

# フルフラールとソーダライムによる 気体—固体反応

藤 吉 一 誠 ・ 田 中 親 男\*

(受理 昭和51年5月29日)

## GAS-SOLID REACTION BETWEEN FURFURAL AND SODALIME

Issei FUJIYOSHI and Chikao TANAKA

For the kinetic consideration of furan formation reaction from furfural with alkali, sodalime as the source of alkali was packed in the reactor, and then furfural vapor was feeded.

In this gas-solid system, increasing volumetric feed rate caused an exchange to the reaction rate-limiting step from the gas film diffusion rate-limiting step.

Velocity-constants and Arrhenius equation were defined in the reaction rate-limiting step.

### 1. 緒 言

多くの有機薬品の原料として有用なフラン（以下Fと略す）をフルフラール（以下FFと略す）より合成する工業的方法はNi, Co, Pd等を触媒として使用し、反応率および選択率の向上を目的とした報告が多い<sup>1)</sup>。これらの方法では反応は直接的なカルボニル基の脱離によってFが生成すると考えられている。

これに対して、FFにアルカリ性物質を作用させてFを生成する方法がHurdら<sup>2)</sup>により報告されている。これによれば、FFのアルデヒド基がカルボキシル化され、さらに脱炭酸反応を起してFが生成すると考えられている。

いずれの方法においても、FFからFの生成反応は発熱量が大きく、また原料のFFが不安定なために、反応速度論的研究はこれまで報告されていない。そこで筆者らはアルカリ源としてソーダライムを用い、これにFF蒸気を供給して気体—固体反応の解析を行い、初期反応速度定数を求めた。

### 2. 実験装置および方法

本実験に用いた反応器の詳細をFig. 1に、フロー

シートをFig. 2に示す。

反応器は鉄製で、固体充填物層は内径30mm、高さ70mm、整流層には直径2mmの鉛球を充填、両層は40 meshのステンレス網により分離した。充填層の中心軸に外径4mmのステンレス製熱伝対挿入管を設置した。

冷却捕集器を氷水槽に3段直列に設置した。

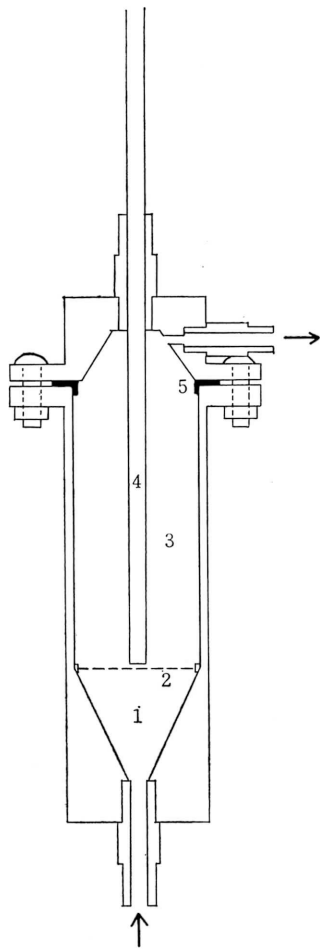
固体反応物であるソーダライムは関東化学製1級試薬（粒径1.5~3.5mm）を300°C、1時間熱処理して使用した。なお、ソーダライムの組成は有効NaOH 11wt%，カルシウム塩 89wt%，炭酸塩は検出されなかった。これをガラス球（粒径1.4mm）で希釈して反応器内に充填し、硝酸塩浴に垂直に設置した。

FFは関東化学製1級試薬を減圧蒸留によって精製、注射筒型マイクロフィダー（東電機製MF-1）より気化器に滴下、ここで一定流量の窒素で希釈されて反応器に供給した。

実験操作はまず、流量計測された乾燥窒素を系全体に流しておき、コックC1を系外に切り換え、気化器にFFの供給を開始する。30分後にコックC1を反応器方向へ切り換え、第1段の冷却捕集器に留分によるくもりを認めた時点より所定時間だけ捕集を行った後、コックC2を系外へ切り換える。

実験条件はFF濃度10mol%，充填物はソーダライム3gおよびガラス球52gとした。反応温度は225、

\* 日本錬水 K. K.



