

報 文

グリセリン合成に関する研究

(昭和24年3月30日受理)

齋 藤 耀

(薬沢薬品工業京都研究所)

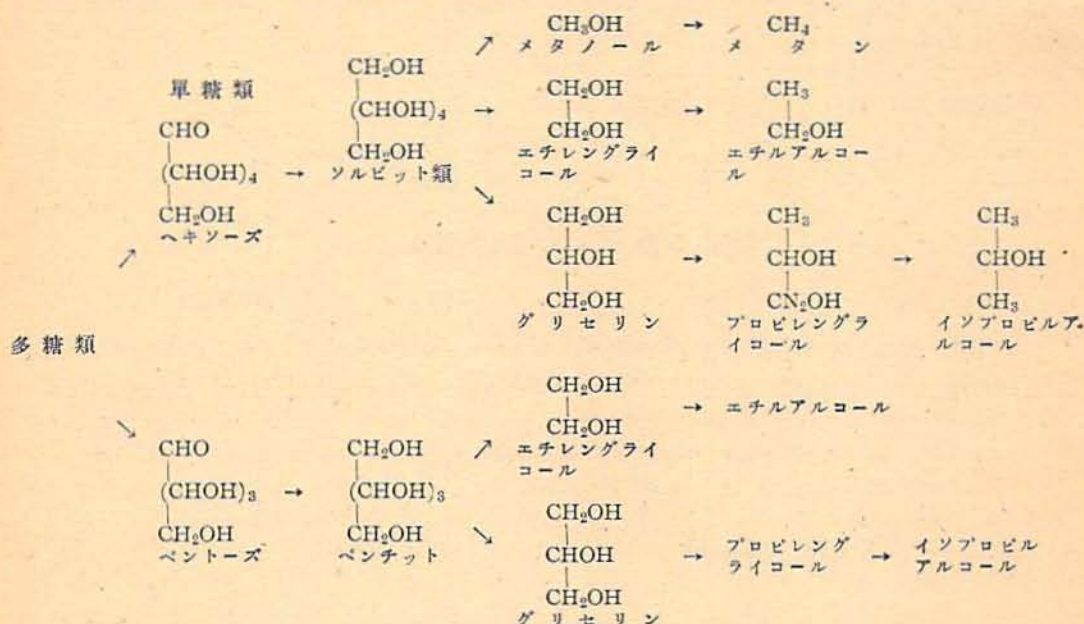
第一報 炭水化物の水素添加分解に依るグリセリン合成

I 緒 言

油脂分解法或は糖法に依るグリセリン製造以外に純化学的にグリセリンを製造する試みは從來幾多の研究報告に依り衆知であるが工業的にはプロピレンを原料とする方法以外成功を見ていない。炭水化物の水素

添加分解に依るがグリセリン合成は資源的にも高压技術の発展の観点よりも将来性があるので筆者の行つた二、三の実験結果を紹介する。

糖類即ち単糖類、二糖類及多糖類を適当な還元触媒の存在の下に水素添加分解すると次の様な分解過程に依り低級アルコールを生成する。



反応条件に依りグリコール及グリセリンを得られるが副反応も多く生成物は非常に複雑多岐となる。Ipatieff 氏の高压水素添加法の発見を契機として、糖類の高压水素添加分解に依る上記低級アルコール類の

生成に関する研究は枚挙に遑がない。我が国に於ても理研吉河氏、丹野氏、東京工試折戸氏、阪大八浜氏等の研究が継続して行はれ、工業化も試みられたが未だ成功の域には達していない。此の中八浜氏は原料として糖類を使用する代りに澱粉、纖維素更には木材類を使用して好収量でグリセリン及グリコール類を得ている。グリセリンを最も収量良く得る条件は反応温度 250°C 附近、反応時間 4~6 時間、溶媒 2% NaOH

*) 此の方法は米国 Schell Development 会社に於て工業化せられ、安価な合成グリセリンを得ているといふ。詳細は岩波科学 11 巻 125 頁 (1941) に紹介されている。

