

フ ル フ ラ ー ル

鈴 木 弘

嘗て本誌で木材糖化特集号を編集しましたが、それから既に数年、木材糖化に関する研究もようやく中間工業試験の段階に入り、いよいよホームストレッチにかゝって参りました。木材糖化工業が企業化されますと、原料木材 100から、フルフラール 7、結晶葡萄糖 30、55%糖蜜20、リグニン20、といった割合で新しい製品が生産されて参ります。しかも木材糖化工場の経済単位は原料木材1日数100屯処理と想定されておりますので、莫大な量の新製品が市場に出現することになりますので、これら製品の用途について紹介致しておきたいと思ひます。今回は先づフルフラール及びその誘導体についてお話しします。

フルフラール発見の歴史

フルフラールが報告されたのは、1832年に J. W. Dobereinerが蟻酸を作ろうとして硫酸と二酸化マンガンを触媒にして砂糖を蒸溜した時、黄い油状の溜出液数滴を分離したのが最初であります。後年フルフラールと名付けられたこの物質は、当時は余り微量であるためにその性質の研究も行はれず、Dobereinerは人造蟻油などゝ奇抜な名前をつけておりました。彼はしかし、この報告の既に11年前にこれを得ておったと申しますので、フルフラールの正確な誕生は1822年ということになります。

これに次いで報告は1837年アメリカのEmmetによるものがあります。彼は砂糖ばかりでなく、ライ麦やトウモロコシから取得し、更に二酸化マンガンはフルフラールの生成に必要でないことを発見しました。その後Stenhouseは初めてフルフラールを水蒸気で精製する方法を発見し、殆んど無色のものを得ることに成功し、フルフラールの沸点は 168°C 、比重は1.1006であると報告致しました。然しながらこの数値から見ると、彼が得たものは未だ完全な無水物ではなかったように思はれます。彼は更に $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ なる分子式を与えております。それから暫らくして、彼は植動質は総て硫酸と処理すればフルフラールが生成されるという理論をうちたて、種々な植物について研究を行いました。そして海藻から得られたものに海藻の fucus という名

称から fucusolé と名付けました。しかしこれはその後フルフラールとメチルフルフラールの混合物であったことが明かにされております。

フルフラールという名称は1845年に Fownes によってつけられたものであります。正確には彼は麩 (furfur) から取れた油 (oleum) というので furfurol と名命しましたが、その後アルデヒド化合物であることが明かにされfurfuralと改められたのであります。

その後、Cahours, Babo, 他多くの学者によって研究されましたが、フルフラールの工業的価値が認められ工業的な生産が企てられ始めたのは1910年以降であります。

第一次大戦を契機に、米国に於ては自給自足の体系をとるために多量の農産廃物を工業原料として利用する問題がテーマとして採りあげられ、それ以降フルフラールの工業的利用は急速に発達したのであります。特筆すべきものは、National Bureau of Chemistryで実施された LaForge, Mains 等の研究であります。彼等はトウモロコシ穂軸の利用開発の一環としてフルフラール製造の研究を行ったのであります。

これと殆んど時を同じくして、Quaker Oats Companyでも Miner, Brownlee 等によって燕麦殻からフルフラールの製造に関する研究が行われ、先づ Iowa 州の Cedar Rapids 工場が操業され、第二次大戦中に、Tennessee州の Memphis に大工場が、次いで1951年末にはNebraska州の Omaha に最新式の工場が建設され現在フルフラールの世界生産量の約90%を Quaker Oats Companyで生産するに到っております。この他フルフラールはスウェーデン、イタリア、フランス、ドミニカ、中共、ソ聯等でも若干生産されております。我が国では戦前、大阪の新興化学工業株式会社が棉実殻から、台湾製糖台北工場がバガスから製造しておりましたが、現在では吉原製油で僅かに生産されておるに過ぎません。

選択的溶剤としてのフルフラールの利用

フルフラールはアルコール、エーテル、アセトン、クロロホルム・ベンゼンその他芳香族化合物の有機溶

剤と完全に溶解しますが飽和脂肪族炭水化物とは常温で殆んど溶解致しません。

又無機化合物は一般に全然フルフラールに溶解致しません。フルフラールは或る他種の液体と共存する場合、無比の溶剤としての特性を発揮致します。たとえば、パラフィンとオレフィン系化合物の混合物にフルフラールを加えると、他の方法では非常に困難であるか或は不可能に近いような分離が容易に行われ、不飽和化合物に対して実にすばらしい選択溶解性を示します。

