

濃硫酸法木材加水分解に関する研究 第6報

前加水分解工程について (その四)
ペントース溶液からフルフラールの製造

保	坂	秀	明	鈴	木		弘
布	村	昭	夫	上	杉	隆	久
種	田	健	造	高	橋	弘	行
本	江		満	長	谷	川	勇

Wood Hydrolysis with Strong Sulfuric Acid
Pre-hydrolysis (4)
Furfural Production from Pentose Solution

Hideaki	HOSAKA	Hiroshi	SUZUKI
Akio	NUNOMURA	Takahisa	UESUGI
Kenzo	TANEDA	Hiroyuki	TAKAHASHI
Mitsuru	HONGO	Isamu	HASEGAWA

目 次

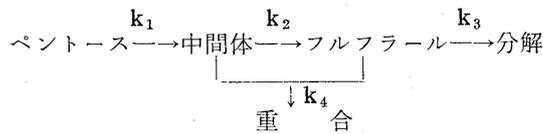
緒 言	33
試験装置について	33
試料及び試験方法	33
試験結果及び考察	34
摘 要	35
Summary	36

結 言

広葉樹材を原料とする場合には、木材糖化の前加水分解工程において得られる抽出液中の全還元糖の約85%はペントースである。そこでこの抽出液からフルフラールの製造法について研究を実施した。

試験装置について

ペントースからフルフラールの生成反応は次式によるとされている。¹⁾



$k_1 \sim k_4$ は各段階の反応速度恒数である。

上式の反応において、フルフラール収率を低下せしめる反応は k_3 及び k_4 の反応である。従って k_1 及び k_2 が k_3 及び k_4 より相当大となる反応条件を撰択することが必要である。 k_3 は他の恒数に比較すればかなり小さなものであるが²⁾、更にフルフラールの生成反応が完結すると同時に急冷することによって一層小さくすることが可能である。

中間体を単離することほ不可能であるので、 k_4 の値を測定することは出来ないが、中間体の濃度が大きくならないようにすれば、 k_4 は大きくなる。そのためには200 前後の比較的高温に急速に加熱することが効果的である³⁾。

そこで著者等は Fig. 1のように、ジェット混合器によりペントース水溶液に高圧水蒸気を直接混合することによって、瞬間的に加熱する方法を採った。又、反応完結後は大気圧下に噴出し、瞬間的に100 まで温度を下げ、次いで冷却器で冷却する方法を採った。

反応管は内径35m/m、長さ1m、容量1 lのものを3本設けた。反応時間は原液の送り量及び反応管の使用本数によって、1~60分において試験が行える。

構造材質は、高温部分は SEC - 11ステンレス鋼を、低温部分は真鍮及び砲金を使用し、腐蝕による障害は現れなかった。

試料及び試験方法

シラカバ材より稀硫酸によって加水分解抽出したペントース抽出液を試料に供した。比較的高濃度の抽出液を得るためには、数回抽出を繰返した。

尚、抽出液中にはペントース以外の還元糖も相当量含有されている。その組成の一例を示せば下記の通りである。

抽出液の糖組成 (ペーパークロマトグラフによる分析値)

直糖濃度 4.37% (キシロースとして)

糖の組成

キシロース	83.33%
アラビノース	3.70%
グルコース	9.26%
ガラクトース	3.70%

ペントース連続分解反応試験装置によって分解処理を行った分解液を、冷却器を通じて補集し、酸濃度から加熱用水蒸気による原液の稀釈度を算出、潜在フルフラール濃度を計算してフルフラール収率を求めた。又未反応ペントース量は分解処理液を更に分解し、フルフラール濃度差から求めた。

