 C_B A - HC_{A_0}^{\alpha-1} A^\alpha \quad (5)$$

$$\frac{dP}{d\theta} = k_2 C_B A \quad (C_B \text{ は触媒濃度}) \quad (6)$$

Fig. 2 を解析すると, (4) より $k_0 = 0.0029$ [g.-mole/min. L.], (6) より $k_2 = 0.144$ [L./min. g.] となる。つぎに触媒量を 1.0~4.0 [g./L.] に変化して上と同様に k_0 , k_2 を求めたところ, Table I のようにほぼ一定値を示す。

TABLE I. Specific Reaction Rates, k_0 and k_2 , for various Catalyst Concentrations

C_B (g./L.)	k_0 (g.-mole/min. L.)	k_2 (L./min. g.)	C_B (g./L.)	k_0 (g.-mole/min. L.)	k_2 (L./min. g.)
1.0	0.0019	0.141	3.0	0.0029	0.147
1.5	0.0024	0.159	3.5	0.0028	0.155
2.0	0.0029	0.144	4.0	0.0029	0.183
2.5	0.0030	0.158			

Temperature: 40~41°, furfural: 0.060 g.-mole, NaOH: 0.125 g. mole, Water: 1.00 L.,
Air rate: 0.25 L./sec.

ことから, 仮定した反応速度式は正しいものと考え. ただし Fig. 2 からわかるように反応がほとんど完結した時間での C_P/C_{A_0} は1に達せず 0.9 程度であり, 反応液からフルフラールが放散することが明らかであるから (3), (5) の右辺に $-HC_4^{10}A^a$ の項を補った. この定量的考察は後述する.

II 多段連続系の実験 (1) 装置 Fig. 3 に3段反応塔の概略図を示す. 各段は加温パイプ, 温度計, 試料採取用パイプ, 整流板, 溢流管を有している. カセイソーダ水溶液および触媒は第1段に, フルフラール水溶液は第2段に供給され, 反応液は溢流管を通して漸次下段に流れる. 空気は下方より送りこまれ, 各段の整流板を通して上方に流れる. 各段および整流板の詳細を Fig. 4, 5 に示す.

Fig. 3. Schematic View of Experimental Apparatus

H: Heater
O: Overflow pipe
P: Sieve plate
S: Sampling tube
T: Thermometer

Fig. 4. Detail of Reaction Column

Unit: mm.

Fig. 5. Detail of Sieve Plate, ratio of free area=3.0%

Unit: mm.

(2) 装置特性—気速, 液速と液滞留量との関係 塔内各段の液滞留量 V はガス流速 u_0 および液供給速度 v により異なる. そこで本装置における u_0 , v と V との関係を求めるため空気—水系について実験した. Fig. 3 の第1段に一定流量 v で水を供給し, u_0 を一定に保ち各段の圧損失をゲッチング 差圧計で測定する. これが一定となったとき水および空気の供給を同時に断ち, ただちに 静止層高を測定し各段の水滞留量 V を求めた. Fig. 6 に v と V との関係を示す. $v > 0.015$ [L./min.] ではプロットはほぼ直線上にあり各段の V には大差ないから Fig. 6 よりつぎの実験式を得た.

$$u_0 = 7.0 \text{ [cm./sec.]} \text{ のとき, } V = 0.0467 \log v + 0.242 \text{ [L.]} \quad (7)$$

$$u_0 = 9.2 \text{ [cm./sec.]} \text{ のとき, } V = 0.0463 \log v + 0.231 \text{ [L.]} \quad (8)$$

$$u_0 = 12.0 \text{ [cm./sec.]} \text{ のとき, } V = 0.0537 \log v + 0.231 \text{ [L.]} \quad (9)$$

(3) 混合特性 まず Fig. 7 に示すような多段気液向流塔で各段は完全混合と仮定した場合の理論的考察をす

Fig. 6. Relation between Hold-up and Water Feed Rate

		Stage		
		1	2	3
u_0 (cm./sec.)	7.0	○	△	□
	9.2	⊙	⊠	⊡
	12.0	●	▲	■

Fig. 7.