しかもフルフラールは比較的安価であり、沸点はかなり高く、又使用に際して危険性がない等工業的溶剤としてすぐれた諸点をもっているため、フルフラール生産額の40~45%が現在潤滑油その他の精製溶剤として利用されております。

1. 潤滑油の精製

精製潤滑油の中の不飽和炭化水素はクランク・ケース中の異常なスラッジ形成とか、油の消費量の増大、寒冷時の起動困難の原因となりますので、これらを除去するために使用されます。潤滑油の精製にフルフラールを使用している工場数は、1955年に米国で20工場、その他の地域で23工場と称せられておりました。

精製及び回収工程に於けるフルフラールの損失は使用量の0.03~0.06%といった僅少でありますので、我が国での年間消費量は作業中の損失補充分が40屯、今後の新設工場の充填用80屯とみて、差程大きな需用ではありませんが、米国ではナイロンに次ぐ用途であります。

2. ブタジエンの精製

ブタジエンは合成ゴムブナS、ブナN等の基礎原料であり、米国では総額の約60%のブタジエンがフルフラールで精製されております。C₄-炭化水素にはn-ブタン、i-ブタン、ブテン-1、ブテン-2、ブタジエンがあり、沸点は接近しておりますが、フルフラールが存在すると蒸気圧が変わるので、これを利用して精製が行われます。

3. ウッドロジンの精製

中級ウッドロジンの着色体には二つの型があり、その中一つは水蒸気蒸溜により分離出来ますが、もう一つの方は、ガソリンにロジンを溶解し、これにフルフラールを加えると着色物質はフルフラール層に選択的に抽出されて淡色なロジンに精製することが出来ます。フルフラールの損失は使用量の1%以下であります。

4. トール油の精製

トール油はクラフトパルプ蒸解廃液から回収される副産物で、オレイン酸、リノール酸、アジピン酸等を

主とする脂肪酸と樹脂酸の混合物であります。その他いろいろな不純物が混っているので、ナフサ、ガソリン等で先づ抽出し、次いでフルフラール等を用いて精製されます。

5. その他

動植物油たとえば亜麻仁油、大豆油、肝油のビタミンA、Dの分離等に利用される他、稀薄溶液から醋酸の回収に関する提案等種々な溶剤としての用途があります。

このようにフルフラールは溶剤として極めてすぐれた性質をもっており、各方面で広く利用されておりますが、溶剤としての使用損失は僅少でありますので、この方面へのフルフラールの大口需要は期待し得ないのでないかと思はれます。