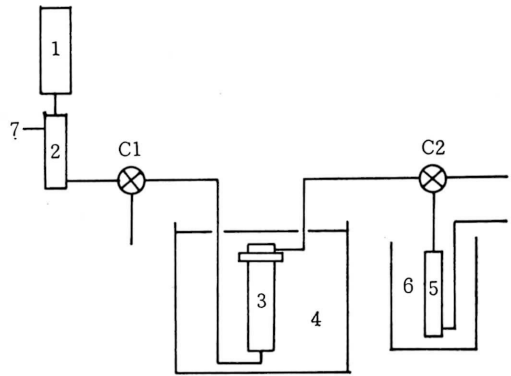
- 1 整流層
- 2 ステンレス網
- 3 充填層
- 4 熱伝対挿入管
- 5 鉛パッキン

Fig. 1 反応器

Table 1 実験条件

混合ガス供給速度 (mol/min)	留分回収時間 (min)
0.080	0.53
0.060	0.71
0.040	1.06
0.022	1.93

235, 245, 260, 270°Cとし、混合ガス供給速度およびこれに対する留分回収時間は Table 1 のようにした。



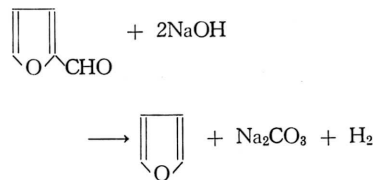
- 1 マイクロフィーダー
- 2 気化器
- 3 反応器
- 4 塩浴
- 5 冷却捕集器
- 6 氷水槽
- 7 N<sub>2</sub> 送入口, C1, C2, 3 方コック

Fig. 2 反応装置のフローシート

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 充填層内部の温度分布

化学反応式は次式で示される。



25°C 基準の標準反応熱は FF 1 mol あたり、39.3 kcal/mol で、かなり大きな発熱反応である。これによる反応器内の温度上昇を検討するために、充填物とし

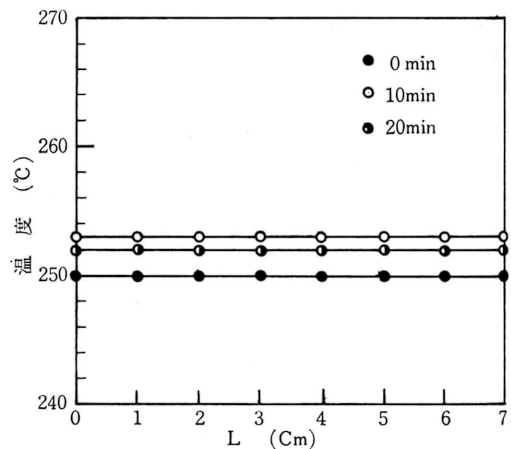


Fig. 3 充填層内部の温度分布

てソーダライム 3g およびガラス球 52g を使用, 供給気体として 10 mol% 混合気体を 0.041 mol/min で供給, 充填層入口からの高さ  $L$  cm における温度を熱伝対挿入管内の CA 熱伝対を移動させて測定した. この結果を Fig. 3 に示す.

これによれば, 温度は充填層内に均一に分布しており, また温度上昇は 10 分後に最高  $3^{\circ}\text{C}$  であって, Table 1 に示された回収時間においてはさらに低いと考えられる.

### 3.2 容積速度に対する律速段階の遷移

気体-固体反応においては気相の容積速度  $V$  によって律速段階の遷移が起るから, これに対する転化率  $x$  および  $F$  生成速度  $\gamma_F$  の変化を求めた.  $V$  は Table 1 の供給速度と反応温度より計算され,  $x$  は初期留分の  $F$  モル分率を用い, また  $\gamma_F$  は単位時間当りの  $F$  生成量をソーダライム重量で除して求められる.