溶液であつた。筆者も此の方法に拠り触媒の最適条件を追試し、連続水素添加分解試験を行つた。

II 実験の部

1. 実験方法

木材粉末又はバルブ1部を2% NaOH 溶液10部に懸濁せしめ、之に触媒粉末を加えてオートクレープに容れ水素ガスを送入して高温高压下に接触還元と同時に熱分解を行う。反応液は触媒を除去して塩酸で中和した後、エーテル抽出しフェノール類及シクロヘキサノール類をエーテルに移行せしめる。抽出残液は減圧濃縮し析出する食塩を除去して後、減圧蒸溜す。低

沸点分としてエチルアルコール、イソプロピルアルコール、高沸点溜分中よりグリコール類(沸点 97~130°C/18 mm)は精溜すれば沸点 187°C のプロピレングリコール及沸点 197°C のエチレングリコールに別ち得る。グリセリン類(沸点 140~180°C/18 mm)は精溜すればブタントリオール、グリセリン(沸点 170°C/10mm) 及ポリグリセリンの様な高沸点分とに分ち得る。

2. 実験結果

触媒の種類を比較を行つた結果は表1の如くで Ni を主体とし Cu 又は Fe を混じたものが最適であつた。

表 1 (溶媒 2% NaOH)

試料	触媒	温度 (°C)	時間 (時)	水素		生成物(%)				
				初圧 (気圧)	吸収量 (g/molH ₂)	エーテル抽出物	低沸点分	グリコール分	グリセリン分	高沸点分
エゾ松	Raney Ni	250	4	86	70	5.4	0.9	15.8	4.6	1.5
ナ	Cu-Cr-O	250	4	72	345	—	—	0	0	—
ナ	還元 Fe-珪藻土	250	6	90	193	9.3	2.0	1.5	11.7	5.8
ナ	還元 Ni-Th-珪藻土	250	4.5	90	80	8.0	4.8	14.3	10.0	6.0
ナ	還元 Ni-Fe 珪藻土	250	6	70	83	8.9	2.8	17.8	13.0	11.5
ナ	NiO-珪藻土	300	3.5	73	120	—	—	0	0	—
ナ	還元 Ni-Cu-珪藻土	235	6	75	27	7.0	3.0	10.3	27.1	—
バルブ	Fe S	250	6	88	641	2.6	—	8.1	0	13.7
ナ	Co S	240	4	75	52	2.7	—	0.5	0	9.2
ナ	還元 Fe-Al ₂ O ₃ -Cu-珪藻土	250	6	75	65	3.9	0.6	5.1	1.8	—
ナ	還元 Cu-Al ₂ O ₃ -珪藻土	250	6	80	67	2.7	0	1.0	微量	—
ナ	ナ	190	6	80	112	3.3	0	9.6	12.5	—

表 2

試料	触媒	温度 (°C)	時間 (時)	水素		生成物(%)				
				初圧 (気圧)	吸収量 (g/molH ₂)	ニッケル抽出物	低沸点分	グリコール分	グリセリン分	高沸点分
エゾ松 (2% NaOH)	還元 Ni-Fe-珪藻土 (3:1:12)	250	6	70	83	8.9	2.8	17.8	13.0	11.5
ナ	還元 Ni-Fe-珪藻土 (3:1:12+CaO)	250	6	98	80	13.8	—	9.1	16.0	3.2
ナ (H ₂ O)	還元 Ni-珪藻土 (1:3)	250	6	80	29	5.1	—	3.9	18.1	—
ナ	還元 Ni-Fe-珪藻土 (3:1:12)	250	6	72	82	5.4	—	9.4	17.9	—
ナ	ナ (1:2:9)	250	6	80	81	7.4	—	15.8	5.3	—
ナ	ナ (1:8:27)	250	6	80	79	8.8	—	9.7	7.2	—
人絹バルブ (H ₂ O)	還元 Ni-Cu-珪藻土 (1:0.1:3+Na ₂ CO ₃)	240	6	87	45	4.0	—	24.4	18.5	8.1
ナ	ナ (Na ₂ SO ₄ 添加)	250	6	85	121	15.1	—	11.9	10.9	3.3
ナ	還元 Ni-Fe-珪藻土 (3:1:7.5)	250	4.5	75	63	0	—	11.8	52.3	9.8