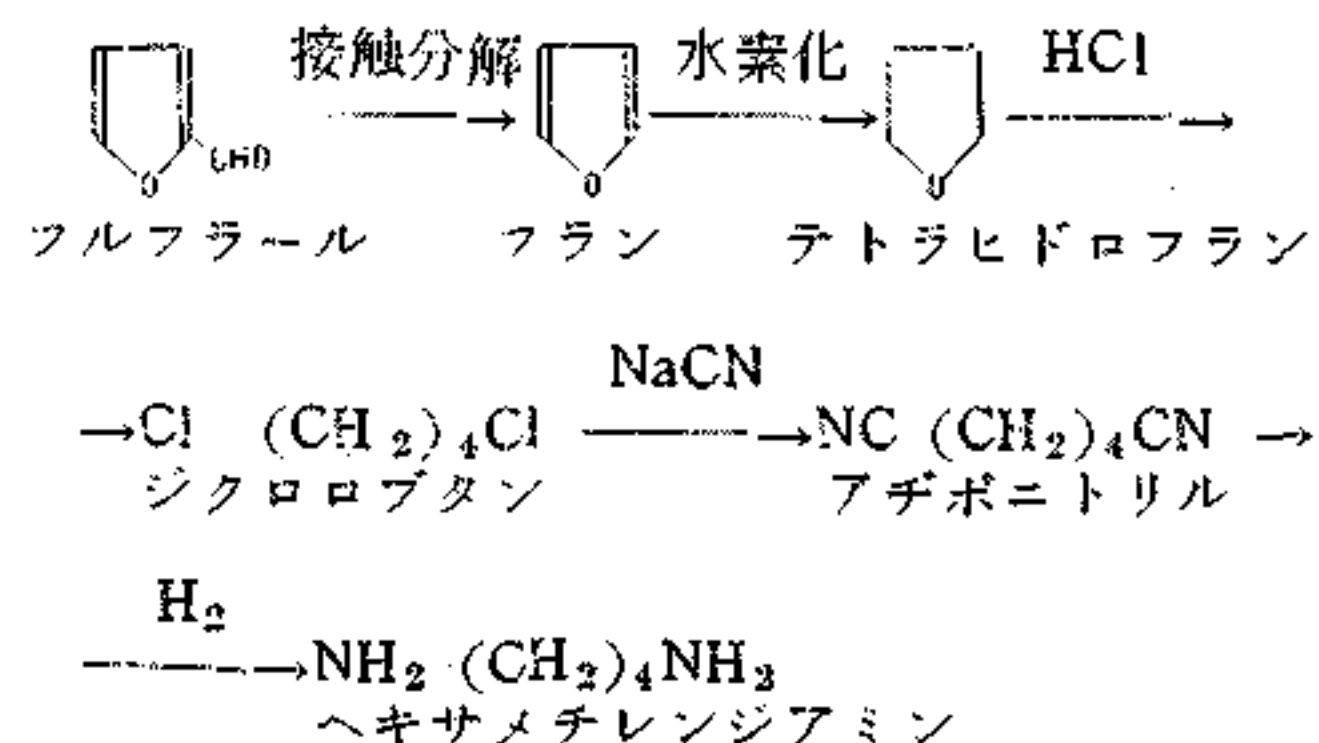
ナイロン6.6の製造

一般にナイロンとはアミド基でアルキレン基が結合して出来た高分子化合物をいいますが、そのうち合成繊維となり得るものは合成線状ポリアミドに限られ、-CONH-R-CONH-R'-CONH-のように線状に長くつながり分子長が1000Å以上であることが必要であります。

従って、所謂ナイロンには6.6ナイロン、6.ナイロン、5.10ナイロン、1.6ナイロン、8.8ナイロン等の別があります。

米国のDuPont社は12年の歳月と100万ドルの研究費を使って農産廃物からのフルフラールを原料としてポリヘキサメチレンアジパミド、即ち6.6ナイロンの合成に成功致しました。トウモロコシ1ブッシェル(36立)に相当する穂軸から40足のナイロン靴下に必要なフルフラールが得られるということであり、現在DuPont社のナイロン原料として必要なトウモロコシ穂軸は10万屯といはれております。

この6.6ナイロンの中間体であるヘキサメチレンジアミンの合成法にはベンゼン、フェノール或はアニリンからの方法や、レップ反応によるアセチンからの合成等もありますが、フルフラールからの製造法は次式の通りであります。



水蒸気とフルフラール蒸気を2:1から6:1の割合で混合して、V.Cr.W.Mo 或はUの酸化物と酸化亜鉛の混合触媒上を420°位で通すと収率85~90%でフランが得られます。フランからテトラヒドロフランは担体に酸化マグネシウムか珪藻土を用いたニッケル触媒で水素添加すれば、理論的収率で得られます。

