報

文

葡萄糖の接觸還元

Catalytic Hydrogenation of Glucose

第3報 中間實驗に就いて¹⁾

II On the Semi-industrial Experiments

安 村 二 郎*

Jiro Yasumura

要旨 4種類の異なる構造及び規模の中間實驗裝置に就て反應を行つた結果オートクレヴの攪拌裝置が反應速度に多大の影響を及ぼし、研究室の實驗結果に比し遙かに低壓で反應が進むことを知つた。又觸媒の活性低下に關してもこの中間規模の裝置に依る試験結果では毎回當り葡萄糖の1%に相當する量の觸媒が全然活性を失うと言うことになつた。

緒 言

第1報及び第2報所載の實驗結果を基礎として工業的生産を實施する譯であるが、これだけでは未だ不確定の點もあるので差當り中間實驗を行うことにした。中間實驗に於て最も期待したことは實驗室に於ける設備では如何ともなし難い點、例えばオートクレヴの振盪速度を更に任意に増大させ、或は攪拌の状態を色々に變えて見て、これに依り本反應の如き異相系の反應に於ける反應條件を更に低下させることが出来ないか、と言う點であつた。

I 反應裝置に就て

葡萄糖の接觸還元に依つてソルビットを工業的に製造

第1圖 反應器 (A)

反應器 A (第1圖)
 内容積 80ℓ
 攪拌器の回轉數 50rpm
 耐壓試験 100atm
 加熱 直火爐式

する場合、普通の中小化學工場で一番問題となるのは壓力の點であろう。前述した實驗の結果はこの壓力を更に低下させない限り普遍性に乏しい。

そこでこれ等の反應の條件を色々と組合せても壓力をこれ以上低下させることが出来なければ反應裝置の面からこの問題を考へて行くより他ない。固體觸媒に依る還元反應は異相系の反應であるから具體的に言つて攪拌の能率が反應速度に大きな影響を及ぼしこれに依て壓力條件を低下させても反應が進行することが考えられる。従つて反應に使用するオートクレヴの構造が問題となつて来る。

反應器 この實驗に使用したオートクレヴは4種類でその構造の簡単なスケッチは次の圖にそれぞれ示して

ある。尙材質は何れも普通の軟鋼を使用した。

反應器 B (第2圖)
 内容積 1,800ℓ
 攪拌器の回轉數 380rpm
 耐壓試験 50atm
 加熱 内部蒸氣加熱式

第2圖 反應器 (B)

*徳島大學工學部應用化學科

反応器 C (第3圖)

A オートクレーヴ,
舊陸軍 94 式迫撃砲々
身, 内容積約 16L 特
殊鋼内張り

B 反応液循環用ギヤ
ーポンプ, 循環液量約
0.45L/s²³

C 電気加熱装置

1 試料及觸媒仕入口

2 反應物質取出口

耐壓試験 装置全體に
互つて100atm.

第3圖 反 應 器 (C)

反応器 D (第4圖)

内容積 400L, 攪拌器の回転数 約 500rpm

耐壓試験 50atm, 加熱 外熱電気加熱式

A オイルパッキング用油槽

B 水素吸込翼 B' 水素放出翼

B-B' 間のシャフトは中空であつて水素はBの孔から
吸込まれ B' の孔から反應液中に放出される。

第4圖 反 應 器 (D)

反應條件及び結果 上述の4種類の反應器を使って還
元を行つた場合の各反應に就いて共通した反應條件は次
の如くである。

試料 葡萄糖水溶液の濃度 50%, 葡萄糖の純度 74
~79%, 水溶液の初めの pH 約 9, 觸媒 原料葡萄糖
に對し合金として 5%, 反應時間 水素の吸収が略停止
してから 30分~1 時間後に操作を止める, 試料量 各
反應器の内容積の約 1/2