る。定常状態における液供給速度が v 、各段の液滞留量が V であるとき、第 1 段に少量の重さ Q のトレーサーを短時間に投入した後、 θ 時間における第 n 段のトレーサー含有量 η_n は (10) で示される。

$$\eta_n = \frac{Qn^{n-1}}{(n-1)!} \left(\frac{\theta}{\bar{\theta}} \right)^{n-1} \exp\left(-\frac{n\theta}{\bar{\theta}}\right) \quad (10)$$

ただし、 $\bar{\theta} = nV/v$

また第 n 段から排出されるトレーサーの排出頻度分布関数を $E(n, \theta)$ で表わすと

$$\bar{\theta} E(n, \theta) = \frac{n^n}{(n-1)!} \left(\frac{\theta}{\bar{\theta}} \right)^{n-1} \exp\left(-\frac{n\theta}{\bar{\theta}}\right) \quad (11)$$

で示される。⁸⁻¹⁰⁾ (10), (11) より (12) を得る。

$$\bar{\theta} E(n, \theta) = n\eta_n/Q \quad (12)$$

さらに投入後 θ 時間までに排出される全トレーサーの投入量に対する割合、すなわち積算排出割合 $F(n, \theta)$ は (11) を用いて (13) で示される。

$$F(n, \theta) = \int_0^\theta E(n, \theta) d\theta = 1 - \exp\left(-\frac{n\theta}{\bar{\theta}}\right) \sum_{i=1}^n \frac{n^{i-1}}{(i-1)!} \left(\frac{\theta}{\bar{\theta}} \right)^{i-1} \quad (13)$$

著者は装置 Fig. 3 を用い、空気-水系で、 $u_0 = 10.1$ [cm./sec.]、 $v = 0.0192$ [L./min.]、トレーサーとしてフランカルボン酸 238 mg. (0.4 g. のカセイソーダを含む 5 ml. 溶液) を用い実験した。定常状態において第 1 段にトレーサーを投入し、以後 2 分間に第 3 段より排出される溢流液を 2 分ごとに採取し、その 1 ml. を水で希釈して A_{246} を測定する。そして (8), (9) を用いて補間法により $V = 0.147$ [L.] を得て $E(3, \theta)_{\text{obsd.}} \times 2$ を積算し、 $F(3, \theta)_{\text{obsd.}}$ を得る。一方これらの理論値は (11), (13) に $n=3$ 、 $\bar{\theta} = 23.0$ [min.] を代入して求める。結果は Fig. 8 のとおりであってよく一致しているから本装置における液体混合は完全混合と考えられる。

8) J. C. Kalbach: Chem. Eng., **54**, 136 (Feb. 1947).

9) 大島: 化学工学, **17**, 396 (1953).

10) 神谷: 化学工学, **19**, 412 (1955).

(4) 実験方法および結果 カセイソーダ約 6.0 g., 消泡剤 10 mg. を水 1 L. にとかした液に触媒約 5 g. を懸濁させて塔 (Fig. 3) の最上段から供給する. ついで塔の下部より空気を吹込みつつ最上段より一定流量 v_s でカセイソーダ水溶液を加え, 加温パイプに温湯を流して各段の滞留液を加温する. 各段の温度が均一 (40~41°) となり, かつ滞留量が定常となつてから, 第2段に (5段反応塔の場合は第3段に) 一定流量 v_f でフルフラール水溶液を供給して反応を開始する. 以後2分ごとに触媒 0.10 g. を第1段に供給する. また反応開始後一定時間ごとに各段より試料を採取しフルフラールおよびフラン

Fig. 9. Concentration Change During the Process of 3-Stages Reactor

Condition u_0 : 11.2 cm./sec.
 v_f : 0.0107 L./min.
 v_s : 0.0181 L./min.
 C_{A_0} : 0.0590 g.-mole/L.
 V_1 : 0.125 L.
 V_2 : 0.163 L.
 V_3 : 0.158 L.

Key ○: A_1
 △: A_2
 □: A_3
 ●: P_1
 ▲: P_2
 ■: P_3

ii) 生成物はフランカルボン酸のみであり, 副反応を無視する.

iii) 各段は完全混合である.

iv) 反応液の体積変化は無視する.

v) 原料供給段およびそれ以下の段ではフルフラールは液相から気相へ放散し, 上の段では気相から液相へ吸収される.

(2) 吸収と放散に関する考察 上述の実験操作中, 反応液中のフルフラールがかなり空気に同伴して逃散する. これを捕集するため原料供給段より上に反応段を設けたのである. 一般に気体が液体に溶解する場合, 液中濃度が低い範囲ではヘンリーの法則が成立する. そして平衡線が直線で

Fig. 8. $\theta E(3, \theta)$ and $F(3, \theta)$ vs. $\theta/\bar{\theta}$

System: air-water

u_0 : 10.1 cm./sec. V : 0.147 L.

v : 0.0192 L./min. $\bar{\theta}$: 23.0 min.

カルボン酸を定量する.

滞留液組成により泡立ちが異なるため, 滞留量としては (7)~(9) を用いず, 実験終了時に気液供給を同時に断ち, 各段ごとの静止層高を測定して滞留量を求めた. 各段のフルフラール, フランカルボン酸の経時変化を3段反応塔については Fig. 9, 4段反応塔については Fig. 10, 5段反応塔については Fig. 11 にプロットして示す.