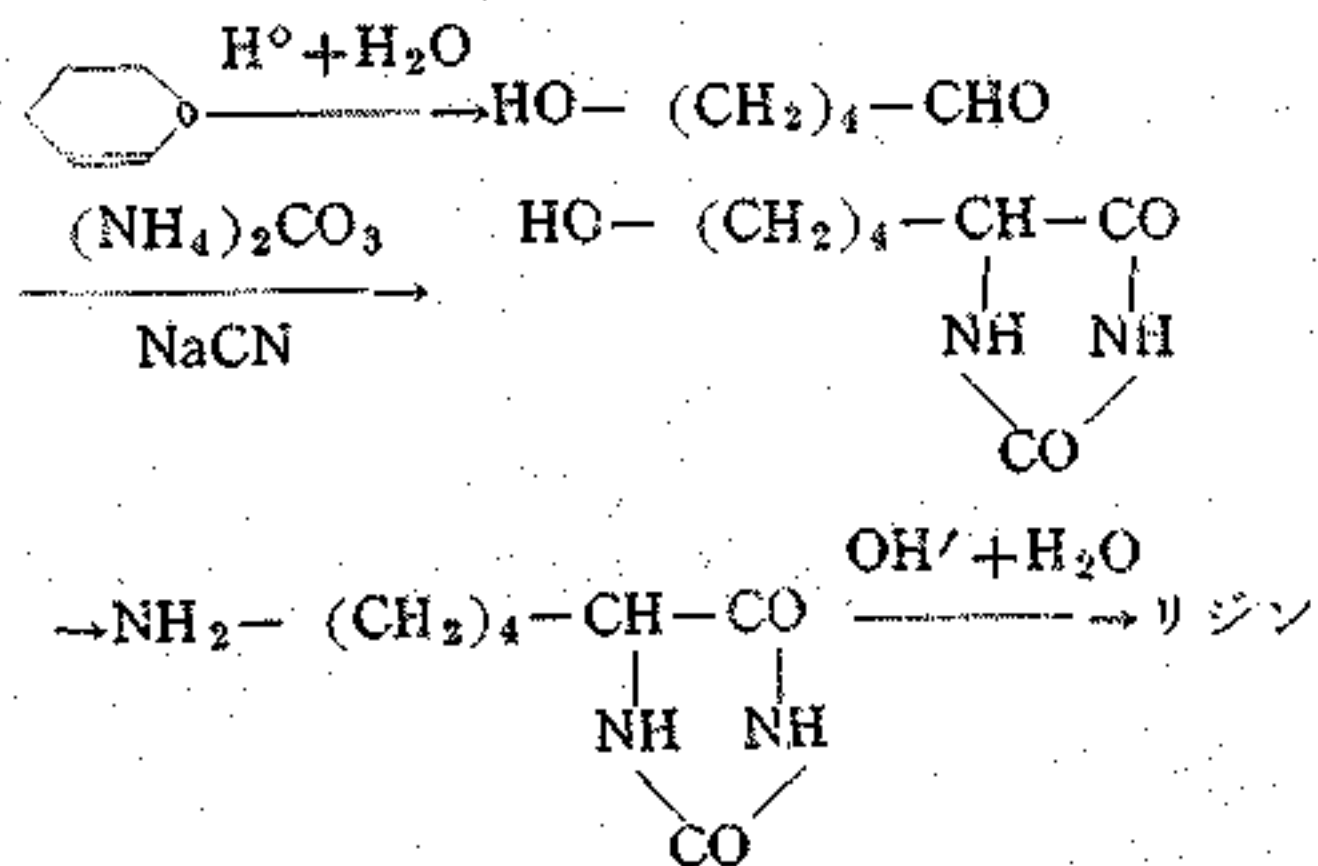
テトラヒドロフランからジクロロブタンの合成には三つの方法で研究されましたが、DuPont では塩酸、水と共に無触媒で 250lbs/in² の圧力で約180°Cに加熱する方法が行われているようでありす。次にジクロロブタンを等量のメタノールに溶解して、青酸ソーダと共に 150°Cで5時間反応させた後に食塩を濾別して蒸溜すると87%の収率でアチポニトリルが得られます

現在フルフラール生産全量の55~60%はこのようにナイロン合成原料として米国では使用されております

グルタミン酸、リジンの製造

フルフラールからグルタミン酸の製造法としては、数種考えられますが、その一つは、フルフラールを酸化してフランカルボン酸エステルを作り、更にアルコール中で2,5-ジメトオキシ、2,5-ジヒドロフランカルボン酸のエステルを作り、加水分解してα-ケトグルタル酸にします。これにパラジウムを触媒として水素とアンモニアを作用させてグルタミン酸とする方法であります。収率は60%前後であります。

又、DuPont 社ではフルフラールからリジンを製造しておりますが、これはジヒドロピランから次の通りにして生成されます。



現在グルタミン酸ソーダの原料は大豆、小麦粉が全体の80%、甜菜廃液8%、澱粉醱酵12%の比率であり市場価格は屯当り120~150万円であります。このうち最も安い醱酵法によるものゝ製造原価は40万円といはれております。フルフラールの原価が屯当り10万円位になればフルフラールからのグルタミン酸ソーダの製造原価も40万円位になるといはれてますので、この方面への利用も将来性があるでしょう。

