

氏名	北村桂介
	きたむらけいすけ
学位の種類	薬学博士
学位記番号	薬博第88号
学位授与の日付	昭和47年5月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	薬学研究科製薬化学専攻
学位論文題目	気液上向並流型充填層反応装置に関する反応工学的研究
論文調査委員	(主査) 教授 岡田寿太郎 教授 大崎健次 教授 中垣正幸

### 論文内容の要旨

有機合成工程において自動酸化、塩素化、水素化など気液の接触を伴う反応には重要なものが多い。これらの気液反応に用いられる連続型反応装置の中で、充填層反応装置は逆混合が少ないため装置効率が高く、又装置の構造も簡単で操作が容易であるという利点を有している。しかしながら従来用いられている気液向流操作による灌液充填塔は次のような欠点がある。

- i) 気液流量が大きすぎるとフラツディング（溢沓現象）を起こし易い。
- ii) 液流が小さいと偏流を起こして充填物（触媒）の一部しか利用されない。
- iii) 液は充填物表面を薄膜をなして流下するので滞留時間が短かく、反応速度が小さい場合には塔高をきわめて大きくしなければならない。

これらの点を改良するために気液を塔底より供給し、上向並流で操作すれば上述の欠点が全て克服されることが考えられるが、その研究はきわめて少ない。

そこで著者は、気液上向並流型充填層反応装置が従来の灌液充填層反応装置の欠点を補ない、有機合成における気液反応の連続型反応装置として優れたものであることを明らかにする目的で本研究を開始した。

(1) まず、気液上向並流型充填層反応装置を試作し、液ホールドアップ、流体混合などの装置特性を検討した。

水一酸素系で測定した本装置の液ホールドアップは既報の灌液充填塔に比べて大きく、装置の小型化が可能であることを示している。又、液供給速度に依存せず一定であることから、滞留時間が任意に選べ、その制御も容易であるといえる。次に充填高 207 cm についてパルス応答法により滞留時間分布を測定し、軸方向分散モデルからペクレ数を算出した。得られた値は同条件下での灌液充填塔よりも大きく、よりピストン流に近いといえる。

(2) 次に本装置を用いて、気液固系反応の例として酸化銀・酸化銅・軽石触媒によるフルフラールの液相気酸化、均一触媒反応の例としてジフェニルメタンの液相酸素酸化を実施し、反応工学的解析を行な

った。

(i) 熱分解法により軽石を担体とした酸化銀・酸化銅・軽石触媒を製造し、これを充填してアルカリ水溶液中のフルフラールの空気酸化を行なった、2-フランカルボン酸を得る主反応、および副反応を各々フルフラールに関する一次反応としてあつかい、液流をピストン流と仮定して設計基礎式を導いた。式から求めた値は実験結果と良い一致を示した。

(ii) t-BuOH, ジメチルスルホキサイド (1:4) 混合溶媒中、溶解した KOH を触媒とするジフェニルメタンの酸素酸化について、まず基礎データを得るため半回分型反応器で実験した。その結果、この反応がベンゾヒドロールを経てベンゾフェノンまで酸化される逐次反応であり、他に副反応が無いことを確かめた。又、ジフェニルメタンからベンゾヒドロールへの反応はジフェニルメタン濃度、KOH 濃度の各々 1 次に比例する 2 次反応であるが、ベンゾヒドロールの阻害作用および触媒活性の劣化があり、これらを実験式で整理し反応速度式を求めた。ベンゾヒドロールからベンゾフェノンへの反応速度は、ベンゾヒドロール濃度の 1 次、KOH 濃度の 0.5 次に比例した。これら 2 つの反応はいずれも溶媒中の水によって影響されるため、水含量についても実験式で関係づけた。得られた速度式から求めた値は実験結果とよく一致した。

(iii) 上に得た知見をもとに、ラッツヒリングを充填した気液上向並流型充填層反応装置で、3 つの充填高について実験した。塔内での液流をピストン流とし、上に得た速度式をもとに計算した結果は、充填高の大きな場合 (207cm, 156cm) については良い一致を示した。充填高の小さい場合 (80cm) では誤差が大きくなり、逆混合の影響が現われているため、多段槽列反応器モデルから本装置の理論段数を算出した。

(3) 以上の結果を総合すると、気液上向並流型充填層反応装置が気液反応の連続型反応装置として優れたものであることを明らかにし、同時にその一般的解析法を示し得たものとする。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は気液接触充填層反応装置の改良を企図したものである。従来多く用いられている気液向流型装置では、溢流現象・偏流現象・滞留時間の制約などの難点があるので、これらを克服するべく気液上向並流型装置を試作し、装置特性 (液ホールドアップ・混合性) をチェックした後、まず充填触媒反応の例としてフルフラールの空気酸化、ついで均一相触媒反応の例としてジフェニルメタンの酸素酸化を実施した。そして両反応の反応速度論的解析から、装置に対する設計基礎式を導いた。

本装置は、塔高 100cm 以上ではほとんどピストン流をなしていると考えられるが、塔高 80cm ではやや偏差があり、多段連続槽列モデルと比べると 10 段に相当する。この装置の特長として滞留時間の制御が容易であり、ジフェニルメタンからベンゾヒドロールを経てベンゾヒノンに到るような逐次反応において、中間生成物の取率を最高にするごとき場合に特に好適である。

以上の結果を総合すると、本論文は、医薬品合成工業面の反応工学的領域に新知見を加えたものというべく、薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。