試験結果及び考察

試料液を160 ° ~ 230 ° で、種々なる時間分解を行い、5 分間毎に冷却器を通じて、全処理液を集めフルフラール収率、及び未反応ペントース量を測定した。尚、副反応による樹脂状重合物質がバルブを閉鎖し勝ちであり、その為に原液及び蒸気の流量が変動するので、比較的長時間一定状態で装置を運転することが困難であった。特に潜在フルフラール濃度 3%以上に於ては、重合物の生成量も多く短時間の運転しか行えなかった。この為に製造条件の比較が困難であるが、比較的定常状態に近く運転された時のデータを集約すれば Table 1 の通りであり、Fig.3~4に示す通り或る傾向が窺われる。

尚、フルフラールの生成反応は極めて複雑であって、動力学的に解析することが困難である。特にフルフラールの損失の原因となる副反応は、先に示した中間体とフルフラールの重合反応以外に、抽出液中に共存する約 1.5%近くのヘキソース類とフルフラールとの副反応も大きな影響を及ぼすようで、一層、動力学的に解析を困難としているようである。即ち、副反応によって生ずる樹脂状乃至炭素状物質を元素分析した結果、次のような組成が得られた。

重合物質元素分析値			
		樹脂状物質	炭素状物質
灰	分	2.3	16.6
C		2.54	2.56
H		2.43	2.87
O		1.	1.

この元素分析の結果、重合物質は何れも $(C_{10}H_{10}O_4)_n$ なる分子式をもつものであり、これはフルフラール $(C_5H_4O_2)$ とヘキソースの分解によって生成されるレヴユリン酸 $(C_5H_8O_3)$ とが縮合したものでないかと推定された。

ペントース溶液からフルフラールを製造する条件としては、185 ~ 190 ° の温度条件が適当であり、反応時間は 15 ~ 20 分で理論量の約 60 %前後の収率が期待される。原液濃度は 1.5 ~ 3%の間で殆んど収率に及ぼす顕著な影響は認められなかった。蒸気消費量の節約には

高濃度原液が望ましいことは言を待たないところであるが、高濃度原液になる程重合物の生成量は増大し、これが反応筒、連終配管等を閉鎖する傾向が著しくなるので、予め重合物の排除法を考慮しなければならない。

又、ペントース液からフルフラールを製造する場合、理論量の60%のフルフラール収率に到達した時、未反応ペントースは尚潜在糖量の15%程残存しており、完全に潜在糖量を分解しようとする時は、反って収率が低下するので、処理液から残存潜在糖を回収し、更に再分解処理を行えば、全体として収率は尚一層向上するであろう。

抽出液中に共存するヘキソースがフルフラールの副分解反応に与かることが推測されたので、予めヘキソースを除去するような方法を講ずるならば、更にフルフラールの収率向上が期待されるように想像される。この点に関する検討は今後の問題である。

摘 要

木材糖化の前加水分解処理工程で得られるペントース抽出液を、硫酸濃度約1%で、160 ° ~ 230 °、2 ~ 30分間分解し、フルフラール製造条件について試験した。

フルフラール製造の最適条件は、185 ° ~ 190 ° で15 ~ 20分間処理の範囲にあり、収率は理論量の60%が期待出来る。

副反応によって生成される樹脂状の重合物質の組成は $(C_{10}H_{10}O_4)_n$ で、抽出液中のヘキソースから生成されるレヴユリン酸とフルフラールの縮合物と推定された。