ニッケル系触媒の配合比に関する実験結果は表2の如く、還元 Ni-Fe-珪藻土 (3:1:7.5) 触媒が最適で還元 Ni-Cu-珪藻土 (1:0.1:3) 触媒が之に次ぐものであつた。

ニッケル銅系触媒を使用した実験結果は還元 Ni-Cu-炭素 (1:0.2:3) 触媒が最適であつた。

鉄系触媒を使用した実験結果は表3の如くで、反応温度高きを要し収率も悪く適当ではない。

触媒量を比較した実験結果は表4の如く、還元 Ni-Fe-珪藻土 (3:1:7.5) 触媒では金属としての添加量6%が最適で還元 Ni-Cu-珪藻土 (1:0.1:3) 触媒では添加量2%が最適であつた。

表 3

試料 (溶媒)	触媒	温度 (°C)	時間 (時)	水素		生成物 (%)			
				初圧 (気圧)	吸収量 (g/molH ₂)	エーテル 抽出物	グリコール 分	グリセリン分	高沸点分
ニゾ松(2%NaOH)	還元 Fe-珪藻土	200	6	73	-	6.6	1.4	6.0	5.8
〃	〃	250	6	76	-	13.2	3.5	17.5	13.4
〃	〃	300	3	74	-	9.7	12.3	6.0	5.9
〃	〃	250	9	68	-	7.5	8.7	12.8	6.3
〃 (H ₂ O)	〃	〃	6	80	-	2.1	1.4	0	11.0
〃	〃	235	〃	81	-	4.2	1.2	0	6.3
〃 (2%NaOH)	〃	250	〃	78	-	5.3	4.7	14.8	9.2
ブナ(2%NaOH)	〃	〃	〃	68	-	7.2	6.8	10.2	20.5
バガス(2%NaOH)	〃	〃	〃	64	-	7.0	10.8	14.5	12.1
ブナ(2%NaOH)	〃	〃	〃	20	-	6.9	5.7	5.8	5.7

表 4 (溶媒 H₂O)

試料	触媒 (配合比)	添加量 (金属としての%)	温度 (°C)	時間 (時)	水素		生成物 (%)			
					初圧 (気圧)	吸収量 (g/molH ₂)	エーテル 抽出物	グリコール 分	グリセリン分	高沸点分
入組パルプ	還元 Ni-Fe-珪藻土 (3:1:7.5)	12.3	240	3	88	62	0	16.1	35.0	18.0
〃	〃	6.0	〃	4.5	73	63	0	11.8	52.3	9.8
〃	〃	3.5	〃	4	80	55	0	21.5	32.4	17.6
〃	〃	1.8	〃	4	80	50	0	16.1	32.8	15.1
〃	〃	0.9	〃	5	78	77	9.1	3.0	8.1	7.5
〃	還元 Ni-Cu-珪藻土 (1:0.1:3)	22.9	〃	6	87	60	4.7	24.4	18.5	8.1
〃	〃	7.6	〃	〃	85	48	-	9.8	15.3	-
ブナ	〃	18.2	235	〃	75	40	7.0	13.3	27.1	-
〃	〃	19.7	250	〃	87	53	6.4	15.1	17.4	7.5
〃	〃	13.9	〃	〃	88	45	5.8	3.5	11.0	4.6

触媒の寿命に関する実験の結果、触媒は木材原料の場合は繰返し使用困難であるが、パルプ原料の場合には繰返し3度使用しても活性度は減少せず連続使用に適することが認められた。