以上の一般的反應條件の下で更に各反應に就てそれぞ
れ異つた反應條件を附加して實驗を行つた結果は次の第
1 表の如くなる。

第 1 表

反應器 の種類	温度 °C	壓力** atm	時間 hr	反應液 中の殘 留糖%	反應液中の Ni 含量% g/100,000	反應液 の色
A	170	40	13	2.7	13	暗 褐
A	100	40	21	6.1	10	黄
A*	100	40	9	1.4	7	淡 褐
B	100	30	3.5	0.13	3	略無色
B	80	30	3.5	0.16	3	略無色
C	120	50	3	0.8	4	淡 黄
C	100	20	5	0.5	6	淡 黄
C	80	30	4.5	0.7	6	淡 黄
D	100	30	2.5	0.03	1	略無色
D	80	30	3. 1/6	0.15	3	略無色
D	80	20	3. 1/3	1.11	2	略無色

* 攪拌器の回転数を 120rpm に増大させる。

** 壓力は反應中 ± 2 atm の範圍内で下記の壓力に保つて
置く

この實驗の結果より見て反應器の攪拌の効果が極めて
著しい影響を及ぶことが解る。即ち例えば反應器Dの場
合には壓力條件を 20atm に低下させても還元の目的を
達することが出来ることになった。而てこの程度の壓力
ならば一應この反應の工業化に對して普遍性のある壓力
であろうと思われる。

II 觸媒活性の使用に依る低下に就て

觸媒の活性が使用に依つて低下するのは常識であつて
實驗室的データ, 例えば第2報實驗IIに於て示された結
果などはその事實を確認するのに役立つ程度のものであ
り工業化の際の基礎的知識とはなり難い。そこで矢張り
或る程度の規模の下に於て行つた實驗の結果が必要とな
つて来る。

反應條件: 使用した反應器 B, 反應温度 100°C, 壓
力 30 $\pm$ 2atm, 40%葡萄糖水溶液 1t, 葡萄糖の純度

約 75%~77% 淡黄色(水溶液は淡褐色) 反応時間
水素の吸収が停止してから 30 分後に操作を止める。觸

第 2 表

實驗 番 號	觸 媒 使 用 條 件	反應時間 hr	反應液中 の残糖%
1	新 鮮 な も の	3 $\frac{1}{3}$	0.03
2	1 を濾別し再使用	7 $\frac{1}{2}$	0.11
3	2 "	9 $\frac{1}{2}$	0.41
4	3 "	11 $\frac{2}{3}$	0.33
5	1 回使用した觸媒を 再展開し再使用	4 $\frac{1}{2}$	0.21
6	5 を再展開し再使用	9 $\frac{3}{4}$	0.33
7	1 回使用した觸媒に 新鮮なものをその $\frac{1}{2}$ 量追加し再使用	4	0.12
8	1 回使用した觸媒に 新鮮なものをその $\frac{1}{5}$ 量追加し再使用	7 $\frac{1}{3}$	0.18

【協 會 の 動 き】

第 24 回講演會 昭和 27 年 5 月 17 日(土)午後 1 時より、第 14 回通常總會終了後、北協副会長の開會の辭につぎ次の通り開催致しました。参会者約 250 名。講演要旨を以下に速報致します。

有機化学反應の電子論に依る解説と體系化

京大教授 新 宮 春 男氏

電子論と電子説、化学結合の本性、化学反應の本質、共鳴理論と共振概念、原子價の電子理論による化学反應の分類、有機電子説の基礎概念、反應性及び試薬の分類、有機電子説に於ける電子効果、鹽基性試薬による有機ハロゲン置換反應の速度論的検討、電子効果の速度論的検討等について述べ、終りに反應理論における有機電子説の位置について述べた。

