クエン酸水溶液中でキシロースより生成される微量のフルフラールの蒸留*

碓 醇**・村 田 公 子**

鹿児島大学工学部 化学工学科

緒 言

微量のフルフラールを含む、比較的希薄なエタノール水溶液を単蒸留すると、最初に仕込み液の数倍の濃度のフルフラールが留出てくるが、留出率の増加とともにフルフラールの濃度も低下する¹⁾。しかし、もろみの蒸留試験の結果は、これとまったく反対で、蒸留の初期にはフルフラールは留出せず、蒸留の後期になって急速にフルフラールの濃度が大きくなる²⁾。これらのことから、フルフラールは、もろみの中のペントースまたはペントザンから、反応によって生成し、留出てくるものと推定される。

著者らは、若干の予備実験を行い、フルフラールの生成と蒸留を調べる際には、エタノールは一応除外して考えてよいのではないかと示した²⁾。

ここでは、もろみの蒸留を行う際の、フルフラールの生成と蒸留を考察する基礎的研究として、もろみの中に含まれる代表的な有機酸であるクエン酸の水溶液の中で、少量のキシロースが反応してフルフラールが生成し、留出てくる速度を測定した。

そして、この反応の機構を仮定し、蒸留速度を組み合わせた、微量成分の反応蒸留の速度式を作成し、実験データから反応速度定数を定めた。

さらに、少量のキシロースを添加したクエン酸水溶液の単蒸留試験を行い、フルフラールの蒸留曲線が、上記の速度式を用いて、よく表されることを明らかにした。

1. 実験方法

実験に使用した D-キシロース、クエン酸は特級試薬、水は蒸留水である。

1.1 フルフラールの平衡比の測定

微量 (0.02~0.03 wt %) のフルフラールを含むクエン酸水溶液を、オスマーの装置の液相部に仕込み、常法によってフルフラールの平衡比を求める。クエン酸の濃度を変えて、測定を行った。

1.2 単蒸留試験

1) 留液量を一定にして蒸留した場合 300 ml の共通すり合わせ三つ口フラスコの、片方の口に目盛り分

液漏斗をつけ、中央の口には枝管をつけて冷却器に連結する。所定量のキシロースと水をフラスコに入れる。分液漏斗には、投入したとき所定の濃度になるよう秤量したクエン酸を、7.5 N の濃度の水溶液にして入れる。

フラスコの上部はガラス綿で保温する。マントルヒーターでフラスコを加熱する。蒸留中は、マントルヒーターにかける電圧を一定にして、蒸留速度が変動しないようにした。沸騰が始まる直前に、分液漏斗のクエン酸をフラスコに投入し、反応を開始させる。

蒸留が始まると、分液漏斗より水を滴下し、蒸留によってフラスコ内の液が減少するのを補充して、留液量を一定に保つ。留出液は一定量ずつ小試験管に分取し、秤量したのち分析する。

2) 留液が減少するままにして蒸留した場合 蒸留の進行に伴って留液が減少するので、この場合は 1 l の三つ口フラスコを使用し、水の滴下は行わない。この場合は 1) と同様である。

1.3 分 析

微量成分フルフラールの分析は、前報¹⁾と同様、吸光度法 (アニン法) によって行った。

2. 実験結果および考察

2.1 フルフラールの平衡比

クエン酸水溶液中での、微量のフルフラールの平衡比 $K_F (=y_F/x_F)$ を求めた結果を Fig. 1 に示す。なお、液相でのフルフラールのモル分率 x_F は、 $1.5 \sim 6.0 \times 10^{-5}$ の範囲にある。後述の計算で使用するため、Fig. 1 の曲線を下記のように数式化しておく。ただし、 C はクエン酸の濃度 (N) である。

$$K_F = 7.48 - 7.3844C + 2.3751C^2 + 0.88839C^3 - 0.69645C^4 + 0.11106C^5$$

Fig. 1 Equilibrium ratio of a minute amount of furfural

* <Distillation of a Minute Amount of Furfural Formed from Xylose in an Aqueous Solution of Citric Acid>
Received on June 15, 1973

化学工学協会第 6 回秋季大会 (東京, 1972 年 11 月) にて発表
** Atsushi Ikari (正会員) and Kimiko Murata (正会員) Dept. of Chem. Eng., Kagoshima Univ., Kagoshima, Japan

Fig. 2 Experimental results of Exp. No. 1~6 and calculated ones of Eqs. (5)~(8)

2.2 単蒸留試験の結果

単蒸留試験は、Table 1 に示すような条件で行った。得られた結果を、Figs. 2~4 に示す。

実験 No. 1~6 は、仕液量を一定にして蒸留した場合であり、キシロースの仕込み量 n_{x0} あるいはクエン酸濃度を変えて実験したものである。仕込み量を増加すれば、留出液中のフルフラールの濃度（モル分率） y_F も増加するので、Fig. 2 では、縦軸を y_F/n_{x0} で示している。

実験 No. 7, 8 は、仕液が減少するままにして蒸留した場合であり、蒸留速度を変えて実験したものである。Fig. 3 は留出量に対して、Fig. 4 は時間に対して、留出液中のフルフラール濃度をプロットした。