3. 生成物の性状

(i) 粗グリセリンの性状

外観 黄褐色粘濁性、活性炭シリカゲル等では焦性着色物質の除去困難、稍苦味を呈する。

中和価 7.4 (mg KOH/g 試料) 乳酸として1.1%

還元性物質 グリセリン自身の還元性の外に、フェーリング溶液を還元する物質がある。特に銀鏡反応は鋭敏で、アクロレインとして計算すれば0.16%である。

成分比 10mm 減圧下蒸溜試験の結果は

沸点	<128°C	7%
	128~155°C	20%
	155~175°C	70%
	>175°C	3%

グリセリン含量はトリアセチン法では 65~70% ニ
トログリセリン収率理論量の 60% で硝化に際し異常
分解を起すことであつた。

(ii) 粗グリセリンの性状

外觀 黄褐色微粘性液、焦性苦味粗グリセリンに比
して少ない。

中和面 約 2.2 (mg KOH/g 試料) 乳酸として
0.35%

還元性物質 アクロレインとして 0.02%

成分比

沸点 187°C (プロピレングライコール).....	60%
197°C (エチレングライコール).....	25%
200~223°C	10%
其 他	5%

(iii) 生成物の確認

生成物の沸点、比重、屈折率、及誘導体融点に就て
純品と比較した結果は表 5 の如くである。

表 5

試 料	沸 点		比 重 d_4^{20}	屈折率 n_D^{20}	ベンゾエート 融 点 (°C)
	°C/760 mm	°C/減圧mm			
プロピレングライコール	187	90~95/10	1.0364	1.4346	-
同 純 品	187	96~98/21	1.0363	1.4331	-
エチレングライコール	197	97~105/10	1.1138	1.4328	73.5
同 純 品	197	109/25	1.1134	1.4327	73~74
グ リ セ リ ン	290	160~165/10	1.2254	1.4735	76
同 純 品	290	162/10	1.2610	1.4728	76

III 結 論

(1) 木材粉、人絹バルブ及水化繊維素を適当な触
媒の存在の下に高温高圧水素添加分解を行い、原料に
対する最高収率グリセリン分 52%, グライコール分
35%の結果を得た。

(2) 各種触媒の比較試験を行つた結果、還元 Ni-
Fe-珪藻土 (配合比 3:1:7.5) 又は還元 Ni-Cu-珪藻
土 (配合比 1:0.1:3) が最適であつた。

(3) 触媒の寿命は原料が木材の場合には繰返し使
用困難であるが人絹バルブの場合には数回繰返し使用
し得る。

(4) 得られたグリセリンの純度は十分でなく、ニ
トログリセリンの原料としては使用に堪えず、混在物
質の分離確認及精製法は今後の研究に俟つ。

参考文献及特許

- (1) 吉河：理研彙報 13, 1045 (昭 9)
- (2) 古河、花井：同上 17, 1262 (昭13)
- (3) 丹野：同上 17, 447, 1175 (昭13)
- (4) Ipatieff: Ber., 45, 3226 (1912)
- (5) Adkins: J. Am. Chem. Soc., 55, 4561 (1933)

- (6) Karrer: Helv., 20, 86 (1937)
- (7) Schmidt: Z. physik. Chem., A 159, 337 (1932)
- (8) 吉河(理研) 日本特許 106376, 108234 (昭 9)
138967, 138970, 139933 (昭15)
- (9) 黒川、浅岡 特許公告 3481 (昭18)
- (10) 山本、川口(長瀬商会) 特許公告 4033 (昭18)
- (11) I. G. Farben. Ind.
独特許 524101, 541362, 544666
米特許 1915431
英特許 118358
英特許 299373
佛特許 662874
日本特許 32398
(12) du Pont
米特許 1963997
2004135
英特許 430576
佛特許 739951 (1935)
- (13) Assoc. of Am. Soap. & Glycerin Prod.
佛特許 816952 (1937)

(1929~1933)

(第二報 水化繊維素を原料とする連続水素添加分解試験)

I 緒 言

著者は第一報に於て各種の炭水化物に就て高圧水素
添加分解を行い、人絹バルブ或は水化繊維素を原料と

した場合に最高収率粗グリセリン 52% 粗グリコー
ル 35% を得た。触媒としては還元ニッケル鉄珪藻土
(配合比 3:1:7.5)還元ニッケル銅珪藻土 (配合比 1:
0.1:3) 或は還元ニッケル銅炭素 (配合比 1:0.2:3)