III 多段連続系の解析 (1) 仮定 データの解析にあたってつぎの仮定をおく.

i) 反応はフルフラールおよび触媒濃度に関しおのおの1次の2次反応である.

Fig. 10. Concentration Change During the Process of 4-Stages Reactor

Condition u_0 : 16.6 cm./sec.
 v_f : 0.0104 L./min.
 v_s : 0.0210 L./min.
 C_{A_0} : 0.0525 g.-mole/L.
 V_1 : 0.139 L.
 V_2 : 0.133 L.
 V_3 : 0.139 L.
 V_4 : 0.134 L.

Key ○: A_1
 △: A_2
 □: A_3
 ▽: A_4
 ●: P_1
 ▲: P_2
 ■: P_3
 ▼: P_4

Fig. 11. Concentration Change During the Process of 5-Stage Reactor

Condition u_0 : 18.2 cm./sec.
 v_f : 0.0105 L./min.
 v_s : 0.0214 L./min.
 C_{A_0} : 0.0522 g.-mole/L.
 V_1 : 0.136 L.
 V_2 : 0.133 L.
 V_3 : 0.112 L.
 V_4 : 0.111 L.
 V_5 : 0.101 L.

Key $\circ$: A_1
 $\triangle$: A_2
 $\square$: A_3
 ∇ : A_4
 $\diamond$: A_5
 $\bullet$: P_1
 $\blacktriangle$: P_2
 $\blacksquare$: P_3
 $\blacktriangledown$: P_4
 $\blacklozenge$: P_5

Fig. 12. Fictitious Equilibrium Lines for Absorption and Desorption

Fig. 13.

$dN_{A(j+1)} = G_M(y_{j+2} - y_{j+1})d\theta$, ただし G_M は空気量 [g.-mole/min.]. したがって

$$\frac{dA_{j+1}}{d\theta} = \frac{G_M C_{A_0} h_d}{V_{j+1} \rho_M^{\alpha}} (A_{j+2}^{\alpha} - A_{j+1}^{\alpha}) \quad (14)$$

同様な考察により, 原料供給段のすぐ上の第 $j-1$ 段については (15), それより上の段については (16) が得られる。

あれば総括物質移動係数 K_x は液濃度に無関係である。

著者は定常状態における全系の物質収支より最上段から出るガス中のフルフラールモル分率 y_1 , 各段の物質収支より各段から出るガス中のフルフラールモル分率 y_i ($i=2, 3, \dots$) を求め, この値を用い平衡線が直線であると仮定し, 各段の総括容量係数 $K_x a$ を算出したところ, これらは一定値を示さなかった。また平衡線を $y = hx^a$ とし, 各段の $K_x a$ は一定であると仮定し, 答試法により α を算出したところ約 1.6 を示した。したがって著者の実験範囲では, 気液間にヘンリーの法則を適用できないことが明らかである。これはフルフラールが反応液中で一部アセタール構造を有して溶解していることに基因するものと思われる。

そこで放散仮想平衡曲線 $y = h_d x^a$, 吸収仮想平衡曲線 $y = h_a x^a$ を仮定した。ただし $h_a > h_d$ 。Fig. 12 の放散部第 $j+1$ 段について, $d\theta$ 時間における液中フルフラールの増量を $dN_{A(j+1)}$ とすれば次式で示される。

$$\frac{dA_{j-1}}{d\theta} = \frac{G_M C_{A0}^{\alpha-1}}{V_{j-1} \rho_M^{\alpha}} (h_d A_j^{\alpha} - h_a A_{j-1}^{\alpha}) \quad (15)$$

$$\frac{dA_{j-2}}{d\theta} = \frac{G_M C_{A0}^{\alpha-1} h_a}{V_{j-2} \rho_M^{\alpha}} (A_{j-1}^{\alpha} - A_{j-2}^{\alpha}) \quad (16)$$

(3) 各段の物質収支式 上述の仮定にもとづき, Fig. 13 に示すような n 段反応塔で, 第1段からアルカリ水溶液および触媒, 第 j 段からフルフラール水溶液を供給する場合の物質収支式 (17), (18) を得る. ただし第 j 段のフルフラールおよびフランカルボン酸の濃度を C_{A_j} , C_{P_j} とし, $A_j = C_{A_j}/C_{A0}$, $P_j = C_{P_j}/C_{P0}$ とする.