以上の各実験について、留出量を時間に対してプロットすると、ほとんど直線上にのり、すなわち蒸留中は一定速度で留出していることがわかる。この直線を逆に延長して、横軸との交点を求め $t=0$ とした。Table 1 の蒸留速度は、この直線の傾きから求めたものである。

2.3 考 察

前節で、クエン酸水溶液中でのフルフラールの平衡比を求めた。ここで取り扱う系は、クエン酸水溶液に少量のキシロースを加えた系であるが、このような系におけるフルフラールの平衡比を測定することは困難であり、また推算法もみあたらない。Table 1 に示したように、キシロースの量はクエン酸に比べると少量であるので、後述の計算には、ここで得た K_F をそのまま使用する。

次に、Fig. 2 の実験 No. 1~4 は、クエン酸濃度を一定にしてキシロースの仕込み量を変えたものであるが、200 分位たって y_F/n_{x0} がほぼ一定になったところを比較すると、その高さの順序は実験 No. で 2, 3, 1, 4 である。これは、仕込み量の順序ではなくて、蒸留速度の順

Table 1 Experimental conditions

Exp. No.	Distillation condition	Weight of the charge [g]	Xylose charged to still $n_{x0} \times 10^3$ [mol]	Initial conc. of citric acid [N]	Distillation rate, η [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$]
1	Liquid in still is maintained constant	300	3.993	1.0	0.0948
2		300	9.987	1.0	0.0867
3		300	15.98	1.0	0.0891
4		300	22.00	1.0	0.1083
5		300	9.983	1.5	0.0923
6		300	9.983	2.0	0.0943
7	Liquid in still remains as it is	800	10.01	0.6	0.0919
8	decreases	800	10.13	0.6	0.1406

序であり、蒸留速度が速くなるとこの高さは低くなる。このことから、反応速度とともに、蒸留速度が影響することがわかる。

実験 No. 2, 5, 6 を比較すると、触媒濃度を高くすれば、反応速度が大きくなり、 y_F/n_{x0} が高くなることがわかる。

Figs. 3 と 4（実験 No. 7 と 8）には、蒸留速度の違いが、留出液のフルフラール濃度に及ぼす影響について示されている。

3. 反応の機構と速度式

3.1 反応の機構

ペントースからフルフラールを生成する反応には、多くの中間体が考えられており³⁾、また Schoenemann^{4,5)} の研究もあるが、本報で取り扱っている弱酸中での反応には、そのまま適用することは困難である。

本節の目的は、反応によって微量成分が生成し、留出する場合の、反応速度と蒸留速度を含んだ数式モデルを作成し、実験で得られた蒸留曲線を説明すること、そして、留出液中の微量成分フルフラールの濃度が、単蒸留の操作条件である蒸留速度によって変化する有様を明らかにすることにある。そこで、この目的にかなう限り、できるだけ簡単な反応機構を仮定することにする。

そこで、最初はキシロースからフルフラールへという単純な 1 次反応からはじめ、実測値と対比させて試行錯誤を繰り返して、少しずつ複雑にしていく。このような方法で、いま次のようなメカニズムを仮定する。

3.2 速度式

このメカニズムに従って速度式を作ると、次式のようにになる。

$$dn_X/dt = -k_1 n_X \quad (1)$$

$$dn_I/dt = k_1 n_X - (k_2 + k_3) n_I \quad (2)$$

$$dn_F/dt = k_2 n_I - K_F \eta n_F/L \quad (3)$$

Fig. 3 Experimental results of Exp. No. 7 and 8, and comparison with calculated results

Fig. 4 Experimental results of Exp. No. 7 and 8, and comparison with calculated results

$$y_F = K_F x_F = K_F n_F / L \quad (4)$$

Eq. (3) は、餾液のフルフラールの増加速度が、中間体からの生成速度と、餾からの留出速度の差であることを表している。留出速度は、蒸留速度 η と気相におけるモル分率 y_F との積である。Eq. (4) は、フルフラールの気液平衡関係を示している。

3.3 反応速度定数

実験 No. 1~6 のように、餾液量 L を一定にして蒸留すれば、触媒であるクエン酸の濃度は変わらないから、 k_1, k_2, k_3, K_F は一定である。 $K_F \eta / L \equiv k_4$ において、Eqs. (1)~(3) を解けば、

$$\frac{y_F}{n_{X0}} = \frac{K_F}{L} \cdot \frac{k_1 k_2}{(k_2 + k_3) - k_1} \left\{ \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_4 t}}{k_4 - k_1} - \frac{e^{-(k_2 + k_3)t} - e^{-k_4 t}}{k_4 - (k_2 + k_3)} \right\} \quad (5)$$

この式の中の k_4 は、実験で得られた η を用いればきまる値である。そこで、Fig. 2 に示された実測値に合うように、 k_1, k_2, k_3 を求めていく。すなわち、Fig. 2 に示した実測値から、時間 t_1, t_2, t_3 における y_F/n_{X0} の値 Y_1, Y_2, Y_3 を読んで、それぞれを Eq. (5) に代入する