尚、本試験費の一部は昭和30年度の通産省応用研究補助金によって行われたことを附記します。

Table 1. Yield of Furfural from Pentose Solution by Quick Heating Process

Operating temp. °C	Residence time min.	Total acid ¹⁾ concn. %	Potential pentose, as furfural concn. %	Furfural ²⁾ yield %	Remained ³⁾ potential furfural %
164	30.3	1.43	1.29	53.1	23.7
175.5	16.3	1.54	1.39	34.7	56.3
176	24.3	1.53	1.38	52.5	25.8
180	14.3	1.57	1.42	42.0	46.4
180.5	6.9	1.58	1.43	25.1	64.5
181	23.1	1.46	1.32	53.7	24.3
186	18.7	1.44	1.29	60.0	29.1
187	11.7	1.33	1.20	44.6	43.4
188	17.4	1.36	1.22	61.3	23.7
190	11.2	1.45	1.29	54.5	37.0
190.5	5.25	1.44	1.30	39.1	57.3
190.5	7.6	1.61	1.47	50.9	17.4
191	11.6	1.48	1.34	56.0	32.9
199	7.3	1.58	1.44	51.4	16.4
199.5	11.5	1.58	1.44	50.0	1.00
201	9.9	1.56	1.43	52.4	21.8
204.4	6.6	1.59	1.46	50.5	10.4
211	2.5	1.52	1.39	47.1	23.1
212	4.9	1.53	1.40	49.0	11.1
214	5.8	1.42	1.30	48.9	14.3
218	2.1	1.43	1.31	48.1	22.8
220	4.0	1.48	1.35	48.7	11.1
220	4.4	1.51	1.38	51.1	9.9
230	5.2	0.89	0.81	64.4	9.8
192.6	14.2	2.43	3.04	58.6	10.8
193.3	6.9	2.60	3.25	43.4	25.2
194.5	20.5	2.38	2.97	54.2	12.1
199.3	3.5	2.85	3.56	40.7	36.2
202.3	8.3	2.77	3.46	50.7	6.9
203.5	12.7	2.81	3.49	50.6	7.1
207.3	3.7	2.37	2.96	41.5	22.9
210.5	7.3	2.65	3.31	24.8	56.8
219.8	5.1	2.49	3.11	55.0	19.5
220.0	2.2	2.41	3.00	45.7	49.0
221.0	6.4	2.53	3.16	50.0	20.5

1) Sulfuric acid concn. is about 1% , other acids are acetic acid etc .