$$\begin{array}{ll} \text{stage} & \\ \text{最上段} & 1: \frac{dA_1}{d\theta} = -(L_1 + \beta_{1s}) A_1 + \frac{G_M C_{A0}^{\alpha-1} h_a}{V_1 \rho_M^{\alpha}} (A_2^{\alpha} - A_1^{\alpha}) \\ \text{一般反応} & \dots\dots\dots \\ \text{吸収段} & i: \frac{dA_i}{d\theta} = -(L_i + \beta_{is}) A_i + \beta_{is} A_{i-1} + \frac{G_M C_{A0}^{\alpha-1} h_a}{V_i \rho_M^{\alpha}} (A_{i+1}^{\alpha} - A_i^{\alpha}) \\ \text{原料供給} & \dots\dots\dots \\ \text{段のすぐ} & j-1: \frac{dA_{j-1}}{d\theta} = -(L_{j-1} + \beta_{(j-1)s}) A_{j-1} + \beta_{(j-1)s} A_{j-2} + \frac{G_M C_{A0}^{\alpha-1}}{V_{j-1} \rho_M^{\alpha}} (h_d A_j^{\alpha} - h_a A_{j-1}^{\alpha}) \\ \text{上の段} & \dots\dots\dots \\ \text{原料供給} & j: \frac{dA_j}{d\theta} = -(L_j + \beta_{jt}) A_j + \beta_{js} A_{j-1} + \beta_{jt} + \frac{G_M C_{A0}^{\alpha-1} h_d}{V_j \rho_M^{\alpha}} (A_{j+1}^{\alpha} - A_j^{\alpha}) \\ \text{段} & \dots\dots\dots \\ \text{一般反応} & m: \frac{dA_m}{d\theta} = -(L_m + \beta_{mt}) A_m + \beta_{mt} A_{m-1} + \frac{G_M C_{A0}^{\alpha-1} h_d}{V_m \rho_M^{\alpha}} (A_{m+1}^{\alpha} - A_m^{\alpha}) \\ \text{放散段} & \dots\dots\dots \\ \text{最下段} & n: \frac{dA_n}{d\theta} = -(L_n + \beta_{nt}) A_n + \beta_{nt} A_{n-1} - \frac{G_M C_{A0}^{\alpha-1} h_d}{V_n \rho_M^{\alpha}} A_n^{\alpha} \end{array} \quad (17)$$

ただし, $L_i = k_2 C_{Bi}$, $v_i = v_s + v_f$, $\beta_{is} = \frac{v_s}{V_i}$, $\beta_{js} = \frac{v_s}{V_j}$, $\beta_{jt} = \frac{v_t}{V_j}$, $\beta_{mt} = \frac{v_t}{V_m}$

$$\begin{array}{ll} \text{stage} & \\ \text{最上段} & 1: \frac{dP_1}{d\theta} = L_1 A_1 - \beta_{1s} P_1 \\ \text{一般反応} & \dots\dots\dots \\ \text{吸収段} & i: \frac{dP_i}{d\theta} = L_i A_i - \beta_{is} (P_i - P_{i-1}) \\ \text{原料供給} & \dots\dots\dots \\ \text{段のすぐ} & j-1: \frac{dP_{j-1}}{d\theta} = L_{j-1} A_{j-1} - \beta_{(j-1)s} (P_{j-1} - P_{j-2}) \\ \text{上の段} & \dots\dots\dots \\ \text{原料供給} & j: \frac{dP_j}{d\theta} = L_j A_j - \beta_{jt} P_j + \beta_{js} P_{j-1} \\ \text{段} & \dots\dots\dots \\ \text{一般反応} & m: \frac{dP_m}{d\theta} = L_m A_m - \beta_{mt} (P_m - P_{m-1}) \\ \text{放散段} & \dots\dots\dots \\ \text{最下段} & n: \frac{dP_n}{d\theta} = L_n A_n - \beta_{nt} (P_n - P_{n-1}) \end{array} \quad (18)$$

(4) 解析 (17), (18) の解を直接求めることはきわめて困難であるので, 数値積分 (Runge-Kutta 法) によることとし, まず式中の L , α , h_d , h_a を下記のようにして算出した.

(i) L の算出 実験結果にもとづいて A 対 θ , P 対 θ の近似曲線を描き, 任意時刻について $dA/d\theta$, $dP/d\theta$ を図より求め, (18) を用いて任意時刻の L を算出した.