と、 k_1, k_2, k_3 を未知数とする 3 元連立方程式ができる。コンピューターを用いて、3 元ニュートン法によりこれを解き、 k_1, k_2, k_3 の数値を求める。何組かの (t_1, t_2, t_3) について計算し、その平均をとる。

次に、 k_1, k_2, k_3 は触媒であるクエン酸の濃度の関数であるから、これらの関係を示す実験式を求める。いま、三つのクエン酸濃度について得られた k_1, k_2, k_3 を両対数グラフにプロットすると、クエン酸濃度による傾向がわかる。これを 3 本の線で示し、これから得た k_1, k_2, k_3 の値を Eq. (5) に代入して得られた曲線を Fig. 2 の実測値と比較する。実測値と合うように、グラフ上の線を若干移動し修正した。

ごく荒い近似の機構を仮定しており、かつ実測値には相当の誤差があるから、十分に合致させることは困難であるが、得られた線を式で示すと、次のようになる。

$$k_1 = 0.001148 C^{1.78} \quad (6)$$

$$k_2 = 0.0006398 + 0.0001545 C^{2.5} \quad (7)$$

$$k_3 = 0.05012 C^{1.895} \quad (8)$$

これらの式から得られる k_1, k_2, k_3 の値と、Table 1 に示した Exp. No. 2, 4, 5, 6 の η の値を用いて求めた

k_4 を, Eq. (5) に代入し, 得られた曲線を Fig. 2 に示した。この図をみると, 実測値とよく似た曲線群が得られていることがわかる。

4. 反応を伴う単蒸留

4.1 蒸留計算

少量のキシロースを含むクエン酸水溶液を単蒸留する場合, 蒸留の進行とともに缶液の量 $L (=L_0 - \eta t)$ は減少していく。クエン酸の量 n_0 は一定だから, その濃度 $C (\approx 3,000 n_0 / 18.02 L)$ は大きくなる。それに伴って, k_1, k_2, k_3, K_F は, 前に記載した式に従って変化していく。

これらの関係を用いて, Eqs. (1)~(3) の連立微分方程式を数値的に解けば, Eq. (4) によって留出液のフルフラール濃度を求めることができる。

計算には, 九州大学大型計算機センターの FACOM 230-60 を用い, ルンゲ-クッタ-ジル法のサブルーチンライブラリーを使用した。

4.2 計算結果と考察

Table 1 に示した実験 No. 7, 8 のデータを代入して, 上記の計算を行った結果を Figs. 3, 4 に示した。

初めは 800 ml で, クエン酸濃度が 0.6 N であった缶液が, 蒸留が進行して, 200 ml, 2 N 位になってくると, 計算値は実測値に合わなくなるが, それまでは両者はよい一致を示している。

クエン酸濃度が大きくなると, 反応はさらに複雑になり, 3・1 で仮定した簡単な機構では合わなくなることや, 速度定数や平衡比を定める実験を, クエン酸濃度 2 N までしかやっていないことなどの理由で, 計算値と実験値のずれが生じてきたものと思われる。

しかし, もろみの蒸留においては, これ以前にエタノールは完全に留出してしまい, このようなところまで蒸留を続けることはないから, これ以上の追求は無意味であるのでやらなかった。

結 言

ここで取り扱った系は, 反応を伴う微量成分の蒸留の

一例である。

このような蒸留においては, 反応と蒸留とを連結したメカニズムを考え, 速度式を考え, これを数値的に解くことによって, 実測値とかなりよい一致を示す蒸留曲線が得られることを明らかにした。

また, 緒言で述べた蒸留酒の製造の際の, フルフラールの挙動を説明することができ, 単式蒸留機の実操作に一つの指針を与えることができると思われる。

【謝 辞】 本研究は, 文部省科学研究費によって行われた。ここに記して感謝の意を表します。

Nomenclature

C	= concentration of citric acid	[N]
K	= equilibrium ratio	[—]
k_1, k_2, k_3	= reaction rate constant	[min ⁻¹]
k_4	= $K_F \eta / L$	[min ⁻¹]
L	= quantity of liquid in still	[mol]
n	= quantity in still	[mol]
t	= time	[min]
x	= mol: fraction in liquid phase	[—]
y	= mole fraction in vapor phase	[—]

η = distillation rate [mol/min]

<Subscripts>

c	= citric acid
F	= furfural
i	= intermediate
x	= xylose
0	= initial

Literature cited

- 1) Ikari, A. and S. Tōya: *Kagaku Kōgaku*, 35, 1131 (1971)
- 2) Ikari, A.: *Jōryū Gijutsu (Distillation Tech.)*, 1, 41 (1971)
- 3) "Mokuzai Kagaku Kōgyō (Wood Chem. Ind.)", p.128, Noguchi Inst., Seibundo-Shinkōsha (1961)
- 4) Schoenemann, K. and H. Hoffmann: *Chem. Ind. Techn.*, 28, 665 (1957)
- 5) Schoenemann, K.: *Chem. Eng. Sci.*, 14, 39 (1961)