

【 101 】

氏名	森 田 修 之 もり た しゅう し
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	論 薬 博 第 88 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	気液向流型多段反応装置による酸素酸化ならびにアンモ酸化 に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 岡 田 寿 太 郎 教 授 中 垣 正 幸 教 授 大 崎 健 次

論 文 内 容 の 要 旨

近年化学プロセスの連続化が要望されている。連続操作は回分操作にくらべて、大量生産が可能であり、製造経費の低下が期待されるとともに、製品品質の均一化が容易であるなどの利点を有するからである。

気液向流型多段反応装置は連続型であることのほか、層内の激しい混合によって物質移動速度が高められること、また伝熱係数が大きいので層内温度の制御が容易であり、局部過熱による副反応を抑制できること、さらに多段化することによって逆混合による容積効率の低下を防ぎ得ること、装置構造が簡単であり、反応器設計計算が容易であるなどの長所を有している。したがって空気（酸素）酸化、水素化、ハロゲン化などの単位反応操作に最適であると考えられる。そこで著者は有機合成化学上重要と思われる数種の酸化反応をモデルと反応して選び、個々の反応について気液向流型多段反応装置設計の基礎式となる物質収支式を得る目的で本研究を行なった。

選定した気液反応は固体触媒反応として、酸化銀・酸化銅・懸濁触媒によるフルフラールの空気酸化および Pd/BaSO_4 懸濁触媒によるグルコースの酸素酸化、均一触媒反応として塩化第2銅・ナトリウムメチレート触媒によるベンズアルデヒドならびにフルフラールのアンモ酸化である。

(1) まず試作した気液向流型多段反応装置内での液混合特性をインパルス応答法により測定し、完全混合とみなし得ることを確認した。一方液相触媒反応においてしばしば遭遇する問題は触媒の活性劣化である。そこで各段の平均活性度なるものを考え、理論的考察を行なうとともに多段反応装置による個々の反応についての実験結果と比較検討した。

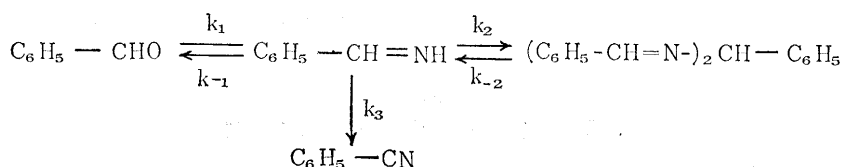
特定の反応を行なうべき反応装置を設計し、操作条件を設定するためには、その反応の速度が明らかにされねばならない。そこで個々の反応について反応速度式を求めることから始めた。

(2) カセイソーダ水溶液中、酸化銀、酸化銅懸濁触媒によるフルフラールの空気酸化を半回分型反応器で行ない、この反応は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のそれぞれ

れ1次に比例する2次反応であることを認めた。多段反応操作において、反応液中から放散するフルフラールを吸収させる段をフルフラール供給段より上部に設けて収率の向上を計るとともに、放散、吸収に関する考察を行ない、これを基礎に物質収支式を得、実験結果をよく説明することができた。

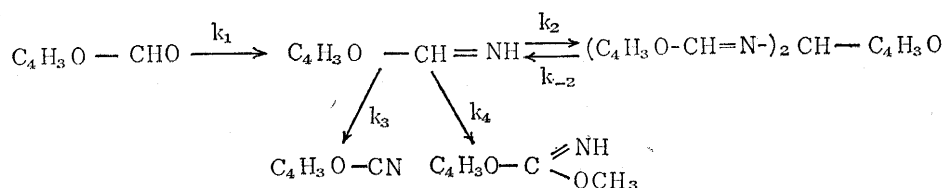
(3) カセイソーダ水溶液中、 Pb/BaSO_4 懸濁触媒によるグルコースの酸素酸化を連続型攪拌槽反応器で行ない、反応工学的立場から物質移動の影響を考慮して反応速度式を得た。反応液中の触媒活性が滞留時間とともに劣化することを認め、経験的な劣化式を求めた。得られた知見に基づいて多段反応装置での物質収支式を導き、理論値は実験結果とよい一致をみた。

(4) メタノール溶媒中、塩化第2銅とナトリウムメチラートを触媒とするベンズアルデヒドの液相アンモ酸化を回分型反応器で行ない、その結果、この反応は安息香酸への酸化反応、Cannizzaro 反応は無視でき、総括的には次のように進行する複合反応であることを反応速度論的解析により明らかにした。



それぞれの反応について反応次数と速度定数を求め、速度定数におよぼす触媒濃度の影響について検討を加えた。また塩化第2銅の酸化活性の劣化を認めたのでこれを定量化し、各成分に関する反応速度式を得た。回分型反応器でのこれらの結果を基礎にして導いた多段反応装置での物質収支式から得た理論値は実験結果と良く一致した。

(5) ベンズアルデヒドのアンモ酸化と同一反応条件でフルフラールのアンモ酸化を行ない、この反応はフランカルボン酸への酸化反応、Cannizzaro 反応は無視できるが、ベンズアルデヒドの場合と異なり、酸化生成体としてフロニトリルとともにフルイミドメチルエステルが生成することを認めた。両者の生成比は反応液の塩基性の大小により影響される。反応速度論的解析により、この反応は総括的に次のような複合反応であることを明らかにした。



それぞれの反応次数と速度定数を求めた。 k_1 , k_2 , k_{-2} は塩化第2銅およびナトリウムメチラートの影響を受けることを認め、これらの影響を実験式としてあらわした。また本反応においても塩化第2銅の酸化活性の劣化を認めたので、これを定量化し、各成分の反応速度式を求めた。つぎに回分型反応器で得た知見を基礎にして多段反応装置の物質収支式を導き、この式から得られる理論値は実験結果と良く一致した。

(6) 以上の結果を総合すると、気液向流型多段反応装置一般の解析方法を明らかにすることができ、薬学領域での反応工学にいささかの貢献をなし得たものとする。

論文審査の結果の要旨

本論文は、液相酸素酸化ならびにアンモ酸化について、まずそれらの反応機構と反応速度を解明して、ついで多段連続反応装置への応用についての研究を主眼としている。

アンモ酸化反応は、原料的には簡単であるが反応機構はかなり複雑であり、これを各段階毎に解析して律速段階を明確にするとともに、反応速度式を定めた。また反応に関与する触媒が、経時的に劣化する場合についても、それを時間の関数として表示し、総括的な反応速度式を与えている。

つぎに連続的生産を目的とした反応装置として、気液向流触媒懸濁型多段装置を試作し、各段の混合特性と触媒の分布特性を明らかにした。そして上記反応を実施したところ、反応開始時から定常に達するまでの非定常状態ならびに定常状態を通じて、各段の生成物を経時的に分析した結果、上に求めた速度式が妥当なことを認め、全体の機構を明らかにすることができたのである。

以上の業績は、薬品製造工学上、新しい領域であるとともに、学問的に資するところ大きく、本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。