が最適で、人絹パルプの場合には連続使用に依つても活性度の低下を認めないことを認めた。

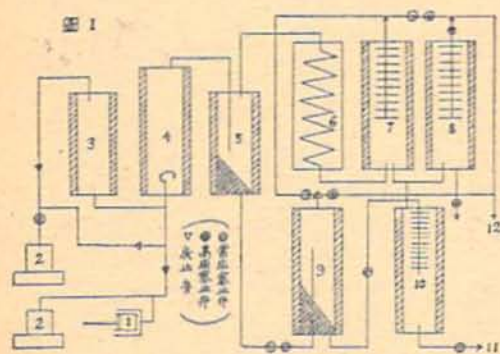
仍て此の最適条件を基礎として水化繊維素を原料としてグリセリンを最も収量良く得る目的で連続水素添加分解試験を行った。

II 実験の部

1. 試料

水化繊維素：東洋紡績製品、人絹パルプを塩酸処理を行ったもので重合度 130

触媒：実験番号 1~4 は某石炭液化工場にて製造した還元ニッケル銅珪藻土にグラファイトを添加し（成分 Ni 52.00%, Cu 4.52%, Si 20.78%, C 9.57%）使用約前 400°C で水素還元した粉末状のものを使用した。実験番号 5 は之に還元せざる触媒 10% を添加し、



実験番号 6 は第一報の如き還元ニッケル銅珪藻土（配合比 1:0.1:3）触媒を使用した。

水素：電解水素、純度 99% 以上

1. 装置並に操作

装置は小型石炭液化水素添加分解実験装置で図 1 に示す如きものである。

反応筒は容量 9.15 立升型で外部電熱加温式、高温分離筒は容量 9.45 立で加熱せず、水素予熱筒は容量 8.48 立で 240°C に予熱す。仕込原料は水に水化繊維素を 20% (重量%) 及触媒 5 或は 10% (重量%) 添加混合し攪碎機で捏和する。之を石炭液化用「ペーストポンプ」に依り圧入し水素圧縮機より送られた攪拌用水素と混合して反応筒に入る。他の水素圧縮機より送られた圧縮水素は予熱筒を経て反応筒に入る。

反応生成物は高温分離筒に入り触媒及未反応残渣等を含む重質分は高温残渣分離筒より低圧残渣分離筒を経て採取される。低沸点軽質分は冷却管を通り凝縮した後高温分離筒より低圧分離筒を経て採取される。反応筒加熱開始と同時に水を投入し、温度 220°C にて原料を投入する。整定条件に達すれば整定時間中 30 分毎に反応物及臭ガスの一定量を採り分析す。反応生成物は未反応物及触媒残渣を濾過した後 5 耗水銀柱減圧下に分離しグリセリン分及グリコール分を分別する。

3. 実験結果

整定条件並に生成物及臭ガスの分析結果は表 1 の如くである。

表 1

実験番号	(整定別)	1	2	3	4	5	6
反応圧力 (kg/cm ²)		200	200	200	200	200	150
反応温度 (°C)		240	240	250	270	250	240
原料送入力 (立/時)		3	3	3	3	3	3
水素送入力 (m ³ /時)		3	3	3	3	3	3
原料送込攪拌用水素送入力 (m ³ /時)		4	4	4	4	4	10
整定時間 (時)		10	10	6	6	5	5
触媒種類	還元 Ni-Cu-DA-C	〃	〃	〃	〃	左に未還元のもの	還元 Ni-Ca-DA
配合比	10:1:5:2	〃	〃	〃	〃	還元:未還元 10:1	1:0.1:3
混合量(原料に対する重量%)		10	10	5	5	5	8
生成液比重 (26°C)		1.012	1.008	1.015	1.008	1.016	1.010
収率 (%)							
エーテル可溶分		12.8	8.0	11.8	6.0	5.9	3.8
グリセリン分		9.38	1.95	2.23	1.09	1.15	2.00
グリコール分		9.74	8.03	0	0.40	2.67	11.0
炭酸ガス		0.2	1.2	0.5	0.9	0.2	-
一酸化炭素		1.1	0.1	0.8	-	1.2	-
オレフィン		0.2	0.5	0.1	0	0	-
水素		98.5	97.9	98.6	-	94.4	-
メタン		0	0	0	2.0	0	-

