

Title	フルフルールの工業的製造並びにその利用に関する研究
Author(s)	石垣, 昭
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/28669">http://hdl.handle.net/11094/28669</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	石垣 昭 いし がき あきら
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5 5 7 号
学位授与の日付	昭和 39 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	フルフラールの工業的製造並びにその利用に関する研究 (主査)
論文審査委員	教授 八浜 義和 (副査) 教授 石野 俊夫 教授 小森 三郎 教授 松田 住雄 教授 大河原六郎 教授 堤 繁 教授 大竹 伝雄 教授 三川 礼 教授 新良宏一郎 教授 桜井 洸 教授 守谷 一郎 教授 坪村 宏

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は工業等に重要な資源であるフルフラールを広葉樹を原料とする硫酸塩法溶解パルプ製造工程より工業的に製造する方式を確立し、またフルフラールの需要の開拓をはかるため有機合成化学上の応用に必要な基礎的研究を行なった成果を述べたものである。

第 1 編においては硫酸塩法溶解パルプ製造工程よりのフルフラールの工業的製造法を検討した。

第 1 章では溶解パルプ製造時の前加水分解工程において得られる排気凝縮液について、その中に含まれるフルフラールの迅速定量法を確立し、水蒸気法前加水分解工程でのフルフラールの生成挙動について基礎的検討を行なった。すなわち、前加水分解工程で原料木材中のペントザンの分解により生成するフルフラール収率は蒸煮温度の上昇および有機酸の添加により増加させることができるが、溶解パルプ製造に適する温和な処理条件下ではフルフラール収率は低く、大部分が未分解のポテンシャルフルフラールとして反応系中に残留することを確認した。

第 2 章においてはこれらのポテンシャルフルフラールを溶解パルプ品質を維持しながら新しい原料の前加水分解工程を利用してフルフラールにまで分解する方式を見出した。すなわち、前加水分解後の残留液および原料に含浸されているポテンシャルフルフラールを回収し、新しい原料の前加水分解に繰返し利用することにより、温和な前加水分解処理条件下でもフルフラール収率を飛躍的に増加させることも見出した。しかもこのように繰返し前加水分解液を再利用しても溶解パルプの品質には全く悪影響がないことも中間工業化試験まで行なって確認した。

第 3 章においては直接原料木材チップを加圧水蒸気で処理する前加水分解方式について中間工業化

試験を行なった結果をのべ、前加水分解温度を高めても溶解パルプ品質を一定水準に維持するために処理時間を短縮する必要があり、フルフラール収率は前加水分解温度に関係なくほぼ一定となることを確認した。

第4章から第6章では前加水分解工程で得られる排気凝縮液中に含まれるフルフラールの分離、精製について検討した、すなわち、排気凝縮液中に含まれる各種の成分を確認し、その組成を決定するとともに、各成分の前加水分解工程における生成量の時間的変化を究明した。またフルフラールをこれらの各成分と工業的に分離し製造する方式を検討した。

第2編においてはフルフラールの利用をさらに発展させるための基礎的な検討を行なった。

第1章ではフルフラールより容易に導かれるテトラヒドロフルフリルアルコールを気相でアンモニアガスと反応させることによりピリジンを合成する方法を検討し、従来、不明確であった反応生成物を確認し、各種の触媒を用いてピリジン合成の最適条件を検討した。また原料としてテトラヒドロフルフリルアミンを用いてもピリジンが生成することを見出し、アンモニアガスを使用せずに接触反応によりピリジンを合成し得る可能性を見出した。

第2章ではフランおよびアルキルフランのカチオン重合を検討し、特に2-メチルフランが重合温度によってそのポリマーの構造を異にすることを確認し重合温度によるポリマーの構造、性状の変化を調べた。また、リン酸を触媒として得られる2-メチルフラン四量体の構造をポリマーの構造との関連において検討した。