その他の用途

フルフラールを接触水添すれば非常にバラエティーに富んだ化合物が得られます。フルフラールからの誘導体として、フルフリールアルコール、テトラヒドロフルフリールアルコール、テトラヒドロフラン、等数多くのものが挙げられます。これらのものから更に又数多くの誘導体が次々と導かれて参ります。フルフリールアルコールを常温で酸触媒により硬化させると耐薬品性の強い樹脂が得られます。テトラヒドロフランからブタジエンを誘導し合成ゴムを製造することも出来ますし、テトラヒドロフラン自体極めて優れた溶剤で塩化ビニール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の溶剤として重要であります。

このようにフルフラールは化学工業原料として極めて用途の広いものであります。現在その需要を抑制しているものは、一つに我が国における価格が高いためであります。

最近の我が国に於けるフルフラールの供給量は年間約1,500屯でこのうち殆どが輸入であります。その価格は国際価格の屯当り9万円の2倍強であります。しかしながら、今後木材糖化工業の企業化によって、多量のフルフラールが副産物として国際価格で市販されるようになれば、その利用工業も大いに発展することでありましょう。

—木材糖化試験工場—

フルフラール生産量及需要

	区 分	昭和27年	28年	29年	30年	31年	32年(見込)
供給(屯)	国産	176屯	243屯	200屯	408屯	664屯	541屯
	輸入	70	200	230	40	104	1,030
	計	246	443	430	448	768	1,571
需要(屯)	石油精製	50	150	170	109	192	120
	電線その他	196	293	260	339	576	880
	計	246	443	430	448	768	1,000

鈴 木 弘

嘗て本誌で木材糖化特集号を編集しましたが、それから既に数年、木材糖化に関する研究もようやく中間工業試験の段階に入り、いよいよホームストレッチにかかって参りました。木材糖化工業が企業化されますと、原料木材 100 から、フルフラール 7、結晶葡萄糖 30、55%糖密 20、リグニン 20、といった割合で新しい製品が生産されて参ります。しかも木材糖化工場の経済単位は原料木材 1 日数 100 トン処理と想定されておりますので、莫大な量の新製品が市場に出現することになりますので、これら製品の用途について紹介致しておきたいと思ひます。今回は先ずフルフラール及びその誘導体についてお話しします。

フルフラール発見の歴史

フルフラールが報告されたのは、1832 年に J. W. Dobereiner が蟻酸を作ろうとして硫酸と二酸化マンガンに触媒にして砂糖を蒸溜した時、黄い油状の溜出液数滴を分離したのが最初であります。後年フルフラールと名付けられたこの物質は、当時は余り微量であるためにその性質の研究も行われず、Dobereiner は人造蟻油などと奇抜な名前をつけておりました。彼はしかし、この報告の既に 11 年前にこれを得ておったと申しますので、フルフラールの正確な誕生は 1822 年ということになります。

これに次いで報告は 1837 年アメリカの Emmet によるものがあります。彼は砂糖ばかりでなく、ライ麦やトウモロコシから取得し、更に二酸化マンガンはフルフラールの生成に必要でないことを発見しました。その後 Stenhouse は始めてフルフラールを水蒸気で精製する方法を発見し、殆んど無色のものを得ることに成功し、フルフラールの沸点は 168 、比重は 1.1006 であると報告致しました。然しながらこの数値から見ると、彼が得たものは未だ完全な無水物ではなかったように思われます。彼は更に $C_5H_4O_2$ なる分子式を与えております。それから暫らくして、彼は植物質は総て硫酸と処理すればフルフラールが生成されるという理論をうちたて、種々な植物について研究を行いました。そして海藻から得られたものに海藻の fucus という名称から fucusole と名付けました。しかしこれはその後フルフラールとメチルフラールの混合物であったことが明かにされております。

フルフラールという名称は 1845 年に Fownes によってつけられたものであります。正確には彼は麩 (furfur) から取れた油 (oleum) というので furfurol と命名しましたが、その後アルデヒド化合物であることが明かにされ furfural と改められたのであります。

その後、Cahours, Babo, 他多くの学者によって研究されましたが、フルフラールの工業的価値が認められ工業的な生産が企てられ始めたのは 1910 年以降であります。

第一次大戦を契機に、米国に於ては自給自足の体系をとるために多量の農産廃物を工業原料として利用する問題がテーマとして採りあげられ、それ以降フルフラールの工業的利用は急速に発達したのであります。特筆すべきものは、National Bureau of Chemistry で実施された Laforge, Mains 等の研究であります。彼等はトウモロコシ穂軸の利用開発の一環としてフルフラール製造の研究を行ったのであります。