註 (1) DA:珪藻土

(2) 収率は一整定 2 試料平均値を示す

4. 考 察

実験番号1に於ては既に非連続式小型5立高圧反応釜で行つたものと概ね同様の収率を得た。反応生成は高圧残流分離筒を経て低圧残流分離筒からのみ採取された。実験番号2に於ては低沸点タール状物が高圧分離筒を経て低圧分離筒より採取され、此の反応液中にも触媒少量のみ放出し反応筒中に触媒沈降し閉塞したものと推定された。連続運転終止後反応筒内部約1/3迄触媒を混じった仕込ペーストが固化し閉塞しているのを認めた。故に実験番号3以降は水素攪拌も意の如く進まず水化繊維素と触媒との接触不良で反応は不円滑である。触媒の比重が大なることが沈降の原因と考えられ更に担体の多い比重小なる触媒が適当と思考された。実験番号6では触媒の比重を小にし且分散性を良好ならしめる目的で還元ニッケル銅珪藻土(配合比1:0.1:3)触媒にベントナイトを溶媒に対し2%(重量)混入したが反応開始後直ちに触媒の沈降閉塞が起つた。之は装置上の難点と共に水化繊維素の仕込ペーストの状態が適当でないことに起因すると思考される。仍て反応筒下部より原料送入後の水化繊維素液化機構を究明

し装置に対して更に研究するを要する。

III 結 論

(1) 水化繊維素を原料とし石炭液化装置を使用し高圧水素添加分解連続試験を行い原料濃度20%, 反応圧力200 kg/cm², 反応温度240°C, 反応時間3時間, 水素送入量7 m³/時, 触媒還元ニッケル銅珪藻土炭素(成分配合比10:1:5:2), 添加量原料に対し10%(重量%)の條件でグリセリン分9.38%, グライコール分9.74%を得た。

(2) 仕込原料の状態を変更し更に低濃度溶液となすか或は装置の改良に依り反応を円滑ならしめなければ、反応筒内部の閉塞起り連続運転は困難である。

(3) 蔗糖或は可溶性澱粉を原料とする連続試験を行う。糖類の水素添加分解機構に就て研究するを要する。

(終りに本研究実施に御指導を賜れる千藤三千造博士、阪大八浜教授及東京工試折戸技官並に実験に協力された元東洋紡績研究所員諸氏に感謝の意を表す。)

Studies on Synthesis of Glycerin (I, II)

By A. Saito

1) By cracking and hydrogenation of wood powders, artificial silk pulp or hydrocellulose with some catalysts under pressure and high temp., crude glycerin and glycol were obtained in the best case at the yield of 52% and 35% of the starting materials respectively.

As the catalysts it was found that reduced "Ni-Fe-diatom earth" (3:1:7.5) or reduced "Ni-Cu-diatom earth" (1:0.1:3) was most suitable, and the catalyst could be used repeatedly in case of artificial silk pulp. Purity of glycerin obtained was not satisfactory and the purification method was remained in future.

2) By continuous cracking and hydrogenation of hydrocellulose by the apparatus of coal-liquification, crude glycerin and glycol were obtained in the best case at the yield of 9.38% and 9.74% of the starting materials respectively, whereas the condition of pressure as 200 kg/cm², temp. 240°C., time 3 hrs., introduces H₂ gas 7 m³/hrs., catalyst reduced "Ni-Cu-diatom earth-graphite" (10:1:5:2) and addition ratio 10% (weight) of hydrocellulose.

It is difficult to go on the continuous experiment because the autoclave is compacted with the reaction products, without changing the condition of starting material to lower concentration or improving the reaction apparatus.

(Fujisawa Chemicals Co. Ltd.)