第3章では従来、単独では重合しないとされている置換テトラヒドロフランの重合性を検討するためフルフラールより導かれる2位置換テトラヒドロフラン(2-メチルテトラヒドロフラン、2-クロロメチルテトラヒドロフラン)と各種の単独重合性を有する環状エーテルとの共重合を試み、これらの置換テトラヒドロフランが三員環ならびに四員環の環状エーテルとよく共重合する場面があることを見出した。このうちエピクロロヒドリンと3,3-ビスクロロメチルオキサシクロブタンを置換テトラヒドロフランと共重合させた場合のモノマー反応性比を測定することにより、これらの置換テトラヒドロフランの重合性に新しい評価を加えることができた。

以上を要約するに溶解パルプ工業との関連において工業用フルフラールを製造する方式を確立し、またフルフラールを基礎原料とするピリジンの製造および、高分子化合物の合成を検討し、フルフラールの新しい利用の可能性を示した。

## 論文の審査結果の要旨

本論文はフルフラールの工業的製造並びにその利用に関する研究と題し、緒論本文、2編および結論からなっている。

緒論では化学工業原料としてのフルフラールの重要性を述べ、現在主として農産廃物中のペントザンの分解によって製造されているが、これをパルプ工業の副産物として回収するときは、製品パルプの純度も上り、その生産費も低下して一層有利となるであろうと述べている、著者の研究した方法は

ペントザンを多量に含有している広葉樹類を原料とし、パルプ製造に先立って、原料木材を高温、高圧に処理して、ペントザンを分解して得られたフルフラール等を含有する蒸解液からフルフラールを分取して、製品化する方法で、実験室的研究につき中規模試験を行ない、ついにその工業化に成功し、現在 1000 ton/年の規模でフルフラールの製造が実施されている。

第1編ではこの新しいプロセスの基礎的研究が記載されている。すなわちこのフルフラール分離の工程を前加水分解と称し、多くの実験結果から、生成パルプ中の $\alpha$ -繊維素を96%以上に保ちながら、フルフラールを分離回収するには、165~175°CのpH約3の前加水分解液を繰り返して用いる再利用法が有利であることを認め、さらにこのような水蒸解からのページガス凝縮液から蒸留によってフルフラールを回収する工程を確立した。なおフルフラール以外に副成分として各種の有機物質が不純物として同時に生成することを証明、かつ、これらを完全に除去する分離精製装置を考案し、その中規模試験を行なった。かくしてパルプに対して最高8.7%のフルフラールを工業的規模で回収することに成功している。

第2編は上記のようにして製造されたフルフラールの新しい用途に関するもので2章に大別される。第1章ではフルフラールを還元して得られるテトラヒドロフラン類とアンモニアとからピリジンを合成する研究である。この反応生成物中から蒸留、ガスクロマトグラフィー、赤外吸収等の方法によってピリジン、 $\beta$ -ピコリン、ピペリジン、アセトニトリル、炭酸アンモニア等の存在を確認し、ついでピリジンを最も多く与える条件を決定した。とくにアルミナを担体として、これに10%の銅を加えたものが550°C附近で原料に対して約30%のピリジンを与えることを見出した。

第2章ではフルフラールから得られるフランおよびアルキルフランの重合によるポリマーの構造と性状に関する研究を行なった。たとえば2-メチルフランを原料とし、これを種々なる触媒重合せしめ、生じたポリマーの構造を赤外吸収法等によって検討し、重合温度によって生じるポリマーの構造の異なることを明らかにした。また単独重合の困難であるとされていた2-置換テトラヒドロフランもこれをエチレンオキサイド、エピクロールヒドリン、プロピレンオキサイドの環状エーテルと共重合せしめると重合する可能性のあることを見出した。

以上フルフラールをパルプ工業の副産物として回収する工業的方法の確立とさらにこのフルフラールの新しい利用法としてピリジンの製造とついでポリマーの製造について基礎的な研究を行なったのが本論文の内容である。

本論文は工業的に重要な一原料であるフルフラールをパルプ工業の副産物として回収、しかも同時にパルプの品質を向上せしめるプロセスを開発し工業化したもので注目に価するものである。ただフルフラールの新しい利用法としてフルフラールからピリジンの製法およびポリマーの製造について基礎的な研究を行なったもので、工学上寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として充分価値あるものと認める。