これと殆んど時を同じくして、Quaker Oats Company でも Miner, Brownlee 等によって燕麦殻からフルフラールの製造に関する研究が行われ、先ず Iowa 州の Cedar Rapids 工場が操業され、第二次大戦中に、Tennessee 州の Memphis に大工場が、次いで 1951 年末には Nebraska 州の Omaha に最新式の工場が建設され現在フルフラールの世界生産量の約 90% を Quaker Oats Company で生産するに到っております。この他フルフラールはスウェーデン、イタリー、フランス、ドミニカ、中共、ソ連でも若干生産されております。我が国では戦前、大阪の新興化学工業株式会社が棉実殻から、台湾製糖台北工場がバガスから製造しておりましたが、現在では吉原製油で僅かに生産されておるに過ぎません。

選択的溶剤としてのフルフラールの利用

フルフラールはアルコール、エーテル、アセトン、クロロホルム・ベンゼンその芳香族化合物の有機溶

剤と完全に溶解しますが飽和脂肪族炭水化物とは常温で殆んど溶解致しません。

又無機化合物は一般に全然フルフラールに溶解致しません。フルフラールは或る多種の液体と共存する場合、無比の溶剤としての特性を発揮致します。たとえば、パラフィンとレフィン系化合物の混合物にフルフラールを加えると、他の方法では非常に困難であるか或は不可能に近いような分離が容易に行われ、不飽和化合物に対してすばらしい選択溶解性を示します。

しかもフルフラールは比較的安値であり、沸点はかなり高く、又使用に際して危険性がない等工業的溶剤としてすぐれた沸点をもっているため、フルフラール精算額の 40～50% が現在潤滑油その他の精製溶剤として利用されております。

1. 潤滑油の精製

精製潤滑油の中の不飽和炭化水素はフランク・ケース中の異常なスラッチ形成とか、油の消費量の増大、寒冷時の起動困難の原因となりますので、これらを取り除くために使用されます。潤滑油の精製にフルフラールを使用している工場数は、1955年に米国で20工場、その他の地域で23工場と称せられておりました。精製及び回収工程に於けるフルフラールの損失は使用量の 0.03～0.06 といった僅少でありますので、我が国での年間消費量は作業中の損失補充分が 40 トン、今後の新設工場の充塡用 80 トンとみて、差程大きな需要ではありませんが、米国ではナイロンに次ぐ用途であります。

2. ブタジエンの精製

ブタジエンは合成ゴムブナ S、ブナ N 等の基礎原料であり、米国では総額の約 60% のブタジエンがフルフラールで精製されております。C₄-炭化水素には n-ブタン、I-ブタン、ブテン-1、ブテン-2、ブタジニエンがあり、沸点は接近しておりますが、フルフラールが存在すると蒸気圧が変わるので、これを利用して精製が行われます。

3. ウッドロジンの精製

中級ウッドロジンの着色体には二つの型があり、その中一つは水蒸気蒸溜により分離出来ますが、もう一つの方は、ガソリンにロジンを溶解し、これにフルフラールを加えると着色物質はフルフラール層に選択的に抽出されて淡色なロジンに精製することが出来ます。フルフラールの損失は使用量の 1% 以下であります。

4. トール油の精製

トール油はフラフトパルプ蒸解廃液から回収される副産物で、オレイン酸、リノール酸、アジピン酸等を主とする脂肪酸と樹脂酸の混合物であります。その他いろいろな不純物が混っているので、ナフサ、ガソリン等で先ず抽出し、次いでフルフラール等を用いて精製されます。

5. その他

動植物油たとえば亜麻仁油、大豆油、肝油のビタミン A、D の分離等に利用される他、稀薄溶液から醋酸の回収に関する提案等種々な溶剤としての用途があります。

このようにフルフラールは溶剤として極めてすぐれた性質をもっており、各方面で広く利用されておりますが、溶剤としての使用損失は僅少でありますので、この方面へのフルフラールの大口需要は期待し得ないのでないかと思われます。

ナイロン 6.6 の製造

一般にナイロンとはアミド基でアルキレン基が結合して出来た高分子化合物をいいますが、そのうち合成繊維となり得るものは合成線状ポリアミドに限られ、 $-CONH-R-CONH-R-CONH-$ のように線状に長くつながり分子長が 1000Å 以上であることが必要であります。