(ii) α の算出 (17) の第 j 段から第 n 段までの諸式より (19) を得る.

$$\begin{array}{l} \alpha = \frac{\log\{(V_{n-1} z_{n-1} + V_n z_n)/V_n z_n\}}{\log(A_{n-1}/A_n)} \\ \alpha = \frac{\log\{(V_{n-2} z_{n-2} + V_{n-1} z_{n-1} + V_n z_n)/(V_{n-1} z_{n-1} + V_n z_n)\}}{\log(A_{n-2}/A_{n-1})} \\ \dots\dots\dots \\ \alpha = \frac{\log\{(V_j z_j + V_{j+1} z_{j+1} + \dots + V_n z_n)/(V_{j+1} z_{j+1} + \dots + V_n z_n)\}}{\log(A_j/A_{j+1})} \end{array} \quad (19)$$

$$\text{ただし, } z_m = (L_m + \beta_{mi})A_m - \beta_{mi}A_{m-1} + \frac{dA_m}{d\theta} \quad (m=j+1, j+2, \dots, n)$$

$$z_j = (L_j + \beta_{jt})A_j - \beta_{js}A_{j-1} - \beta_{jt} + \frac{dA_j}{d\theta}$$

(19) の右辺に任意時刻の z を代入して α を算出する. Run 3 (3 段), Run 5 (4 段) のデータから任意時刻における α を求めた. それらはほぼ等しい値を示し平均値は 1.67 であったので, $\alpha=1.67$ と決定した.

(iii) h_d, h_a の算出 (17) の第 j 段から第 n 段までの諸式より (20) を得る.

$$G_M h_d = \frac{(V_m z_m + V_{m+1} z_{m+1} + \dots + V_n z_n) \rho_M^\alpha}{C_{A_0}^{\alpha-1} A_m^\alpha} \quad (m=j, j+1, \dots, n) \quad (20)$$

Fig. 14. h_a and h_d vs. G_M

○ h_a ● h_d

式中 ρ_M は液の平均モル密度であるが, 希薄溶液ではほとんど水のそれに等しい故, $\rho_M = 1000/18.0 = 55.5$ [g.-mole/L.] とする. また送入空気は 15° であったので, $G_M = 0.0718u_0$ [g.-mole/min.] である. (20) に上述の方法で得た α , 任意時刻の z などを代入して算出した h_d の平均値と G_M との関係を Fig. 14 に示す. これらの関係は (21) に近似できる.

$$\log h_d = -0.227 G_M + 2.273 \quad (21)$$

一方 (17) の第 1 段より第 $j-1$ 段までの諸式より (22) を得る.

$$G_M h_a = \frac{1}{A_i^\alpha} \left\{ G_M h_d A_j^\alpha - \frac{\rho_M^\alpha}{C_{A_0}^{\alpha-1}} (V_i z_i + V_{i+1} z_{i+1} + \dots + V_{j-1} z_{j-1}) \right\} \quad (i=1, 2, \dots, j-1) \quad (22)$$

$$\text{ただし, } z_i = (L_i + \beta_{is})A_i - \beta_{is}A_{i-1} + \frac{dA_i}{d\theta} \quad (i=1, 2, \dots, j-1)$$

式中 h_d としては (21) から求めた値を用いて h_a を算出した. G_M と h_a との関係を Fig. 14 に示す.

(iv) データと計算値との比較 以上 (i), (ii), (iii) に得た値を用いて (17), (18) の数値積分を行なった. 計算にはカシオリレー計算機 (AL-I 型) を用いた. 結果は Fig. 9, 10 の実曲線でありプロットされたデータによく一致している.

TABLE II. Observed and Calculated Values of A and P in Steady State

Run		A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5
1	obsd.	0.075	0.373	0.245			0.092	0.630	0.715		
	calcd.	0.053	0.392	0.258			0.065	0.642	0.730		
2	obsd.	0.050	0.380	0.255			0.055	0.610	0.700		
	calcd.	0.048	0.392	0.256			0.052	0.627	0.717		
3	obsd.	0.100	0.485	0.235			0.080	0.500	0.680		
	calcd.	0.094	0.482	0.235			0.076	0.495	0.675		
4	obsd.	0.050	0.332	0.176			0.038	0.620	0.758		
	calcd.	0.045	0.353	0.178			0.036	0.644	0.793		
5	obsd.	0.185	0.610	0.365	0.210		0.150	0.410	0.580	0.685	
	calcd.	0.191	0.633	0.379	0.219		0.155	0.425	0.601	0.711	
6	obsd.	0.070	0.420	0.256	0.150		0.065	0.570	0.700	0.800	
	calcd.	0.070	0.433	0.264	0.148		0.065	0.587	0.721	0.820	
7	obsd.	0.080	0.240	0.630	0.435	0.295	0.065	0.251	0.450	0.640	0.733
	calcd.	0.070	0.242	0.673	0.413	0.261	0.057	0.244	0.465	0.645	0.727

なお流系反応器では定常状態が予測できることが望ましい. L , α , h_d , h_a などの数値を用い (17), (18) の $dA/d\theta$, $dP/d\theta$ を 0 とおいて, 答試法で定常状態の値を求めると, Table II のように実測値とよく一致しているから (17), (18) を導くに用いた推論は一般に適用できるものと考ええる.