実験によって求められた  $\gamma_F$  と  $V$  の関係を Fig. 4 に示す. これによれば,  $V$  が小さい領域で  $\gamma_F$  は  $V$  とともに増加し, 気膜拡散律速であることを示しており,  $245^{\circ}\text{C}$  以下の温度において  $V > 2.4$  l/min の領域で  $\gamma_F$  が一定となり, 反応律速へ遷移することを示している. また,  $260^{\circ}\text{C}$  および  $270^{\circ}\text{C}$  においても操作範囲の供給速度において気膜拡散律速が持続した.

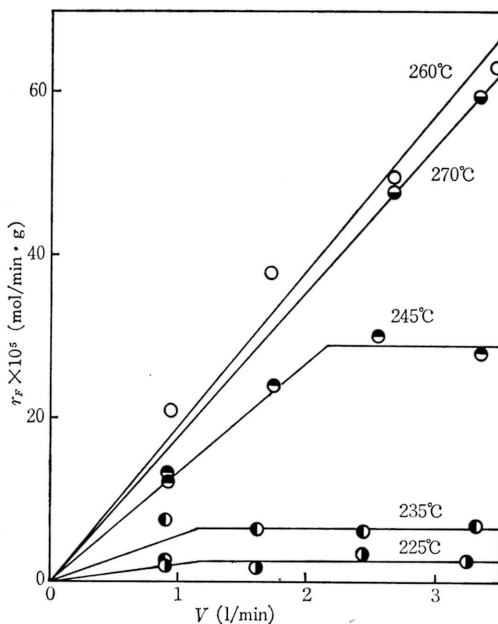


Fig. 4 反応速度と容積速度の関係

### 3.3 反応速度定数の解析

充填層反応器の基礎設計式は式 (2) で示される.

$$\frac{W}{V} = C_0 \int \frac{dx}{(-\gamma_{FF})} \quad (2)$$

また化学反応速度式は式 (3) で示される.

$$-\gamma_{FF} = kC_0(1-x) \quad (3)$$

式 (2), (3) より次式が得られる.

$$\ln \frac{1}{1-x} = k \frac{W}{V} \quad (4)$$

前項の実験で求めた  $x$  を用いて  $\ln 1/(1-x)$  と  $W/V$  の関係を点綴すると Fig. 5 が得られる. これによると  $W/V < 2 \text{ g} \cdot \text{min/l}$  の領域に見られる直線部分は Fig. 4 の  $V > 1.6$  l/min に相当する反応律速域であって, この傾斜より式 (4) にしたがって化学反応速度定数  $k$  を求めた. その結果を Fig. 6 に示す.

これによると,  $250^{\circ}\text{C}$  付近を境として傾斜が異っており, 低温側は反応律速, 高温側は気膜拡散律速の支配下にあると考えられる. アレニウス因子としては