ドイツに於けるレップ工業の現状

三井化学參與 吉 河 清氏

IG の三大工場群の一つである Badische Anilin. u Soda Fabr. は、従業員 25,000 人で社外の人 8,000 人が復興に協力して居り、此の中 3,000 人が中間試験 900 人が研究室に居る。研究は 250cc 加壓釜約 800 臺を一度に動かしこれが試験管實驗に相當する。BASF では、焦炭、カーバイド、水素(水性ガス)等を製造し、有機、無機兩方面の基礎を持つている。

ビニル化反應: 各種ビニルエーテルが年 1,000 吨作られ、Koresin(合成ゴム接着剤)、Kollidon(人工血漿)が工業的に作られている。エチニル化反應: 原料としてのブタジオールを月 4,000t 作る装置を有し、ブタトリオール、テトラヒドロフラン等も作っており、ポリブタジオールからビニルピロリドン年 2,000t 作っている。合成ゴムは、Hüls 工場で電弧分解から作る。

カーボニル化反應: 現在、アクリル酸エステルを加壓法に依り作る工場が出来、近く青酸法に變るだろう。

媒量 15kg(合金として)

以上の一般的な反應條件の下で種々の異つた状態で觸媒を使い還元を行つた。

反應結果: 反應の結果は左の第 2 表の如くなる。

第 2 表から見て工業用葡萄糖に對し觸媒を合金として約 5% (展開後の値に換算すれば約 3%) 使用した場合 4 回の再使用に依つて活性は略 $\frac{1}{2}$ 程度に低下する。この程度で觸媒を新しく取換えるものとすれば觸媒の消耗は毎回當り葡萄糖の約 1% 程度となる。

本研究に當つて戸谷一郎君、今井祐次君の協力を感謝する。中間實驗裝置の製作に就て大同化学機械 K.K. 及び鹿島鐵工所の協力を感謝する。(昭和 27 年 1 月 7 日受理)

引用文献

- 1) 本報の一部分は、工化 49 年會(1947)關西部會で發表した。
- 2) 安村二郎, 科學と工業 23 41 (1949)

環化重合: 中間試験程度で工業化されていない。工場保安設備は周到で、アセチレンの爆發を防ぐ爲不活性ガスやラシヒ環を用い、徑 25mm 以上の管には細管を入れ、裝置は 10 倍の壓に耐えられ、不活性ガスで洗う装置もある。警報裝置、自記裝置、ガス漏洩自動警報裝置及び、痕跡の CO, Ni(CO)₄ をも發見する自動赤外線裝置を有し、電氣裝置は耐壓にし接觸部は弱電にし油につける等して過失に依る爆發を防いでいる。ブチンジオール工場は、アセチレンを使う代表的なもので、シロカゲルを擔體とした CuO-BiO 觸媒で 8 基の合成塔に依り月 4,000t を生産している。

Reppé 化学は現在、平和の状況下に發展の期にあり、吾國の資源状況より見て、此れが發展をはかると共に石炭、電力、有機無機試薬の問題も綜合的國策の一環として取り上げられねばならないと考える。

7 員核の化学 東北大学教授 野 副 鐵 男氏

シクロヘプタトリエノロン(トロポロン)核の芳香族性が認められたのは最近の事で、ヒノキチオール、ツアプリシン(何れもイソプロピルトロポロン)、コルヒチン等の天然物が、此の核を有つ事が解り(1940以後)、7 員核の化学がスタートした。今日では、スペクトルや錯鹽で、此の核が大體確認される様になった。

合成: 野副, Cook 等によりベンゾトロポロン、トロポロンが、フェニルブチルクロリドや、シクロヘキサノンにジアゾメタンの作用で作られた(1949~50)。コルヒチンは未だだが、似た構造のものが種々作られ、生化学的に興味ある反應を示すものもある。p-アミノアセチルトロポロン(野副)等。

構造論: 主として核の安定性は、7 個の π 電子の中の 1 個が、酸素原子の方に引かれ、環の炭素原子が夫々正の電荷を帯びた構造式間の共鳴により、6 π 電子が核内を廻り得る様な平面構造を持つ事によると考えられる。