(5) 総括容量係数 ($K_x a$) 定常状態において単位時間に第 i 段に吸収されるフルフラールの量 N_{A_i} [g-mole/min.] は (23) で示される.

$$N_{A_i} = G_M(y_{i+1} - y_i) = (K_x a)_i V_i (x^* - x_i) \quad (23)$$

ただし a は反応液単位体積当りの気液接触面積とする. そして平衡曲線は上述の放散仮想平衡曲線 $y = h_d x^a$ と吸収仮想平衡曲線 $y = h_a x^a$ との中間に存在すべきである. 平衡曲線を $y = h x^a$ とすれば, 各段は完全混合であるから x_i は一定, したがって

$$x^* - x_i = \int_{y_i}^{y_{i+1}} (h^{-1/\alpha} y^{1/\alpha} - x_i) dy / (y_{i+1} - y_i) \quad (24)$$

故に各段の総括容量係数は (25) で示される.

$$\left. \begin{aligned} (K_x a)_i &= \frac{G_M h_a}{V_i} \left(\frac{C_{A_0}}{\rho_M} \right)^{\alpha-1} \frac{(A_{i+1}^\alpha - A_i^\alpha)^2}{\left\{ \left(\frac{\alpha}{\alpha+1} \right) \left(\frac{h_a}{h} \right)^{1/\alpha} A_{i+1} - A_i \right\} A_{i+1}^\alpha - \left\{ \left(\frac{\alpha}{\alpha+1} \right) \left(\frac{h_a}{h} \right)^{1/\alpha} - 1 \right\} A_{i+1}^{\alpha+1}} \\ (K_x a)_{j-1} &= \frac{G_M}{V_{j-1}} \left(\frac{C_{A_0}}{\rho_M} \right)^{\alpha-1} \frac{(h_d A_j^\alpha - h_a A_{j-1}^\alpha)^2}{h_d \left\{ \left(\frac{\alpha}{\alpha+1} \right) \left(\frac{h_d}{h} \right)^{1/\alpha} A_j - A_{j-1} \right\} A_j^\alpha - h_a \left\{ \left(\frac{\alpha}{\alpha+1} \right) \left(\frac{h_a}{h} \right)^{1/\alpha} - 1 \right\} A_{j-1}^{\alpha+1}} \\ (K_x a)_m &= \frac{G_M h_d}{V_m} \left(\frac{C_{A_0}}{\rho_M} \right)^{\alpha-1} \frac{(A_{m+1}^\alpha - A_m^\alpha)^2}{\left\{ \left(\frac{\alpha}{\alpha+1} \right) \left(\frac{h_d}{h} \right)^{1/\alpha} A_{m+1} - A_m \right\} A_{m+1}^\alpha - \left\{ \left(\frac{\alpha}{\alpha+1} \right) \left(\frac{h_d}{h} \right)^{1/\alpha} - 1 \right\} A_m^{\alpha+1}} \end{aligned} \right\} \quad (i=1, 2, \dots, j-2) \quad (25)$$

$$(m=j, j+1, \dots, n)$$

Fig. 14 より $h=145$ [—] と推定し, (25) を用いて $K_x a$ を算出した. 平衡曲線が $y=145x^{1.67}$ であるため, 液中のモル分率基準総括物質移動係数 K_x [g-mole/(dm.)²•min.• Δx] は x が増大すると大きくなる. また一般に $K_x a$ は G_M が増大すると大きくなる. 著者等の実験操作範囲が狭いため, これらの傾向は顕著ではないが, $0 < x < 6.5 \times 10^{-4}$ [—], $0.6 < G_M < 1.3$ [g-mole/min.] における $K_x a$ は $3 \sim 12$ [g-mole/L. • min. • Δx] であった.

IV 任意段数の場合の計算法 定常状態における各段の A および P は (18), (19) の $dA/d\theta$, $dP/d\theta$ を 0 とおいた n 元連立方程式で示される. 大型装置においては式中 L , V は全段を通じて一定にすることができるので, $LV=w$ とすれば, (17), (18) は (26), (27) に変形される.

$$\left. \begin{aligned} A_i^\alpha &= A_1^\alpha + \frac{w+v_s}{H_a} A_1 \\ &\dots\dots\dots \\ A_{i+1}^\alpha &= A_i^\alpha + \frac{w+v_s}{H_a} A_i - \frac{v_s}{H_a} A_{i-1} \\ &\dots\dots\dots \\ A_j^\alpha &= \frac{H_a}{H_d} A_{j-1}^\alpha + \frac{w+v_s}{H_d} A_{j-1} - \frac{v_s}{H_d} A_{j-2} \\ A_{j+1}^\alpha &= A_j^\alpha + \frac{w+v_t}{H_d} A_j - \frac{v_s}{H_d} A_{j-1} - \frac{v_t}{H_d} A_{j-2} \\ &\dots\dots\dots \\ A_{m+1}^\alpha &= A_m^\alpha + \frac{w+v_t}{H_d} A_m - \frac{v_t}{H_d} A_{m-1} \\ &\dots\dots\dots \\ A_n^\alpha &= A_{n-1}^\alpha + \frac{w+v_t}{H_d} A_{n-1} - \frac{v_t}{H_d} A_{n-2} \\ A_n^\alpha &= \frac{w+v_t}{H_d} A_n - \frac{v_t}{H_d} A_{n-1} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