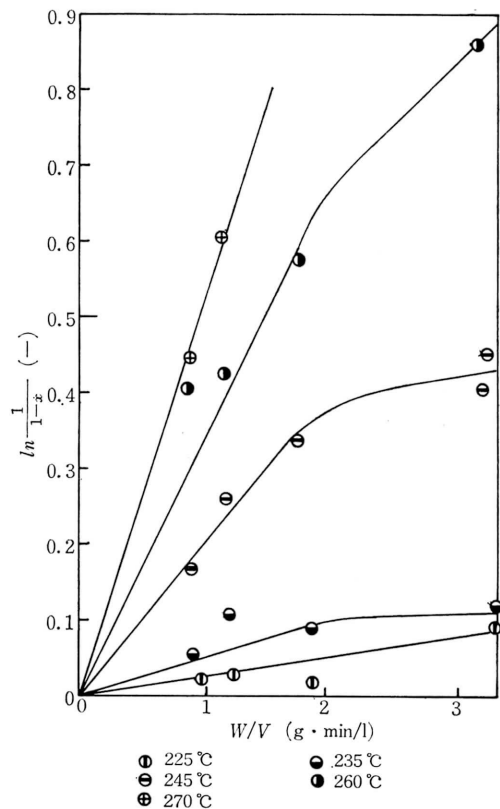


Fig. 5  $W/V$  VS.  $\ln 1/(1-x)$

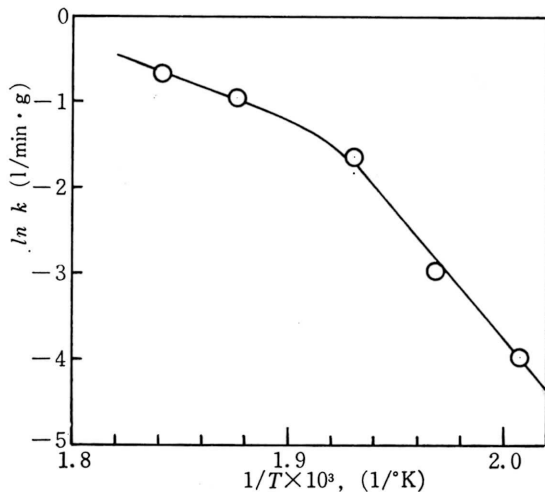


Fig. 6 初期反応速度定数の温度依存性

225~245°Cの直線部分より、活性化エネルギー  $E = 58.6$  kcal/mol, 頻度因子  $A = 9.9 \times 10^{23}$  l/min·g が得られた。

#### 4. 結 言

ソーダライム 3g およびガラス球 (粒径 1.4mm) 52g よりなる充填層に, 10 mol% のフルフラール蒸気を供給して, 反応温度 225 ~ 270°C でフラン生成反応を行なわせた。

これらの条件における反応熱による温度上昇は最高 3°C で, 充填層内部の温度分布は均一であった。

本反応では固体生成物層およびタール層が形成されるので, これらの影響の少ない初期反応速度について検討した。

245°C 以下の反応温度において, 気相の容積速度  $V$

が小さい場合に気膜拡散律速,  $V > 2$  l/min の領域では反応律速, また, 260°C 以上の高温では気膜拡散律速が支配的であった。

初期反応速度の温度依存性は 250°C 付近を境として傾斜が異っており, 反応律速域である低温側の直線より, 次のアレニウス式が求められた。

$$k = 9.9 \times 10^{23} \cdot \exp(-58.6 \times 10^3/RT) \text{ l/min} \cdot \text{g}$$

おわりに本実験を行うにあたり, 有益な助言を賜った渡辺憲一教授・高橋武重助教授に対し, 感謝の意を表します。

#### 使用記号

- $A$ : 頻度因子, l/min·g  
 $C_0$ : フルフラール初濃度, mol/l  
 $E$ : 活性化エネルギー, cal/mol  
 $k$ : 化学反応速度定数, l/min·g  
 $R$ : 気体定数, cal/deg·mol  
 $\dot{\gamma}_F$ : フラン生成速度, mol/min·g  
 $-\dot{\gamma}_{FF}$ : フルフラールの反応速度, mol/min·g  
 $T$ : 温度, °K  
 $V$ : 気相容積速度, l/min  
 $W$ : ソーダライム充填量, g

#### 参 考 文 献

- 1) 例えば, Christopher L. Wilson, J. Chem. Soc., 1945, 61-64.  
 U. S. Patent. Office, 3, 223, 714  
 特許公報. 16 E 311, 昭 41-1531
- 2) C. D. HUrd, A. R. Goldsby and E. N. Osbarne, J. Am. Chem. Soc., 54, 2532-2537