従って、所謂ナイロンには 6.6 ナイロン、6.ナイロン、5.10 ナイロン、1.6 ナイロン、8.8 ナイロン等の別があります。

米国の Dupont 社は 12 年の歳月と 100 万ドルの研究費を使って農産廃物からのフルフラールを原料としてポリヘキサメチレンアジパミド、即ち 6.6 ナイロンの合成に成功致しました。トウモロコシ 1 ブッシェル (36 l) に相当する穂軸から 40 足のナイロン靴下に必要なフルフラールが得られるということであります。現在 Dupont 社のナイロン原料として必要なトウモロコシ穂軸は 10 万トンといわれております。

この 6.6 ナイロンの中間体であるヘキサメチレンジアミンの合成法にはベンゼン、フェノール或はアニリンからの方法や、レップ反応によるアセチンからの合成等もありますが、

フルフルールからの製造法は次式の通りであります。

水蒸気とフルフラール蒸気を 2:1 から 6:1 の割合で混合して、V . Cr . W . Mo 或は U の酸化物と酸化亜鉛の混合触媒上を 420 ° 位で通すと収率 85 ~ 90% でフランが得られます。フランからテトラヒドロフランは担体に酸化マグネシウムか珪藻土を用いたニッケル触媒で水素添加すれば、理論的収率で得られます。

テトラヒドロフランからジクロロブタンの合成には三つの方法で研究されましたが、Dupont では塩酸、水と共に無触媒で 250lbs / in² の圧力で約 180 に加熱する方法が行われているようです。次にジクロロブタンを等量のメタノールに溶解して、青酸ソーダと共に 150 で 5 時間反応させた後に食塩を濾別して蒸溜すると 87% の収率でアシポニトリルが得られます。

現在フルフラール生産全量の 55 ~ 60% はこのようにナイロン合成原料として米国では使用されております。

グルタミン酸、リジンの製造

フルフラールからグルタミン酸の製造法としては、数種考えられますが、その一つは、フルフラールを酸化してフランカルボン酸エステルを作り、更にアルコール中で 2.5-ジメトキシ、2.5-ジヒドロフランカルボン酸のエステルを作り、加水分解して β -ケトグルタル酸にします。これにパラジウムを触媒として水素とアンモニアを作用させてグルタミン酸とする方法であります。収率は 60% 前後であります。

又、Dupont 社ではフルフラールからリジンを製造しておりますが、これはジヒドロピランから次の通りにして生成されます。

フルフラール生産量及需要

現在グルタミン酸ソーダの原料は大豆、小麦粉が全体の 80%、甜菜廃液 8%、澱粉醱酵 12% の比率であり市場価格はトン当たり 120 ~ 150 万円ですが、このうち最も安い醱酵法によるものの製造原価は 40 万円といわれております。フルフラールの原価がトン当たり 10 万円位になればフルフラールからのグルタミン酸ソーダの製造原価も 40 万円位になるといわれてますので、この方面への利用も将来性があるでしょう。

その他の用途

フルフラールを接触水添すれば非常にバラエティーに富んだ化合物が得られます。フルフラールからの誘導体として、フルフリールアルコール、テトラヒドロフルフリールアルコール、テトラヒドロフラン、等数多くのものが挙げられます。これらのものから更に又数多くの誘導体が次々と導かれて参ります。フルフリールアルコールを常温で酸触媒により硬化させると耐薬品性の強い樹脂が得られます。テトラヒドロフランからブタジエンを誘導し合成ゴムを製造することも出来ますし、テトラヒドロフラン自体極めて優れた溶剤で塩化ビニール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の溶剤として重要であります。

このようにフルフラールは化学工業原料として極めて用途の広いものでありますが、現在その需要を抑制しているものは、一つに我が国における価格が高いためであります。

最近の我が国に於けるフルフラールの供給量は年間約 1,500 トンでこのうち $\frac{2}{3}$ が輸入であります。その価格は国際価格のトン当たり 9 万円の 2 倍強であります。しかしながら、今後木材糖化工業の企業化によって、多量のフルフラールが副産物として国際価格で市販されるようになれば、その利用工業も大いに発展することでありましょう。

- 木材糖化試験工場 -