$$\text{ただし, } H_a = \frac{G_M h_a C_{A_0}^{\alpha-1}}{\rho_M^\alpha}, \quad H_d = \frac{G_M h_d C_{A_0}^{\alpha-1}}{\rho_M^\alpha}$$

$$\begin{aligned}
 P_1 &= \frac{w}{v_s} A_1 \\
 &\dots\dots\dots \\
 P_i &= \frac{w}{v_s} A_i + P_{i-1} \\
 &\dots\dots\dots \\
 P_{j-1} &= \frac{w}{v_s} A_{j-1} + P_{j-2} \\
 P_j &= \frac{w}{v_t} A_j + \frac{v_s}{v_t} P_{j-1} \\
 &\dots\dots\dots \\
 P_m &= \frac{w}{v_t} A_m + P_{m-1} \\
 &\dots\dots\dots \\
 P_n &= \frac{w}{v_t} A_n + P_{n-1}
 \end{aligned} \tag{27}$$

(26), (27) に任意の u_0 , v_s , v_t , C_{A_0} , L , V を与え, 答試法により P_n (n 段に存在する生成物の割合) を求めると, 単位時間に生成する量は $C_{A_f} v_f P_n$ または $C_{A_0} v_t P_n$ [g-mole/min.] で与えられる. $v_s \gg v_f$ である場合には, $v_t = v_s + v_f \approx v_s (=v)$ であるから (26), (27) より (28) の関係を得る.

$$A_n + P_n = 1 - \frac{H_a}{v} A_1^n \tag{28}$$

計算例として, $u_0 = 12.0$ [cm./sec.], $v = 0.030$ [L./min.], $C_{A_0} = 0.060$ [g-mole/L.], $L = 0.15$ [1/min.] のとき, $P_n \geq 0.9$, $A_n + P_n \geq 0.95$ なる条件を満足する最少限の塔段数およびフルフラール供給段を求めると

$$G_M = 0.0718 \times 12.0 = 0.862 \text{ [g-mole/min.]}$$

$$(9) \text{ より } V = 0.0537 \log 0.030 + 0.231 = 0.149 \text{ [L.]}$$

$$(21) \text{ より } \log h_d = -0.227 \times 0.862 + 2.273 \therefore h_d = 119 \text{ [—]}$$

$$\text{Fig. 14 より } h_a = 610 \text{ [—]}$$

$$\text{したがって } H_a = (0.862 \times 610 \times 0.060^{0.67}) / 55.5^{1.67} = 0.0947 \text{ [L./min.]}$$

$$H_d = (0.862 \times 119 \times 0.060^{0.67}) / 55.5^{1.67} = 0.0190 \text{ [L./min.]}$$

$$\text{また } w = LV = 0.15 \times 0.149 = 0.0225 \text{ [L./min.]}$$

(26) に v , w , H_a , H_d を代入し答試法による.

$$(28) \text{ より } 1 - 0.095 = \frac{0.0974}{0.030} A_1^n \leq 0.05 \therefore A_1 < 0.08217$$

(i) $j=2$ (原料供給段第2段) のとき

$A_1 = 0.083$ としても $A_1^{1.67}$ が負となる. したがってこの場合は $A_n + P_n \geq 0.95$ を満足しない.

(ii) $j=3$ のとき

イ) $n=5$, $A_1 = 0.03733$ のとき, $A_2 = 0.107899$, $A_3 = 0.54561$, $A_4 = 0.28366$, $A_5 = 0.14602$ となる. $\therefore P_5 = 0.8406$. $A_5 + P_5 = 0.9866 > 0.95$ であるが $P_5 < 0.9$ であるので条件を満足しない.

ロ) $n=6$, $A_1 = 0.0373557$ のとき, $A_2 = 0.1078717$, $A_3 = 0.545519$, $A_4 = 0.283220$, $A_5 = 0.151767$, $A_6 = 0.0811773$ となる. $\therefore P_6 = 0.9054 > 0.9$, $A_6 + P_6 = 0.9866 > 0.95$. すなわち目的にかなっている.

(iii) $j > 4$ のとき条件を満すには7段以上となる.

したがって6段の塔を用い, 第3段に原料を供給するのが最適である.

