

加水分解液の Tri Octylamine 脱酸

保坂秀明・伊藤多賀司*

(広島大学水畜産学部 食品工業化学科)

Deacidification of hydrolysis solution by Trioctylamine

Hideaki HOSAKA, Takashi ITO*

Department of Food chemistry and Technology, Faculty of Fisheries and Animal Husbandry

Hiroshima University, Fukuyama

(Figs. 1-8; Tables 1-6)

緒言

濃硫酸木材加水分解工程において、重合グルコースをモノグルコースに変換する後加水分解は通常10%前後の硫酸濃度にて行うが、この硫酸除去は、きわめて困難な工程であり、多くの方法が提案されている。すなわち、石膏法¹⁾、第二磷酸石灰法³⁾、石膏硫酸法等が知られ、石膏硫酸法には、直接法²⁾と間接法⁵⁾がある。

このいづれも一長一短があり、技術的にも、経済的にも未解決の点が多く、工業化の技術確立に至っていない。

本報では、アミン系の流動イオン交換高分子体を用いて、後加水分解液を脱酸する。従来工業化経験のない新方法について、工業化に必要な資料を得る目的で試験を行った。

硫酸の脱酸にアミン系のイオン交換高分子体が有効であることを SMITH & PAGE 等によって報告されている⁶⁾。また、丸山も加水分解の強酸を脱酸するためには、イオン交換体として、アミン系がよいとの特許を得ている¹⁵⁾。更に、岡崎、堀口等は⁷⁾木材加水分解の硫酸除去を目的として、アミン系高分子体を選択し、*n*-Tri Octylamine [(C₈H₁₇)₃N] が最も優れているとの結果を得ている。

著者は、岡崎、堀口等の協力を得て、*n*-Tri Octylamine を用い、脱酸塔およびアミン回収装置の設計諸元を得るため、イオン交換平衡、向流イオン交換、アミン塩よりアミンの回収等について試験をすすめたので、ここに報告する。

イオン交換平衡

a) 試験方法

原液は、硫酸濃度 30% の木材加水分解液を、硫酸濃度約 10% まで、石灰およびイオン交換膜の拡散透析法により脱酸したもので、これを 110°C、3 時間、後加水分解したものを使用した。その性状は Table 1 に示す。Table 1 の分析法の主なものは次のとおり。

吸光度 (Chromaticity) は波長 430 m μ で水を標準として測定した。還元糖 (Reducing Sugar) は、W. SCHUDEL 法⁸⁾、鉄イオンはフェナントロリン法⁹⁾ によった。

カルシウム、マグネシウムは EDTA 法で、カルシウムは修酸アンモニアにより分離する方法¹⁰⁾ によった。揮発性有機酸は、水蒸気蒸留の留出液をフェノールフタレインを指示薬として中和滴定した。不

* 東洋エンジニアリング(株)

Table 1. Wood Hydrolysis Reducing Sugar Solution on Ion Exchanges Membrane Dialysis and Ca(OH)₂ Neutralization

	R. S. Soln. of Ion-Exchange Membrane Dialysis	R. S. Soln. of Ca(OH) ₂ Neutralization
Specific Gravity	1.130	1.118
Chromaticity-LogT (430 m μ)	2.48	2.25
Viscosity 20°C (cP)	1.786	1.774
Reducing Sugar (g/100ml)	12.17	11.98
H ₂ SO ₄ (N)	2.569	2.198
Ca + Mg (as CaSO ₄) (ppm)	137	3260
Fe (ppm)	172	482
Volatile Organic Acid (meq/100ml)	4.41	4.30
Non Volatile Organic Acid (meq/100ml)	2.36	—

揮発酸は揮発酸蒸留残液を pH 4.2 まで中和したのち、フェノールフタレイン中和点までの苛性ソーダ量を不揮発性有機酸当量とした。

硫酸濃度は $\frac{N}{50}$ の苛性ソーダ液で pH 滴定を行い、有機酸の誤差を除くため pH 4 を終点として測定し、その苛性ソーダ消費量の当量をもって硫酸量とした。

イオン交換平衡の測定に使用したアミン液、硫酸糖液は次の通り調製した。

トリオクチルアミンは、硫酸により多少分解する傾向にある。ラウリルアルコール (Lauryl alcohol) を加えると、この分解は防止できることを認めた。添加量はトリオクチルアミンの 30% とした。また、アミンの希釈液としてはケロシン (Kerosin) を用いた。例えば 10% アミン溶液の調製にはトリオクチルアミン 60 kg, ラウリルアルコール 18 kg, ケロシン 522 kg を混合した。

アミン液は、40%, 20%, 10%, 5% の 4 種とした。

硫酸糖液は Table 1 に示す石灰中和の原液を水で希釈して用いた。硫酸糖液とアミン液をそれぞれ 50ml を三角フラスコにとり、20°C 恒温槽で攪拌混合した。これを 1 時間後に二相分離し、各相について分析に供した。

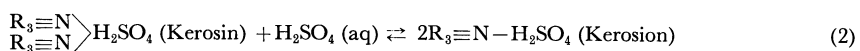
b) 試験結果

試験の結果は Fig. 1 に示す。横軸に平衡な破線は、ケロシン相中のトリオクチルアミン (以下アミンと略称する) の全濃度に対する硫酸の当量値を示す。水相中の酸濃度の小さい範囲では、ケロシン相の酸濃度は、水相中の酸濃度の増大とともに増大し、ケロシン相中のアミンの全濃度すなわち当量点に漸近する。

当量比が 1 以下では、アミンは硫酸と反応し、一方的に右方に進行する。



さらに水相中の酸濃度を増大させると、系中に存在するアミンの濃度よりも多くの酸が交換される。したがって、酸の高濃度範囲では、酸の 2 分子以上の会合体が形成されるものと推定される。



しかし、この重硫酸塩生成においては、ケロシン溶液が高級アルコールすなわちラウリルアルコールを含まない場合は、アミンのケロシン溶液は二相に分離すると報告されている¹¹⁾。

Fig. 1 の結果では、当量比 1 付近において、アミン液中の硫酸濃度が漸増する傾向にみられるが、2 分子以上の会合体が形成されるのではなく、Table 1 の分析値にみられる有機酸のイオン交換による影

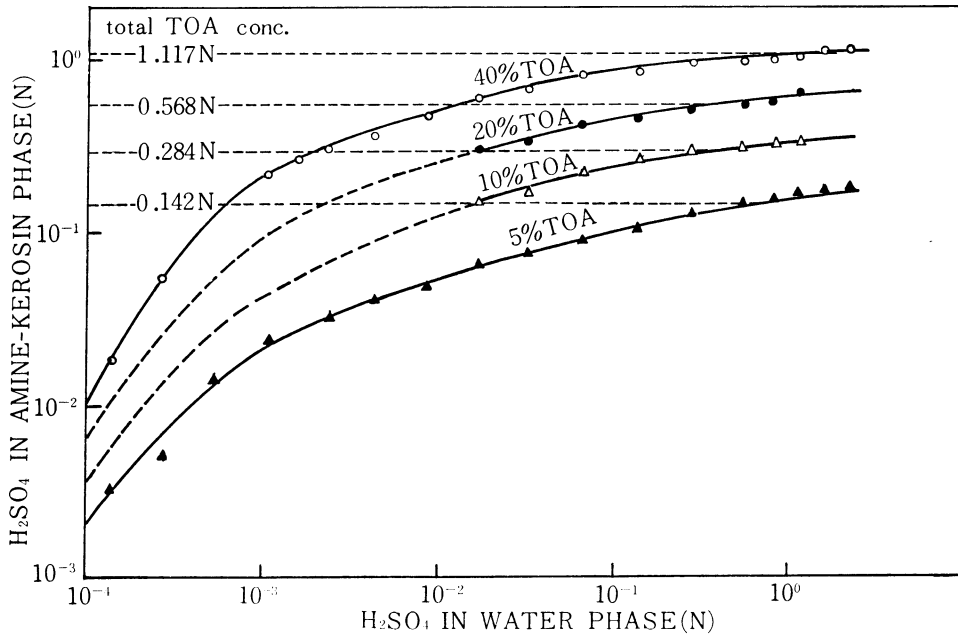


Fig. 1. Equilibrium of H_2SO_4 between TOA-Kerosin phase and water phase

響と推定する。

濃度基準の平衡係数を K_c として示すと、

1 価—1 価交換では¹⁶⁾、

$$K_c = \left(\frac{C_o}{Q} \right) \left(\frac{y_A (1-x_A)}{(1-y_A) (x_A)} \right) \quad (3)$$

ここで、 x_A は液相における A イオンの当量分率、 y_A はイオン交換剤相における A イオンの当量分率、 C_o は全イオン (当量) 濃度、 Q はイオン交換剤の交換容量である。Fig. 1 の測定値を用いて計算した結果 $K_c=39$ で比較的良好な選択度を示した。

5%、10%、20%、40%の濃度差はほぼ定量的にイオン交換が進行し、当量点も一致した値を示した。これらの結果より、アミンにより硫酸のイオン交換抽出は充分可能であると判断した。

向流イオン交換

a) 試験方法

本試験は岡崎、堀口等との共同試験であり、向流イオン交換実験装置フローシートを Fig. 2 に示す。抽出塔の塔径 98 mm、全塔長 4750 mm、有効塔長 4550 mm、または、3050 mm、で塔頂、塔底部には流速を減ずるため塔面積を大きくした。

塔頂部から原糖液を連続相として下向きに流し、塔下部の多孔板 (ノズル径 2 mm、孔数71) からアミン液を分散液滴相として上向きに流した。両相の界面は塔面積の大きくなった塔頂部に一定位置する如く、連続相の流出口に loop を設け、界面をみながら手動により上下に調節した。

試験に供した原糖液は、10%アミン液向流イオン交換では Table 1 に示される石灰中和のものを全実験に必要とする液量を調製して貯えたが、保存中に糖液中に懸濁物を生じたため実験毎に濾過して、硫酸濃度、吸光度及糖濃度を測定したが、大きな測定値変化は認められなかった。

また、40%アミン液の向流イオン交換試験では Table 1 のイオン交換膜透析のものを使用した。

トリオクチルアミンの分析は、試料の一定量を分液漏斗にとり、コバルトチオシアネート試薬を加えて振とうし、発色させて、これに一定量の四塩化炭素を加えて発色したアミンを抽出し、その吸光度を波長 $620\text{m}\mu$ で測定した¹³⁾。

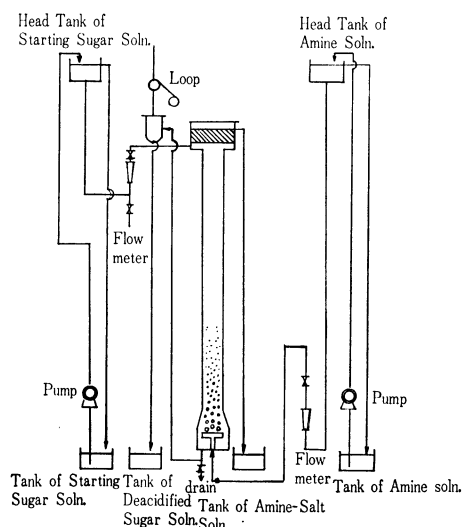


Fig. 2. Diagram of Ion Exchange Colume

Table 2. Deacidification of Sugar Solution by Amine Solution (10%) at Counter Current

The Number of Test		1	8	2	3	4	6	9	5	7	11	13	14	12
Flow Rate	Sugar Soln. l/hr.	25.2	300	328	358	33.5	393	430	465	460	33.5	358	339	339
	Amine Soln. l/hr.	248	300	328	358	33.5	393	430	465	460	33.5	358	339	339
Ratio of Equivalent		1.03	1.20	1.30	1.43	1.27	1.39	1.53	1.65	1.12	1.27	1.12	1.39	1.39
Column m		4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55	4.55
Temperature °C		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	20	6	6
Starting Sugar Solution	H ₂ SO ₄ N	2.28	2.21	2.23	2.23	2.23	2.23	2.21	2.23	2.25	2.25	2.21	2.20	2.25
	Volatile Org. Acid N	—	—	—	0.047	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Nonvolatile Org. Acid N	—	—	—	0.042	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Reducing Sugar g/100ml	11.94	11.48	12.02	12.25	12.25	11.97	12.02	11.64	12.02	11.64	12.02	12.02	12.02
H ₂ SO ₄ in Starting TOA		0.0016	0.0025	0.0018	0.0011	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0002	0.0002	0.0005
Deacidified Sugar Solution	H ₂ SO ₄ N	0.813	0.201	0.102	0.043	0.156	0.081	0.579	0.169	0.314	0.579	0.169	0.314	0.314
	Total Acid N	0.892	0.296	0.154	0.117	0.219	0.128	0.670	0.250	0.391	0.670	0.250	0.391	0.391
	Volatile Org. Acid N	—	—	—	0.018	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Nonvolatile Org. Acid N	—	—	—	0.058	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Reducing Sugar g/100ml	11.94	11.48	12.09	12.25	12.39	12.17	12.70	11.79	12.32	12.70	11.79	12.32	12.32
	TOA ppm	1.8	3.6	10.6	6.7	2.6	3.5	1.4	1.4	1.6	1.4	1.4	1.6	1.6
H ₂ SO ₄ in Amine Salt N		0.168	0.166	0.152	0.136	0.181	0.179	0.154	0.180	0.177	0.154	0.180	0.177	0.156
Rate of Deacidification %		64.6	91.3	95.7	98.2	92.3	95.8	76.1	92.8	86.6	76.1	92.8	86.6	86.6
Loss of Reducing Sugar %		0.9	8.8	4.5	4.4	3.0	2.1	(+)1.9	2.0	1.6	(+)1.9	2.0	1.6	1.6
H. T. U.		4.30	1.40	1.40	0.58	1.50	1.08	2.16	1.13	1.43	2.16	1.13	1.43	1.43

b) 試験結果

10%, 40% アミン液の向流イオン交換の結果は Table 2, および 3 に示す。

アミン当量比は, 硫酸量を 1 とした場合, これに対応するアミン当量をもってあらわしている。塔は高さを示す。

Table 3. Deacidification of Sugar Solution by Amine Solution (40%) at Counter Current

The Number of Test		1	2	3	4	5
Flow	Sugar Soln. l/hr.	50	70	70	90	80
	Amine Soln. l/hr.	132	184	158	202	180
Ratio of Equivalent		1.4	1.4	1.2	1.2	1.2
Column m		3.05	"	"	"	"
Temperature °C		50	30	37	55	"
Starting Sugar Solution	H ₂ SO ₄ N	1.73	1.73	1.75	1.24	1.24
	Reducing Sugar g/100ml	11.47	11.47	11.73	11.60	11.60
H ₂ SO ₄ in Starting Amine g/100ml		0	0	0	Flooding	
Deacidified Sugar Solution	H ₂ SO ₄ N	0.044	0.029	0.031	Flooding	
	Reducing Sugar g/100ml	11.28	11.89	11.58	Flooding	
H ₂ SO ₄ in Amine Salt N		0.68	0.577	0.640	Flooding	
H. T. U.		0.83	0.69	0.73	Flooding	

糖液中の硫酸に対するアミン当量比の増加は, Table 2 の No. 1, 8, 2, 3, 4, 6, に見られるようにイオン交換効果を増大し, その脱酸効率を向上する。

糖液の流速一定の場合, アミン当量比をアミン流速により変化させたときの糖液中の残存硫酸量をプロットすると, Fig. 3 のような直線が得られる。すなわち, アミン当量比に対応する残存硫酸量の対数値が直線関係を示している。勿論この関係は, 塔の高さ, 流速, 温度等によってその絶対値を異にするが, 注目すべき相関関係である。

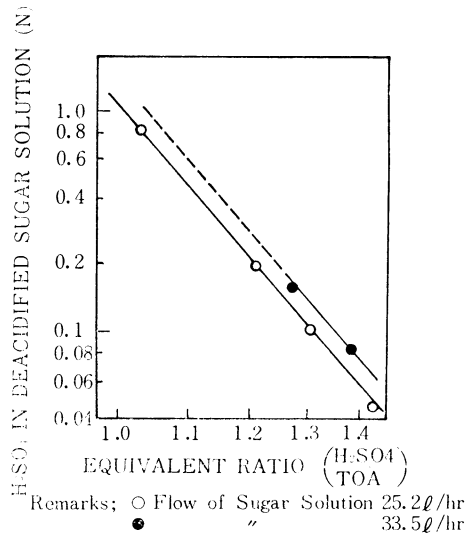


Fig. 3. Relation between Equivalent Ratio and Sulfuric Acid in Deacidified Sugar Solution

H. T. U. (Height per Transfer Unit) は次の図積分により求めた。すなわち、塔高を Z とすれば

$$H. T. U. = \frac{Z}{N. T. U.}$$

x をモル分率であらわしたイオン交換残相の硫酸濃度、 x_i を x に平行なアミン相の硫酸濃度とすると近似的に次式が成立する¹⁴⁾。

$$N. T. U. (\text{Number of Transfer Unit}) = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x - x_i}$$

Table 3 の No. 1 の実験例について述べると、拡大された操作線図により、 x_1 , x_i を求め、これにより図積分した。

x	x_1	$x - x_i$	$\frac{1}{x - x_i}$
0.000791	0.00002	0.000771	1297
0.0020	0.00006	0.00194	515
0.0050	0.00010	0.00490	204
0.010	0.00018	0.00982	102
0.020	0.00030	0.01970	50.8
0.031	0.00060	0.3060	32.7

故に

$$\int_{0.000791}^{0.031} \frac{dx}{x_i - x} = 3.69 = N. T. U.$$

塔高は 3.05m である故

$$H. T. U. = \frac{3.05}{3.69} = 0.83$$

塔高の差による脱酸効果は No. 11, No. 4 の比較において、塔高の高い方が脱酸率の向上を示し、その H. T. U. も比例して効果的である。

処理温度の変化は通常イオン交換効率を向上させるが、この場合も 14°C の上昇で脱酸効果は著しく、H. T. U. も 50% 程度低い値を示す。

揮発有機酸は約 60% 程度がイオン交換されるが、不揮発有機酸は寧ろ増加の傾向にある。

脱酸率は、No. 3 で 98.2% の高率を示した。回収硫酸の使用は、No. 13 と、純硫酸を使用した No. 14 では残留全酸において顕著なる差を生じ、回収硫酸にはイオン交換を阻害する性質、たとえば不揮発有機酸の蓄積等が存在するものと考えられる。

また、アミン損失については、40%アミンの場合は処理された糖液中に移行するアミン量 30~40 ppm で、10%アミンの 1.8~10.6 ppm に比してかなり多くのアミンが失われることになる。

40%アミンの場合のフラディング (Flooding) は、No. 4 においては、アミン液の流速 202 l/hr に対して、初期糖液流速 55 l/hr から徐々に流速を増加し、90 l/hr においてフラディングを生じたものである。No. 5 でも、アミン液の流速は 180 l/hr で一定とし、糖液流速を 61 l/hr より徐々に増加し 80 l/hr でフラディングを生じた。

10% と 40% アミンの比較はアミン損失に多少の差異があるほかは、アミン量に比例して脱酸が進行し、装置効率としては、40%アミンがすぐれていることは勿論である。

アミン脱酸塔の考察

Table 2, 3 にみられるように、流速の増大によって、フラディングを生じ、最大流速が示されること

になるが、JOHNSON の式を用いて¹²⁾、アミン脱酸塔の最大流速を実装置運転を予想して試算した。このため 20%、40% アミン液処理糖液並にアミン液の比重並に粘度を測定した結果を Table 4 に示す。

Table 4. Density and Viscosity of Glucose Solution and Tri Octylamine Solution

Temperature °C	Specific Gravity				Viscosity c. P.			
	30	40	50	60	30	40	50	60
Starting Sugar Soln.	1.092	1.088	1.082	1.078	1.17	0.996	0.808	0.673
Deacidified Soln.	1.049	1.045	1.041	1.036	1.11	0.864	0.724	0.580
20% Amine Salt Soln.	0.803	0.797	0.789	0.783	2.57	1.97	1.64	1.325
40% Amine Salt Soln.	0.825	0.819	0.810	0.805	6.88	5.03	3.47	2.94
20% Amine Soln.	0.781	0.775	0.768	0.761	1.83	1.12	0.908	0.786
40% Amine Soln.	0.786	0.781	0.775	0.768	1.80	1.58	1.26	1.05
Amine	0.807	0.802	0.795	0.789	6.90	5.34	4.05	2.99
Kerosin	0.776	0.772	0.763	0.758	0.968	0.819	0.694	0.612

まずアミン液滴の直径の算出に次の JOHNSON の式を用いた。

$$3.28dp + 0.29812(dp)^{\frac{2}{3}} \frac{\rho_D V_0^2}{\Delta\rho} = 0.7399 \frac{\sigma d_0}{\Delta\rho} + 25.733 \frac{d_0^{12} V_0^{0.547} \mu_c^{0.279}}{\Delta\rho^{0.5}} \quad (4)$$

dp: 求める液滴の直径

ρ_D : 40% アミン液密度 770 kg/m³ (60°C)

$\Delta\rho$: 糖液と 40% アミン液の密度差
310 kg/m³

d_0 : ノズル径 0.002m

μ_c : アミン液粘度 (60°C におけるケロシン粘度として)

σ : アミン液の表面張力 6000 dynes/m

V_0 : アミン液がノズルを通過する流速 (アミン液流速 0.132 m³/hr, ノズル数71) 0.1645 m/sec

以上の数値を代入して計算すると、

$$d_p = 0.00848\text{m} = 8.48\text{mm}$$

この液滴直径を用いて、JOHNSON の次式を用いて最大流速を算出した。

$$V_{cf} = \frac{22460 \Delta\rho^{0.28}}{\rho_c [0.483 \mu_c^{0.075} + 1.69 d_p^{0.056} (L_D/L_C)^{0.5}]^2} \quad (5)$$

ただし、 ρ_c は糖液の密度で 1.080(60°C) L_D/L_C は流量比 = $\frac{40\% \text{アミン液}}{\text{糖液}}$ [m³/hr] である。

以上より計算すると、最大流速 (V_{cf}) = 20.7m/hr となった。

他方 Table 3 の No. 1 の数値より (実測値) 算出すると、

$$V_c = \frac{0.132\text{m}^3/\text{hr}}{0.007545\text{m}^3} = 17.49 \text{ m/hr}$$

また、フラディングを生じた No. 5 の数値によれば、

$$V_c = \frac{0.180\text{m}^3/\text{hr}}{0.007545\text{m}^3} = 23.856 \text{ m/hr}$$

となる。

これらの数値を多少の温度差を無視して比較すると、JOHNSON 式による算出値は、No. 1 とフラデン

グを生じた No. 5 の流速の中間にあたり、最大流速を越えた場合にフランディングを生じた結果となっている。

さらに、アミン液脱酸塔設計の諸元を得る目的で、多孔板 (Performating Plate) の効果と、脱酸効率低下の原因となる、多孔板下のアミン側の厚さとアミン流速の関係を測定した。

試験に使用した装置は、塔高 400 mm, 塔内径 73 mm の多孔板塔に、孔 $4\text{ mm}\phi\times 9$ コの多孔板 1 枚をつけ、糖液とアミン液を向流した。多孔板の効果の試験では、脱酸された糖液を操返し使用し、1.8 N の原糖液硫酸濃度が、0.005 N まで脱酸される回数を求めた。

この場合の流速は、アミン側で、41.8 m/hr, 糖液側で、16.7 m/hr である。試験は 3 回行ってその平均値を Fig. 4 に示す。3 回の試験において、その個々の測定値は最大 26% の誤差があり、設計の場合は、

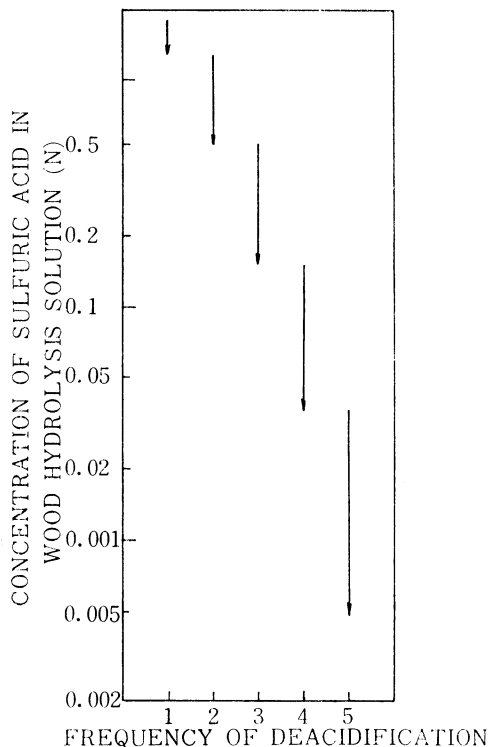


Fig. 4. Effects of Performating Plate

考慮されるべきことである。結果としては、1.8 N の原糖液硫酸濃度のものを本実験装置を用いた場合、0.005 N まで脱酸するのに、5 回の繰返しを要している。アミン液中の硫酸濃度は、1 回目、2 回目では原糖液側の硫酸濃度に比して著しく低いが、回数の増加と共に近似した値を示した。なお、Tri Octyl Amine は 40% を使用した。

アミン液の流速と多孔板下のアミン側の厚さの関係は Fig. 5 に示す結果であり、これを線速度に換算すると、原糖側の流速 16.7 m/hr, アミン側流速 41.8 m/hr では、多孔板下のアミン側の厚さは 5.8 cm となり、脱酸効果を低下させる原因を生じている。この図の直線部分を外挿した場合、多孔板下のアミン側の厚さが 0 となる流速は 11.4 m/hr と算出される。従って、アミン液流速 11.4 m/hr が、本試験の多孔板を使用したときの基準流速と考えられる。

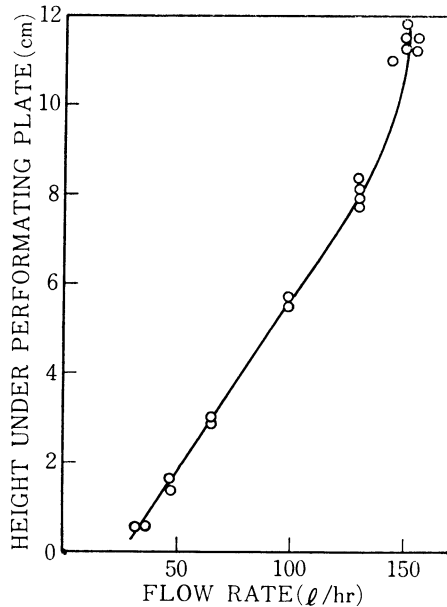


Fig. 5. Relation between Flow Rate of 40% Amine Solution and Height under Performing Plate

石灰によるアミン回収の分散分析

本試験は、アミン回収のための石灰中和による石膏ケーキにアミンが附着し、アミン損失となることを防止するため、アミン附着の原因を追究することである。その試験に先立って2, 3の予備試験を試みた。

消石灰による中和の使用量と中和時間について、アミン塩の硫酸当量に対し、1.05, 1.15, 1.30 倍の消石灰を用い、2段単純櫛型攪拌槽に20lの試験液を用いて、時間経過と共にサンプリングして、アミン溶液中の硫酸イオンをアルカリ滴定した。その結果を Fig. 6 に示す。

この程度の使用量の差は反応当初においては、多少の差異を生ずるが、30分を経過すれば、いずれもアミン溶液中の硫酸イオン濃度は0.0006~0.0009 N まで減少する。

また、消石灰中和のアミンと石膏の混合液の分離装置の選定について、スーパーデカンター、バスケット遠心分離機、遠心波降管について、同一試料について分離し、分離されたケーキ中に残存するアミン量を測定した。スーパーデカンターは、直径82 mm, 4000 r.p.m. で遠心効果730, バスケット遠心分離機は、直径660 mm, 1500 r.p.m. で遠心効果800, 遠心沈降管は、直径220 mm, 3000 r.p.m. で遠心効果は1100であり、いずれも5分間運転後、残留アミンを絶乾石膏当りに換算して、それぞれ、1%, 2.6%, 0.037%と、遠心沈降管がもっともよき結果を示した。

a) 試験方法

中和石膏ケーキに対する、アミン附着の原因については、次の11因子を選択した。すなわち、アミン濃度、ラウリルアルコールの有無、再生温度、再生攪拌の強さ、アミンの新旧、石灰乳濃度、再生時のpH、回収攪拌の強さ、希釈度、硫酸の添加量、回収温度、である。そのうち、まず、アミン濃度、ラウリルアルコールの有無、再生温度、再生攪拌の強さの4因子について、グレコラテン方格により試験し、その他の7因子については、5つの交互作用を求めるため、直交配列表 $L_{16}(2^{15})$ 型により試験した。

直交配列表 $L_{16}(2^{15})$ 型による要因表は次の通りである。

記号	因子	+	-
A	アミンの新旧	新	旧
B	石灰乳の濃度	15%	25%
C	中和の pH	5	12
D	回収攪拌	強	弱
E	希釈度	10%	4%
F	H_2SO_4 の添加量	0.2N	pH 5
G	回収温度	25°C	50°C

予備試験により、石膏分離は遠心沈降法により、夫々の攪拌は 30 分とし、試料として 100 ml アミン塩を用いた。

トリオクチルアミンの分析は、前述の発色法により、乾燥石膏当りのアミン量としてパーセントで示した。また、攪拌の強さは、プロペラ式攪拌機を用い、100 r.p.m, 200 r.p.m. 500 r.p.m. のを基準とした回転数とした。

b) 試験結果

アミン濃度、再生濃度、ラウリルアルコールの有無、再生攪拌について試験結果を、Table 5 に、他

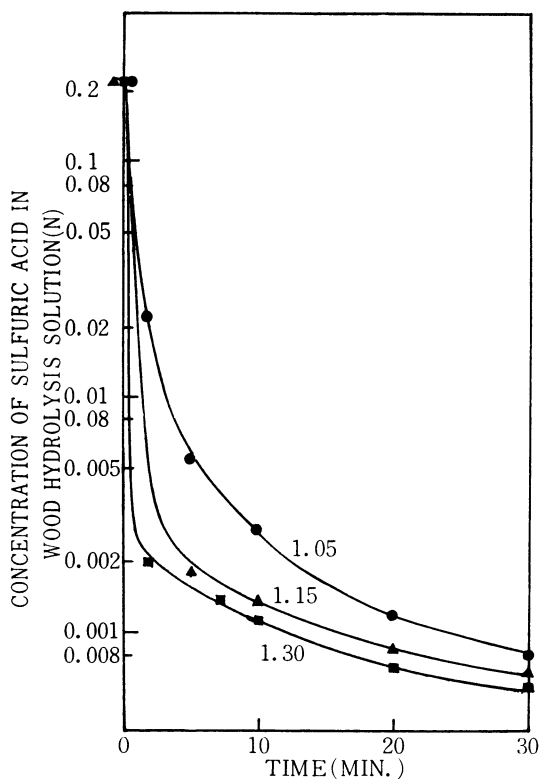


Fig. 6. Relation between Concentration of Sulfuric Acid in wood Hydrolysis Solution and Extraction Time on several Equilibrium of Amine

の7因子の直交配列表 $L_{16}(2^{15})$ 型による試験結果を Table 6 に示す。

Table 5 の結果をグレコラテン方格により考察した結果 5% 水準では、アミン濃度において有意があらわれた。従って、アミン濃度の20%、40%について推定計算したところ、石膏中に附着するアミン量は、20%アミン溶液では、 $0.167 \pm 0.0848\%$ 、40%アミン溶液では前者の約倍の $0.350 \pm 0.848\%$ となった。

Table 6 の分散分析の結果は、5%有意水準における有意なる因子はなかったが、回収温度(G)による変動が最も大きく、次いで、アミンの新旧(A)、回収攪拌と希釈度(D×E)、中和のpHと H_2SO_4 添加量(C×F)の変動が多少みられた。この実験の最適条件、回収温度 $50^\circ C$ 、アミンの新、回収攪拌の強、希釈度4%にけるアミンの附着量は、0.281と算出され、また、この実験の精度は0.938%であるため、最適条件によるアミンの附着量は $0.281 \pm 0.938\%$ であった。

Table 5. Relation between Lauryl alcohol, Stirring, Temperature and Concentration of Amine on Recovery of Amine

No.	Lauryl alcohol	Stirring	Temp. °C	Concentration of Amine	Amines in Dry CaSO ₄ Cake %
1		mild	80	20	0.096
2	none	strong	80	40	0.404
3	none	mild	30	40	0.456
4		middle	50	40	0.335
5	none	middle	80	40	0.247
6	none	strong	50	20	0.115
7	none	strong	50	40	0.340
8	none	middle	30	20	0.270
9		strong	30	40	0.420

Table 6. Relation of Seventh Factors of Amine on Amine Recovery

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Amines in Dry CaSO ₄ Cake %
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0.68
2	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	0.17
3	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	0.13
4	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	0.15
5	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	0.60
6	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	0.12
7	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	0.32
8	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	0.19
9	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	0.41
10	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	0.65
11	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	0.12
12	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-	0.14
13	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	0.16
14	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-	9.15
15	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	-	+	+	-	3.75
16	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	0.23
Factor	D	E	E × D	C	D × C	E × C		F	F × D	F × E	B	F × C	G		A	

さらに、最適条件を、アミン濃度 10%，アミンを新、石灰乳濃度 1.7N、中和攪拌強、中和 pH 12、中和温度 25°C、回収温度 50°C、希釈度 4%，回収攪拌中程度、 H_2SO_4 の添加量 pH 1.5、ラウリルアルコール無と定めて、この条件による試験を繰返し 7 回行なったところ、平均アミンの附着量は 0.023% と非常に少なく、最大値は 0.031%，最小値 0.016% で、その精度は 0.0047% ときわめて良好なる結果を得た。この損失値を使用したアミン液に対して換算すると、0.0045% という少量の損失となり実用化も可能と判断される。

アンモニアによるアミン回収装置条件

アミン塩よりアンモニアを使用し、硫酸を硫酸として回収することは、装置規模の軽減ができて、興味ある方法である。アンモニアによるアミン再生の装置的諸元を得る目的で、アミン再生機のテストプラントを試作し、回転数と再生効果および、滞留時間と再生効果について試験した。

a) 試験方法

再生機は、横型の攪拌機付槽で、槽長、500 mm、槽径 95 mm、翼数 6 枚、円盤型翼型 85.5 mm とし、アミン液とアンモニアガスの容積比 1 : 3 としてアンモニアを供給した。余剰のアンモニアはリサイクルされた。

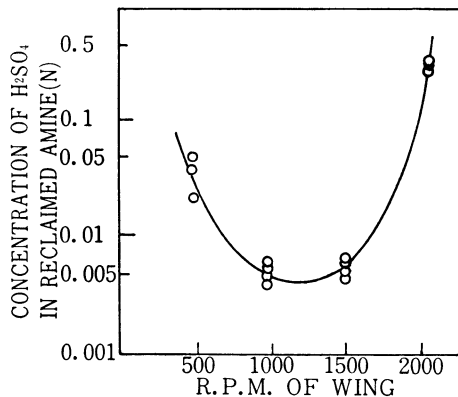


Fig. 7. Relation between r.p.m. of Wing and Deacidification

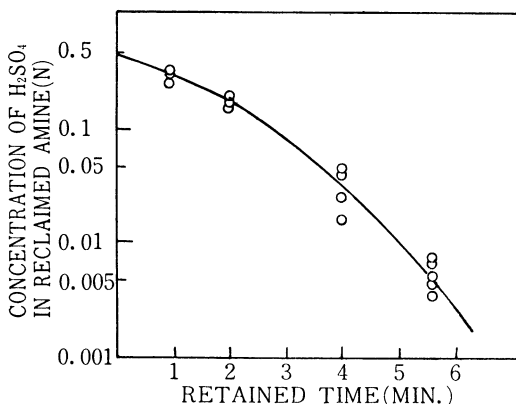


Fig. 8. Relation between Retained Times and Deacidification

b) 試験結果

翼の回転数と再生効果の関係は、Fig. 7 のとおり 1000 r.p.m. から 1500 r.p.m. の間で最大値を示した。この際の再生機内の滞留時間は 5.5 分とした。回転数の小さい場合は、攪拌効果が充分ではなく、回転数の大きい場合、液の同伴が生ずるものと考えられる。

又、再生機内のアミン液の滞留時間と再生効果は Fig. 8 のとおり、滞留時間の増大と共に向上するが、6 分で脱酸目標の 0.005 N 以下となり充分な再生がなされた。

総 括

約 10% の硫酸を含む木材加水分解糖液のトリオクチルアミンの脱酸について、そのイオン交換平衡は、ほぼ理論値に近く、硫酸低濃度においては、ケロシンの硫酸濃度は、水相の硫酸濃度の増加と共に増加し、硫酸濃度の増大によりケロシン中のトリオクチルアミンの全濃度、すなわち当量値に漸近する。理論値と異なる点は、当量値附近でなお漸増する傾向がみられるが、これは糖液中に存在する有機酸に基因するものとする。

トリオクチルアミン濃度、5%、10%、20%、40% ではほぼ定量的に交換は進行し、装置規模を考慮した場合、40% が有利である。

向流イオン交換による硫酸抽出における硫酸回収率の対数は、アミン相の流速すなわちアミン当量比に関係あり、当量比の増加に比例して回収率は増加する。また、アミン液の最大流速は JOHNSON の式により算出すると、20.7 m/hr であり、試験によれば、23.8 m/hr にてフラディングを生じ、フラディングを生じない最大流速の試験では 17.49 m/hr となり、JOHNSON の式よりの計算値と一致した結果を得た。

多孔板下のアミン液の停滞は脱酸効果を低下させるためアミン流速の基準はアミン液の多孔板下停滞のない点が必然的に決定され、本装置ではアミン液流速 11.4 m/hr となった。石灰にアミン回収については、アミン損失を左右する原因の 11 因子について分散分析により検索した結果、アミン濃度のみ有意があらわれ、石膏中に附着するアミン量は、20% アミン溶液では、 $0.167 \pm 0.0848\%$ 、40% アミン溶液で約倍量に達した。最適諸条件によるアミン損失はアミンに対して 0.0045% できわめて少ない。

アンモニアによるアミン回収は翼の回転数、滞留時間共に有効条件で、85.5 mm の翼で、1000~1500 r.p.m. が最適であり、滞留時間は 5.5 分に最大値をしめた。

本試験の結果により設計された本装置の連続運転において、糖液中の微粒リグニンに基因して、アミン回収の際の二層分離の分離層にフロックを生じ、分離を困難にし、アミン損失を多くした。従って、フロック中のアミン回収装置の必要を生じた。この微粒リグニンはイオン交換の進行と共に析出するもので、不可避の現象と考えられる。フロック中のアミンの回収については別の機会に報告する。

謝 辞

本研究は、栗田造船(株)の岡崎 稔、堀口忠雄氏の絶大なる御協力により遂行されたものであり、深甚の謝意を表すると共に、テストプラントを実験に当り協力頂いた斉藤隆悦氏をはじめとする多くの人々に厚く謝意を申上げる。

文 献

- 1) 小林達吉：北海道林業指導所報告，7, 31-40 (1953)
- 2) 同 上：同上，10, 45-58 (1956)
- 3) 同 上：日本特許，206423 (1954)
- 4) 同 上：同上，231289 (1956)
- 5) 青山虎雄，小林達吉：同上，176474 (1948)

- 6) SMITA, E. L., PAGE J. E.: J. S. C. L., **67**, 48-51 (1948).
- 7) 岡崎 稔, 堀田雄: 未発表
- 8) SCHUDEL, W. R.: G. Ber., **51**, 780-781 (1918).
- 9) 日本分析化学会: 微量光分析法, p. 99, (共立出版 1960).
- 10) 上野景平: キレート滴定法, p. 222, (南江堂 1960).
- 11) ALLEN, K. A.: J. Phys. Chem., **60**, 239-241 (1956).
- 12) JOHNSON, J.: Chem. Eng. Progress **48**, 62-65 (1952).
- 13) ASHBROOK, A. W.: Analyst **84**, 117-119 (1959).
- 14) 藤田重文 東畑平一郎編 化学工学III, p. 229, (東京化学同人 1936).
- 15) 丸山正武: 日本特許 36-1129 (1961).
- 16) 森芳郎, 吉田文武編 詳論化学工学単位操作 II, p. 466, (朝倉書店 1967).

SUMMARY

A few experiments were performed for the purpose of designing the extractor of sulfuric acid from wood hydrolysis solutions.

Ion exchange equilibrium of sulfuric acid between wood hydrolysis solution and kerosin solution of trioctylamine (5%, 10%, 20%, 40%) were almost quantitative.

After plotting the logarithmic of deacidification ratio and equivalence value of trioctylamine on graph paper, it was found that they were almost on a straight line. This experiment was carried out on the test plant of the counter current.

The flooding on the counter current was caused in the region of the flow rate between 23.8 meters and 17.49 meters a hour. The maximum flow rate evaluated by Johnson's equation was 20.7 meters a hour. Both results agreed very well. and the best conditional flow rate was 11.4 meters a hour.

The cause of amine loss on the amine recovery was examined by dispersion analysis. And in the analysis of eleven factors, amine concentration showed to be the direct cause. If we compute the results of this experiment under the best conditions, the conclusion shows that the amine loss was only 0.0045% per amine in 40% trioctylamine.

The recovery of amine by ammonia was experimented by test plant; the centrifugal effect and retention time were decided.