2) Based on theoretical yield

3) Based on potential pentose , as furfural

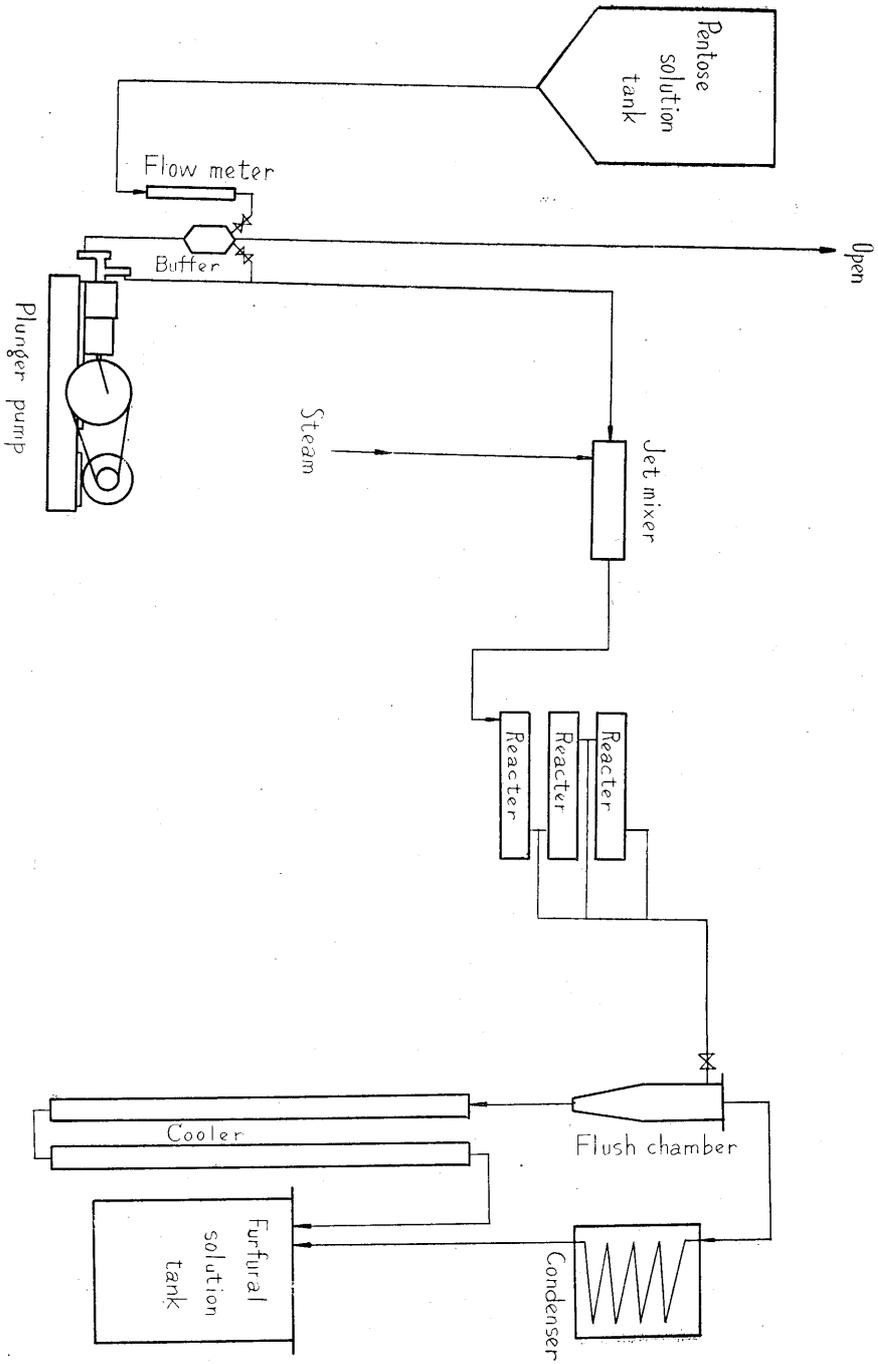


Fig . 1 Flow Diagram of Furfural Production Process from Pentose Solution

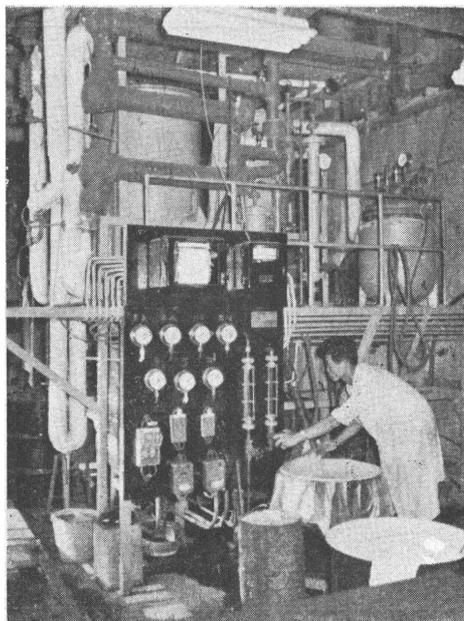


Fig. 2 Diagram of Arrangement for Furfural Production Test .

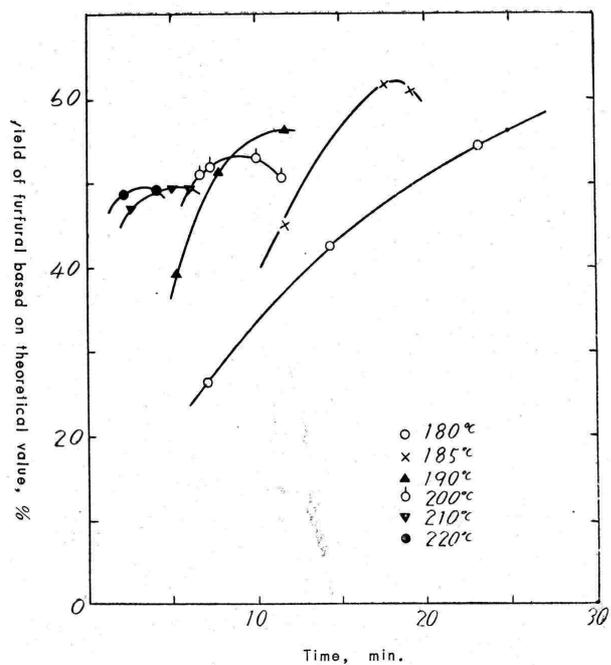


Fig. 3 Relation of Furfural Yield to Residence Time and Temperature ,
at potential pentose concn is . about 1.5% as furfural .

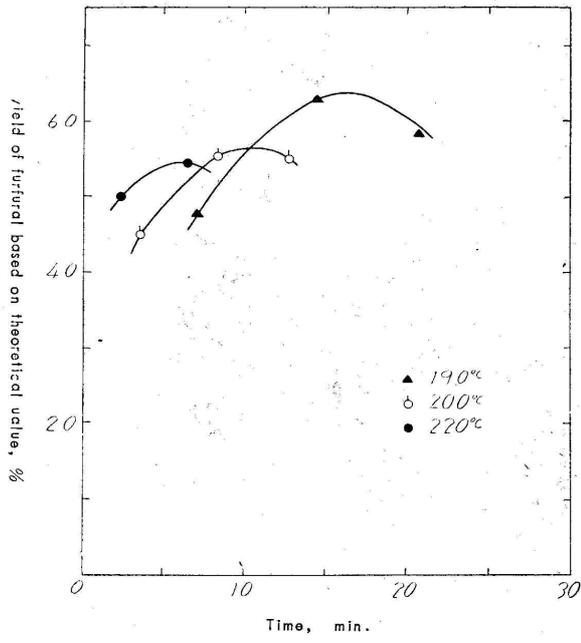


Fig. 4 Relation of Furfural Yield to Residence Time and Temperature, at potential pentose concn. is about 3% as furfural.

高濃度原液が望ましいことは言を待たないところであるが、高濃度原液になる程重合物の生成量は増大し、これが反応筒、連絡配管等を閉鎖する傾向が著しくなるので、予め重合物の排除法を考慮しなければならない。

又、ペントース液からフルフラールを製造する場合、理論量の60%のフルフラール収率に到達した時、未反応ペントースは尚潜在糖量の15%程残存しており、完全に潜在糖量を分解しようとする時は、反って収率が低下するので、処理液から残存潜在糖を回収し、更に再分解処理を行えば、全体として収率は尚一層向上するであろう。

抽出液中に共存するヘキソースがフルフラールの副分解反応に与かることが推測されたので、予めヘキソースを除去するような方法を講ずるならば、更にフルフラールの収率向上が期待されるように想像される。この点に関する検討は今後の問題である。

V 摘 要

木材糖化の前加水分解処理工程で得られるペントース抽出液を、硫酸濃度約1%で、160°~230°C、2~30分間分解し、フルフラール製造条件について試験した。

フルフラール製造の最適条件は、185°~190°Cで15~20分間処理の範囲にあり、収率は理論量の60%が期待出来る。

副反応によって生成される樹脂状の重合物質の組成は $(C_{10}H_{10}O_4)_n$ で、抽出液中のヘキソースから生成されるレヴユリン酸とフルフラールの縮合物と推定された。

尚、本試験費の一部は昭和30年度の通産省応用研究補助金によって行はれたことを附記します。

引 用 文 献

1. Dunlop, A. P. and Peters, F. N.; The Furans, 295 (1953)
2. Williams, D. L. and Dunlop, A. P.; Ind. Eng. Chem., 40, 239 (1948)
3. Bureau of Mines, Report of Investigations 4772, Annual Report of the Secretary of the Interior for 1950.