V 結論 回分型反応器および気液向流型多段反応装置で酸化銀・酸化銅触媒によるフルフラールからフランカルボン酸への液相空気酸化を行ないつぎの結果を得た.

1. 反応液中のフルフラールおよびフランカルボン酸は副生物が非常に少ないので (1), (2) を用い定量できる.
2. 反応は 0 次の誘導期を有し, これに続く主反応はフルフラールおよび触媒濃度に関しそれぞれ 1 次の 2 次反応である.
3. 反応液は各段上において完全混合と考えて差支えない.
4. フルフラールが反応液中から放散する現象を認め, これを吸収させる段をフルフラール供給段より上部に取

付けることにより逃散量を少なくできる。

5. 低濃度における気液平衡にはヘンリーの法則が適用できない。そこで放散仮想平衡曲線, 吸収仮想平衡曲線を仮定し, 各段の物質収支式を求めた。数値解法を用いて得た理論曲線はデータとほぼ一致し, また答試法を用いて得た定常状態における両成分の値は $\pm 3\%$ の範囲でデータと一致した。

6. 操作範囲 ($0 < x < 6.5 \times 10^{-4}$ [—], $0.6 < G_M < 1.3$ [g-mole/min.]) では平衡線は $y = 145x^{1.67}$ に近似できる。またこの範囲での液中のモル分率基準総括容量係数 $K_x a$ は $3 \sim 12$ [g-mole/L. min. Δx] である。

実 験 の 部

触媒調整法¹¹⁾ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 240 g., AgNO_3 1.6 g. を水 1 L. に溶かし, 煮沸しつつ NaOH 96 g. を水 0.8 L. に溶かした液をかきまぜながら徐々に加え, さらに 20 min. 煮沸攪拌を続け, 冷後黒色沈殿を濾取, 水洗し 120° で乾燥, 粉碎。実験には 100μ 以下の粒子を使用。

副生するフルフリールアルコールの検出 2 L. 4 頸フラスコに NaOH 10 g. を溶解した水 1 L. および触媒 5 g. を入れ, $40 \sim 41^\circ$ に保ち約 15 [L./min.] で空気を吹込みつつ 10 ml. の furfural を徐々に加え約 20 min. 反応。終了後触媒を除き反応液を約 $\frac{1}{4}$ に濃縮。冷後約 30% H_2SO_4 で酸性とし析出する結晶を濾取。母液をエーテルで抽出し酸性部と中性部にわけ。結晶は m.p. $130 \sim 132^\circ$ でほぼ純粋な 2-furoic acid であり furfural の重合によって生じたごくわずかの polymer により淡黄白色を呈す。エーテル抽出液の酸性部からは m.p. $127 \sim 131^\circ$ の結晶が得られる。少し不純な 2-furoic acid である。中性部から無色液体が得られ, benzene+pyridine 中で 3,5-dinitrobenzoylchloride を作用させたところ m.p. $81 \sim 82^\circ$ の黄色結晶 furfuryl-3,5-dinitrobenzoate¹²⁾ を得た。この結晶に α -naphthylamine を作用させると m.p. $143 \sim 145^\circ$ の赤色結晶¹³⁾ を得た。すなわち無色液体は furfuryl alcohol であり副反応として cannizzaro's reaction が起こったことを示す。量は 2-furoic acid に対し 1.5% 以下。

本研究には昭和 38 年度科学研究費を用いた。ここに謹謝の意を表する。また実験に協力された藪田次男氏に深謝する。

京都大学薬学部

11) 太田: “実験化学講座”, 17-1 上 626 (1957).

12) T. Reichstein: Helv. Chim. Acta, 9, 802 (1926).

13) H. E. Fierz-David, Max Hannig: Helv. Chim. Acta, 8, 921 (1925).

薬 学 誌
YAKUGAKU ZASSHI
86 (10) 943 ~ 947 (1966)

UDC 547.91 : 582.912.3

156. 井上博之, 上田伸一, 平林征和, 下川徳明: モノテルペン配糖体の研究

(第4報^{*1)}) ユズリハ *Daphniphyllum macropodum*

Miq. のモノテルペン配糖体

Hiroyuki Inouye, Shinichi Ueda, Masakazu Hirabayashi, and Noriaki

Shimokawa: Studies on the Monoterpene Glucosides. IV.^{*1}

Monoterpene Glucosides of *Daphniphyllum macropodum* Miq.

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University^{*2})

A new monoterpene glucoside, daphylloside, has been isolated from domestic *Daphniphyllum macropodum* Miq. together with asperuloside. Structure of the former was clarified on the basis of spectroscopic and chemical evidences.

(Received February 17, 1966)

*1 第3報: Chem. & Pharm. Bull., 12, 901 (1964).

*2 Yoshida-Shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto.