

濃硫酸木材加水分解に関する研究 (第12報)

前加水分解工程について (その六)

フルフラール - メタノール - 水 - 及びフルフラール

- 醋酸 - 水両三成分の液々平衡

保坂 秀明 鈴木 弘 布村 昭夫
上杉 隆久 篠田 健造 高橋 弘行
本江 満 長谷川 勇 中川 修

Wood Hydrolysis with Strong Sulfuric Acid

Pre-hydrolysis (6)

Liquid-Liquid Equilibria Furfural in Water , with Methanol and Acetic acid

Hideaki HOSAKA Hiroshi SUZUKI Akio NUNOMURA
Takahisa UESUGI Kenzo TANEDA Hiroyuki TAKAHASHI
Osamu NAKAGAWA Mituru HONGO Isamu HASEGAWA

目 次

緒 言	168
試料とその調製	168
試験方法と予備試験	169
試験結果	170
考 察	174
引用文献	174
Summary	175

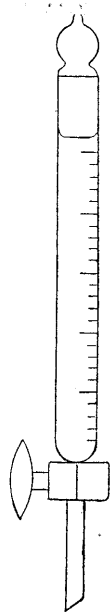
緒 言

木材糖化前処理としてのペントース除去工程において、生成するフルフラールは、同時に生成するメタノール、醋酸を伴う。従ってこれらの相互に一部分溶解した混合液中よりフルフラールを精溜、分離する際に夫々の相互溶解度を知ることが必要である。従来の研究によればフルフラール、水の気液平衡¹⁾²⁾、液々平衡^{3)~7)}、醋酸、フルフラール、水の液々平衡⁸⁾等の報告があるが、何れも木材糖化条件によるものを満足するものでない。このため我々はフルフラール、メタノール、醋酸、水の四者の中、フルフラール、メタノール、水及びフルフラール、醋酸、水の両三成分系における平衡関係を、その相互溶解度から調べたので以下これについて述べる。

試料とその調製

実験に供した試薬は何れも分析用試薬を用い、左図の内容 25ccの分液漏斗にTable 1の如くフルフラール、メタノール水の三成分を秤取し供試した。又、フルフラール、醋酸、水についてはTable 2の如く秤取した。

以上に於てフルフラール、メタノール、醋酸、水の比重は夫々1.16、0.79、1.05、1.00とし添加 CC より重量百分率を計算した。



分液漏斗
(内容25cc)

Table 1 Constituent of preparing various mixtures of the three components, furfural, methanol water.

Sample No.	Volume of the three components. (cc)			Weight percent of the three components		
	C ₅ H ₄ O ₂	CH ₃ OH	H ₂ O	C ₅ H ₄ O ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
1	6.0	0.6	5.0	55.94	3.86	40.20
2	6.0	1.2	5.0	53.86	7.43	38.71
3	6.0	1.8	5.0	51.94	10.74	37.32
4	6.0	3.0	5.0	48.46	16.71	34.83
5	6.0	3.6	5.0	46.90	19.11	33.99
6	6.0	3.8	5.0	46.40	20.26	33.34
7	6.0	4.0	5.0	45.91	21.11	32.98
8	6.0	4.2	5.0	45.43	21.93	32.64

試験方法と予備試験

前記混合液を分液漏斗中でよく振盪したる後、一昼夜恒温槽中(±0.5°)に放置し平衡状態に達せしめ、これを取り出して後直ちに二液層を分液しこれを試料として上下二液層中の夫々の成分を定量した。定量方法及びその予備試験は次の通りである。

フルフラールの定量と予備試験

上記試料を一定濃度に稀釈し、Beckmann type 光電光度計(島津QR-50)により波長277.5mμにおける吸光度を測定した。

この際、スリット巾及び波長を一定にして純フルフラールの一定量を探りこれに対する吸光度を測定し、各フルフラール濃度と吸光度の関係をプロットすれば Fig.1の如くなる。この標準曲線(検量線)により試料中のフルフラールを定量した。

メタノールの定量と予備試験

上記試料を一定濃度(1×10⁻²~10⁻³%)に稀釈したる後、この中より1ccを取りこれに5%の磷酸液0.1cc、5%過マンガン酸カリ液0.2ccを加え、軽く振り混ぜた後10分間放置する。次

Table 2.

Sample No.	Volume of the three components. (cc)			Weight percent of the three components		
	C ₅ H ₄ O ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O	C ₅ H ₄ O ₂	CH ₃ COOH	H ₂ O
1	30.17	0.95	68.88	35	1	64
2	30.17	1.90	67.93	35	2	63
3	30.17	2.86	66.97	35	3	62
4	30.17	3.81	66.02	35	4	61
5	30.17	4.76	65.07	35	5	60
6	30.17	5.71	64.12	35	6	59
7	30.17	6.66	63.17	35	7	58
8	30.17	7.62	62.21	35	8	57
9	30.17	8.57	61.26	35	9	56
10	30.17	9.52	60.31	35	10	55

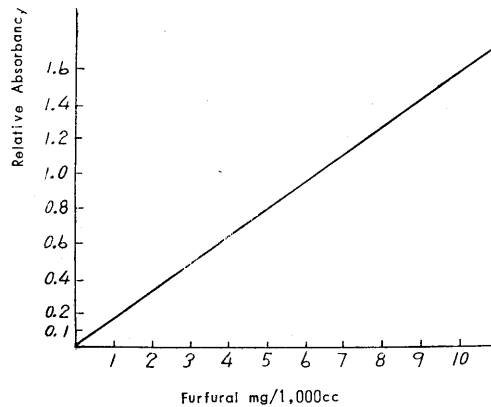


Fig. 1. Relation of Absorbancy to Furfural Concentration.

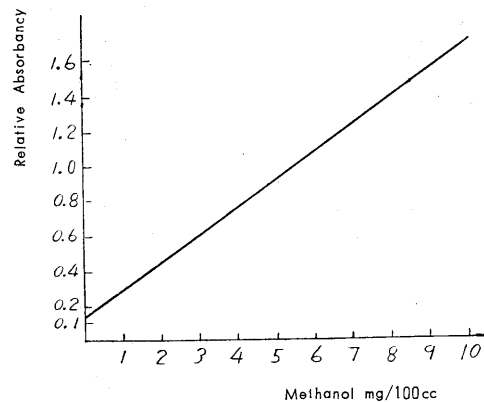


Fig. 2. Relation of Absorbancy to Methanol concentration.

に20%無水亜硫酸ソーダ液0.3ccを入れ、更に濃硫酸(比重1.34)を3cc試験管壁に沿って静かに加え、直に2%クロモトロブ酸ナトリウム液2~3滴を滴下して一様に振りまぜる。

暫時放置後、呈色度を光電光度計を用いて波長580m μ における吸光度を測定し、標準液について得た標準曲線(検量線)Fig.2から試料中のメタノール濃度を測定した。

尚、このクロモトロブ酸による方法は、常法であるフクシン亜硫酸法に較べて若干の醋酸の存在で影響されることなく、又発色後より測定までの時間的ずれに影響されることも少い。

然し発色操作中における攪拌及び時間のずれは吸光度に多少影響するのでこれらを一定条件に保つことが必要である。

試 験 結 果

Table 1 の組成を有するフルフラール、メタノール、水の三成分系における相互溶解度はTable 3の如くである。

Table 3 . Mutual Solubility , Furfural-Methanol-Water , Wt . % (Temp 25+0.5)

Sample No.	C ₅ H ₄ O ₂		CH ₃ OH		H ₂ O	
	Water phase ※	Furfural phase ※※	Water phase ※	Furfural phase ※※	Water phase ※	Furfural phase ※※
1	9.781	90.6	5.80	0.48	84.42	8.98
2	10.93	89.5	8.90	1.65	80.17	8.85
3	23.64	87.2	11.20	3.10	75.16	9.40
4	21.85	80.4	16.20	7.12	61.95	12.50
5	26.55	74.0	19.20	10.38	54.25	15.63
6	40.20	63.8	19.50	13.60	40.30	22.60

Water phase = Water rich layer .

Furfural phase = Furfural rich layer .

これを図示すればFig.3 , Fig.4 , Fig.5 , の如くである。

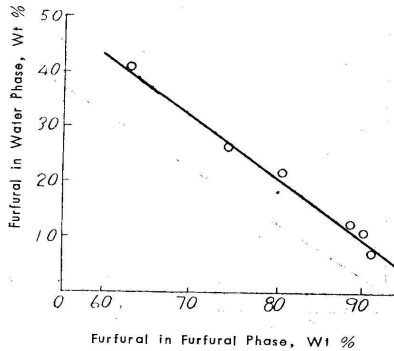


Fig. 3 . Distribution Diagram for Furfural in Furfural-Methanol-Water System at 25±0.5

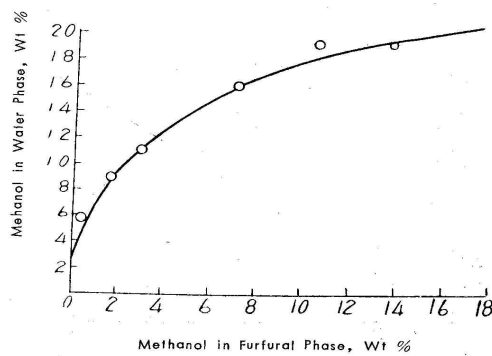


Fig. 4 . Distribution Diagram for Methanol in Furfural-Methanol-Water System 25±0.5

これらからわかる如くメタノール濃度が高くなるにつれて上層にとけるフルフラール量は増大し下層にとけるフルフラール量は減少する。又、メタノールは逆に下層にとけるメタノール量が増大し、上層にとけるメタノール量が減少する。

以上、三成分の相互溶解度曲線を図示すればFig.6の如くである。

(図中、太い点線部分は共軛結線である)

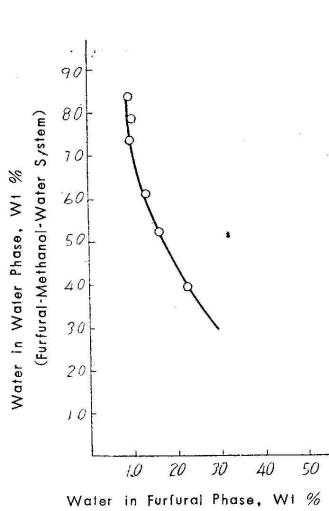


Fig. 5 .Distribution Diagram for Water in Furfural-Methanol-Water System at 25±0.5

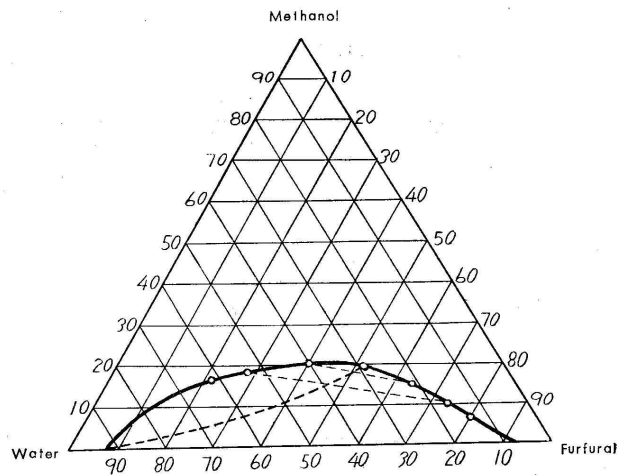


Fig. 6 . Mutual Solubility Curve , in Furfural-Methanol-Water System at 25±0.5

次に Table 2 の組成を有するフルフラール、醋酸、水の三成分系における相互溶解度は Table 4.5.6 の如くである。尚、Table 5.6 中の試料はその試料番号と一致する Table 4 のものと同一組成を有する。

Table 4 . Mutual Solubility , in Furfural-Acetic acid-Water System at 20±0.5

Sample No.	C ₅ H ₄ O ₂		CH ₃ COOH		H ₂ O	
	Water Phase	Furfural Phase	Water Phase	Furfural Phase	Water Phase	Furfural Phase
1	8.80	91.40	1.12	0.78	90.08	7.82
2	9.04	89.90	2.07	1.42	88.89	8.68
3	9.27	88.80	3.33	2.39	87.40	8.81
4	9.98	87.80	4.19	3.01	85.83	9.19
5	10.45	86.70	5.08	3.72	85.47	9.58
6	10.85	85.70	6.04	4.56	83.11	9.74
7	11.42	84.70	7.06	5.47	81.52	9.83
8	12.42	82.70	8.02	6.41	79.56	10.89
9	13.27	81.30	9.12	7.32	77.61	11.38
10	14.20	78.20	10.80	8.42	75.00	13.38

Table 5 .Mutual Solubility , in Furfural-Acetic acid-Water System at 50 ± 0.5

2	9.98	85.20	2.40	1.69	87.62	13.11
4	10.85	82.70	4.35	3.34	84.80	13.96
6	12.05	78.40	6.35	5.11	81.60	16.49
8	13.25	74.30	8.71	7.26	78.04	18.44
10	14.75	71.20	10.41	8.80	74.84	20.00

Table 6 .Mutual Solubility , in Furfural-Acetic acid-Water System at 95 ± 0.5

1	13.50	82.00	1.14	0.90	86.36	17.10
2	13.50	81.50	2.26	1.75	84.24	17.10
3	14.35	77.70	3.17	2.58	82.48	16.70
4	15.80	75.40	4.42	3.57	79.78	21.08
5	15.60	75.50	5.30	4.30	79.10	20.20

これらを図示すれば夫々Fig . 7 . 8 . 9 . 10 . 11 . 12の如くである。

(Furfural-Acetic acid-Water System)

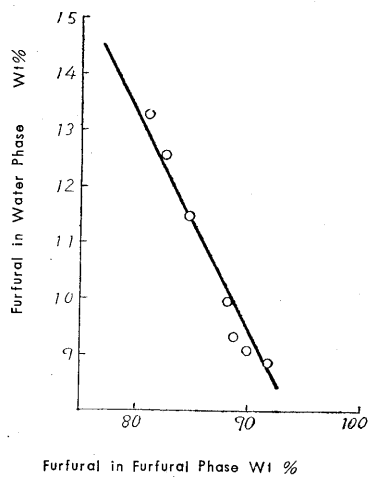


Fig. 7 .Distribution Diagram for Furfural in Furfural-Acetic acid-Water System at 20 ± 0.5

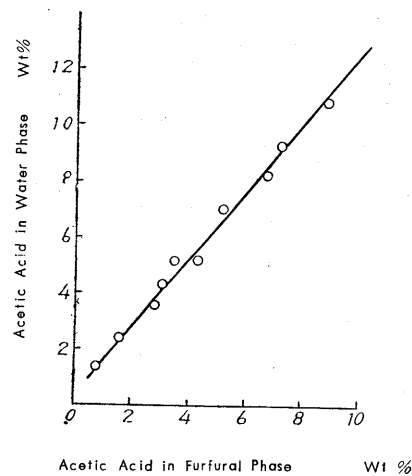


Fig. 8 .Distribution Diagram for Acetic-Acid in Furfural-Acetic acid-Water System at 20 ± 0.5

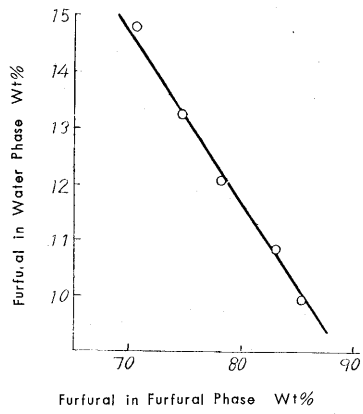


Fig. 9. Distribution Diagram for Furfural in Furfural-Acetic acid-Water System at 50 ± 0.5

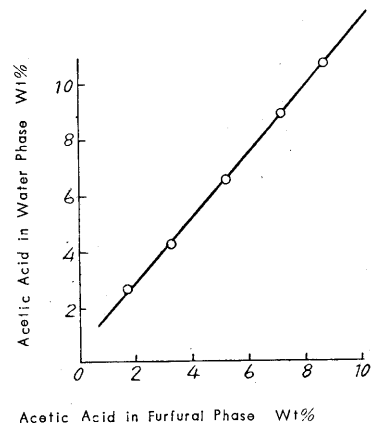


Fig. 10. Distribution Diagram for Acetic acid in Furfural-Acetic acid-Water System at 50 ± 0.5

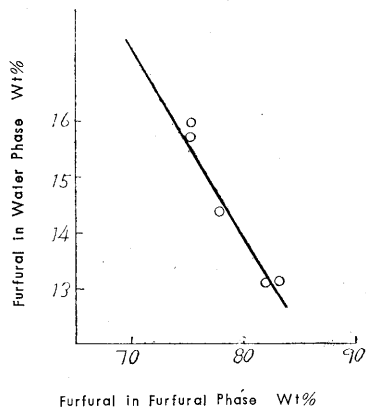


Fig. 11. Distribution Diagram for Furfural in Furfural-Acetic acid-Water System at 95 ± 0.5

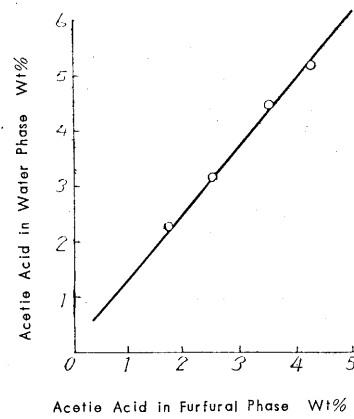


Fig. 12. Distribution Diagram for acetic-Acid in Furfural-Acetic acid-Water System at 95 ± 0.5

以上のフルフラール、醋酸、水の三成分系についての結果から見ると、醋酸が1~10%の範囲内で増加するにつれて、上層のフルフラールは次第に増大し、逆に下層は減少する。又醋酸は下層より上層の方にとけやすく、醋酸濃度の増大につれて両層共に増大する。

このことは、50、95の場合についても同様の傾向を示した。

温度20における三成分の相互溶解度曲線を図示すればFig.13の如くである。

図中、点線部分は醋酸濃度10%以下における実験値より推測したものであるが、同様三成分について26.7に於て行われたSkzeg & Murphyの報告⁸⁾と殆んど一致する。

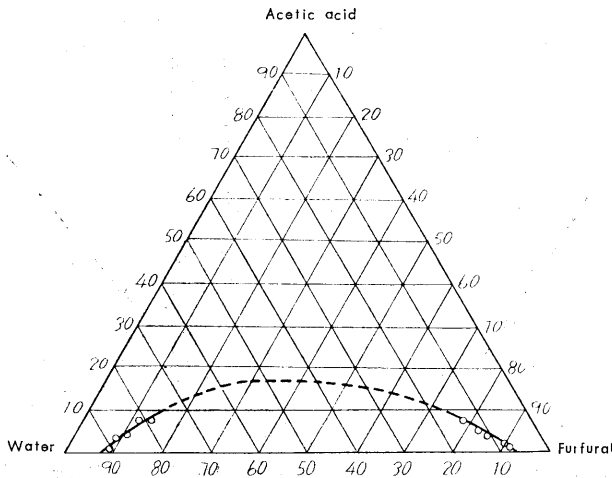


Fig.13. Equilibrium Relations for Furfural-Acetic acid-Water System at $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$

V 考 察

以上の実験に於て、フルフラール、メタノール、水の三成分系に就ては、メタノール溶解臨界点を求めるのが目的だったため、メタノール濃度を等間隔に取らず、最初大きく分割し溶解臨界点と思われる20%近くでは細分し試験を行った。

予備的な試験により温度変化が測定値に大きく影響することを知ったので試験は凡て $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 内の恒温槽を用い温度変化に注意した。然しながら室温と可成り離れた 50°C 、 95°C の実験に於ては瞬間的に若干の温度降下を生じ、そのため多少実験値に誤差を生じたように思う。

尚、Table 1 中、試料番号7及び8は何れもメタノールの臨界溶解点を超えるため均一相を生じ測定出来なかつたので第三表中には該当試料の結果が省かれている。

引用文献

- 1) E. T. Pearce d J. A. Gerster: Ind. Eng. Chem. 42.1418 (1950)
- 2) Dunlop : The Furans. p. 318
- 3) T. Kuwata : Solvents. p. 250
- 4) G. H. Mains : Chem. Met. Eng. 26. 779 (1924)
- 5) Chem. Machinery Assoc. (Tokyo) : Chemical Engineers Handbook p. 34 (1950)
- 6) Chem. Soc. Japan (Tokyo) : Handbook of Chemistry p. 163 (1958)
- 7) C. F. Prutton et al : Ind. Eng. Chem. 42. 1210 (1950)
- 8) A. E. Skzeg, N. F. Murphy: Ind. Eng. Chem. 46. 2245 (1954)

本報告に見られるように当所に於ける木材糖化に関する研究は「濃硫酸木材加水分解に関する研究」として一括したので既刊の研究報告は第1表より第2表の如く訂正し爾後、この分類に従うこととする。

第 1 表

指導所研究報告 3号 (27年3月)	
比較的低温(150 以下)に於ける木材酸糖化に関する基礎的研究	小 林 達 吉
指導所研究報告 7号 (28年9月)	
木材糖化用滲透機に関する研究	葛 岡 常 雄
指導所研究報告 7号 (28年9月)	
濃硫酸法による木材糖化のプロセスに関する研究	小 林 達 吉
指導所研究報告 7号 (28年9月)	
糖化廃硫酸と燐鉱石との反応	小 林・酒 井
指導所研究報告 7号 (28年9月)	
木材糖化液に適する酵母及び酵母類似菌に関する研究	小 林 達 吉
指導所研究報告 8号 (29年3月)	
加水分解装置に関する試験結果	葛 岡 常 雄
指導所研究報告 8号 (29年3月)	
濾過装置に関する試験結果	葛 岡 常 雄
指導所研究報告 8号 (29年3月)	
糖化生成物の性質	葛 岡 常 雄
指導所研究報告 9号 (30年3月)	
Expeller型捏和装置による鋸屑の糖化及び熟成時間について	小 林・伊 藤
指導所研究報告 9号 (30年3月)	
木材糖の酒精醱酵に関する研究	山 田 浩 一
指導所研究報告 9号 (30年3月)	
亜硫酸パルプ廃液より酵母の製造に関する研究	山 田 浩 一
指導所研究報告 9号 (30年3月)	
亜硫酸パルプ廃液のbutanol-isopropanol醱酵に関する研究	山 田 浩 一
指導所研究報告10号 (31年3月)	
稀硫酸による広葉樹材ベントザンの加水分解速度	小 林・酒 井
指導所研究報告10号 (31年3月)	
前加水分解の収支と脱水及び乾燥について	小 林・見 立・露 崎

第 2 表

濃硫酸木材加水分解に関する研究(第1報)主加水分解工程について(その1)	
比較的低温(150 以下)に於ける木材糖化に関する基礎的研究	小林 達 吉
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第1報)主加水分解工程について(その2)	
木材糖化用滲透機に関する研究	葛 岡 常 雄
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第2報)酸回収工程について(その1)	
濃硫酸法による木材糖化のプロセスに関する研究	小林 達 吉
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第2報)酸回収工程について(その2)	
糖化廃硫酸と燐鉱石との反応	小林・酒 井
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第2報)糖の醗酵利用について(その1)	
木材糖化液に適する酵母及び酵母類似菌に関する研究	小林 達 吉
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第3報)主加水分解工程について(その3)	
加水分解装置に関する試験結果	葛 岡 常 雄
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第3報)主加水分解工程について(その4)	
濾過装置に関する試験結果	葛 岡 常 雄
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第3報)主加水分解工程について(その5)	
糖化生成物の性質	葛 岡 常 雄
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第3報)主加水分解工程について(その6)	
Expeller型捏和装置による鋸屑の糖化及び熟成時間について	小林・伊 藤
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第4報)糖の醗酵利用について(その2)	
木材糖の酒精醗酵に関する研究	山 田 浩 一
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第4報)糖の醗酵利用について(その3)	
亜硫酸パルプ廃液より酵母の製造に関する研究	山 田 浩 一
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第4報)糖の醗酵利用について(その4)	
亜硫酸パルプ廃液の butanol - isopropanol 醗酵に関する研究	山 田 浩 一
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第5報)前加水分解工程について(その1)	
稀硫酸による広葉樹ペントザンの加水分解速度	小林・酒 井
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第5報)前加水分解工程について(その2)	
前加水分解の収支と脱水及び乾燥について	小林・見立・露 崎
濃硫酸木材加水分解に関する研究(第5報)酸回収工程について(その3)	
直接硫酸を副産する方法	小林・広瀬・見立