

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

東京教育大学農学部

小 林 達 吉

稀硫酸高温 (170 ~ 190) 糖化に就てはLuers, (1) Saeman, (2) Harris (3) 等の糖化の動力学的研究があり、此の分野の基礎的研究は完成した。Luersの基礎的研究より案出された工業的方法が獨乙に於てScholler (4) 法として発足し、今次大戦中米国に於てMadison Wood Sugar Process (5) として改良されProcessの面では一応完成された。然るに他の一つの硫酸糖化法である濃厚硫酸を使用する比較的低温法はHudson (6) 法、Giordani - Leone (7) 法 Peoria (8) 法、として Pilot Plant に於て良好な成績を報告されているけれども糖化の動力学的研究及び考察、方法の検討が全然行われて居らず、吾国に於ても昭和22、23年度に於て農林省林野局特産課の直営試験 (9) が行われたがProcessに不明の点が多く良好な成績が得られなかった。此の方法の工業化の爲めには糖化の動力学的研究が必要であるので糖化の基礎的研究として之れを行った。

第一部 糖類の分解速度

木材中に多糖類の構成単位として存在する各種の糖Glucose, Galactose, Mannose, Xylose、の各種濃度の硫酸中に於ける分解反応速度恒数を各温度下で測定した。

A. 実験方法

A - 1 100 ~ 150 の場合：内径7 ~ 7.25mm 外径9 ~ 9.5mm 長さ89 ~ 115mm の硝子管の内に約4%の糖濃度各種硫酸濃度の溶液1cc宛を封入し予め一定温度に保った約1000ccの

(1) H. Luers : Z, Angew, Chem, 43, 455 (1930) ; 45, 369 (1932) .

(2) J. F. Saeman : Ind. Eng. Chem. 37, 43 (1945) .

(3) E. E. Harris : J. Physical & Colloid Chem. 53, 344 (1949) ; 51, 1430 (1947)

(4) H. Scholler : Chem. Ztg. 60, 293 (1936) .

(5) E. E. Harris et al : Ind. Eng. Chem. 38, 890 (1946) .

(6) C. S. Hudson : Ind. Eng. Chem. 10, 925 (1918) .

(7) M. Giordani et al : Chimica e industria 21, 265 (1939) . Italy .

(8) J. W. Dunning et al : Ind. Eng. Chem. 37, 24 (1945) .

(9) 農林省林野局特産課報告 (昭和23年度)

流動 Paraffin 中に投入し、各時間の間一定温度に保った後流水中で冷却し、内容物の全部を蒸留水で 100cc measuring flask に洗い込み中和後 100cc に fill up して各 5cc を取り、改良 Somogyi (10) 法で還元糖を定量し加熱前の Control の $\frac{N}{200}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の消費滴定数を 100

とし各消費滴定数を縦軸対数目盛に横軸普通目盛には対応時間を取って graph を作った。

硫酸濃度の範囲は 0.5 ~ 51% であった。

A - 2 100 以下の場合 : electric controller のついた water bath 中に Erlenmeyer flask を挿入し、酸と糖の各処定混合液を約 100 - 150cc 入れゴム栓を通して寒暖計を挿入した。

Sampling は pipette で各々一定量 5cc を取り稀釈後中和し fill up して上記同様に定量したが硫酸濃度が高くなると糖の重合が起るので稀釈後約 10% 硫酸濃度に保って 100 30 mins 加熱加水分解後中和し fill up して同様に定量した。(10)

改良 Somogyi 法は $\frac{N}{200}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の消費滴定 cc 数と還元糖の mg 数とは両軸普通目盛の

グラフに於て直線関係 (0.1mg - 1.5mg) にあるので initial reducing sugar の時の cc 数を 100 とし residual reducing sugar の時の cc 数を換算して plot した。

B . 実 験 結 果

別図 (1), (2), (4), (5), (6), (8), (9), (10), (69), (70), (73) の通りで此等の点は全て夫々同一の直線上に乗ると言える。此の事は此等の反応が全て一次反応である事を示している。唯だ硫酸濃度の濃厚な場合は重合が起っている為め加水分解後の定量値が一次反応に従う事を示している。此等の一次反応の速度恒数は次式で算出される。

$$K_2 = - \frac{1}{T} \log_{10} \left(1 - \frac{X_2}{b} \right) \times 2.3026$$

但し $b = \text{initial reducing sugar} = 100$

$b - X_2 = \text{residual reducing sugar} = \text{initial}$ に対する %

$t = \text{測定を行うときまでの時間 (分)}$

$K_2 = \text{糖の分解反応速度恒数 / 分}$

である。又半減期 (分) half life mins . は次式で与えられる。

$$X_h = - \frac{2.3026 \times \log 0.5}{K_2} = \frac{0.703433}{K_2} \text{ mins .}$$

又全減期 (分) の近似値は次式で与えられる。

$$X_{wh} = - \frac{2.3026 \times \log 0.01}{K_2} = \frac{4.6}{K_2} \text{ mins}$$

糖分解反応の速度恒数及び半減期は上式より算出した結果別表 (3) (7) (11) (76) の通りであった。

(10) M. Somogyi : J. Biol. Chem. 160, 61 (1945) .

C. 糖分解反応速度と硫酸濃度との関係

Glucose に於ては別図(12)の様に $\log K_2 \log C$ との関係は硫酸濃度 16% 以下に於ては各温度線は殆ど平行な直線関係が成立し其の slope を M_2 とすれば

$$M_2 = \frac{d \log K_2}{d \log C} = \frac{\log K_2' - \log K_2}{\log C' - \log C}$$

なる式より M_2 を求められる。其の結果は

Temp .	150	135	120	100
M_2	1.056	1.095	1.08	1.00
M_2 の平均値	1.057			

此の事は換言すれば今仮に酸濃度が此の範囲内で 100% 左増せば次の様に反応速度が増加すると言える。

Temp	150	135	120	100
反応速度増加 %	108	113	110	100
平均増加 %	107.3%			

然るに16%以上に於ては $\log K_2$ と $\log C$ との関係は $Y = AX^n$ 型曲線となり n の値が硫酸濃度によって異って来る。処が Hammett⁽¹¹⁾ 一派の研究によって硫酸の強さを表す別の尺度が硫酸濃度とどんな関係にあるかが明かにされているので其の尺度である酸度函数 H_o を $\log C$ の代りに取れば別図(14)の様な関係が H_o と $\log K_2$ の間に成立し三つの Zone に於て夫々平行な直線が得られる。

硫酸濃度 8 - 32% の間では 150 以下では平行線が得られ其の Slope を M_2' とすれば

8 - 32%	$M_2' = 0.536$
32 - 51%	$M_2' = 0.45$
51 - 65%	$M_2' = 0.52 - 0.64$
65 - 81%	$M_2' = 0.73$

此の事は換言すれば酸度函数の絶対値が 1 丈増せば A - Zone 即ち 8 - 32% 硫酸濃度範囲に於ては反応速度は 243% 増し、B - Zone(32 - 51%)では 182%、C - Zone(65% ~)では430% 増し同じく C - Zone で 51 - 65% の間では 90 以上では 228% 増し 90 以下では337% 増加すると言う事が出来る。

Xylose , Mannose , Galactose , Fructose では夫々 M_2 及び反応速度の増加%は上記同様に記録

(11) L. P. Hammett et al : J. Am. Chem. Soc. 54, 2721 (1932) ; 56, 827 (1934) ; 56, 830 (1934) .

L. P. Hammett : Chem. Rev. 16, 67 (1935) .

すれば下記の通りであった。別図(15), (16), (17), (74), (18), (71), (19)参照

稀 H₂SO₄中に於ける Xylose, Mannose, Galactose, Fructose の分解速度と硫酸濃度との関係は
100 - 150 間に於ては各温度線は殆ど平行であるので、平均 slope M₂ を算出すれば

H₂SO₄ concn %が 100% 増加するとき反応速度の増加率%

Xylose では	M ₂ = 1.01	K ₂ = K ₁ + 1.02 K ₁	102
Mannose	M ₂ = 1.24	1.37 K ₁	137
Galactose	1.26	1.38 K ₁	138
Fructose	1.03	1.04 K ₁	104

硫酸濃度の高い場合

Mannoseでは		反応速度増加率 %	
60	M ₂ = 17.27	K ₂ = K ₁ + 4.2 K ₁	420
50	19.18	5.2 K ₁	520
40	19.10	5.2 K ₁	520

Galactoseでは		反応速度増加率 %	
70	M ₂ = 16.5	K ₂ = K ₁ + 3.82 K ₁	382
60	19.38	5.34 K ₁	534
50	19.8	5.61 K ₁	561

Xyloseでは		反応速度増加率 %
70	M ₂ = 12.4	326%
60	13.6	367
50	15.8	452
40	19.4	637
30	20.4	707
20	20.3	707

D. 糖の分解速度と温度との関係

log K₂ と絶対温度の逆数との関係は各硫酸温度線が殆ど平行である事は別図(20), (21)

の通りである。此の事は反応が Arrhenius の法則に従う事を示している。此等の直線の slope は次式で算出出来る。

$$M_2 = \frac{d \log K_2}{d \frac{1}{T}} = \frac{\log K_{2k} - \log K_2}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T}}$$

又活性化 energy E_2 は次式で算出出来る。

$$E_2 = -4.576 M_2 \text{ cal./mol}$$

各硫酸濃度に対応する直線の slope M_2 及び活性化 energy E_2 は glucose に就ては次表の通りである。

H ₂ SO ₄ concn %	M ₂	E ₂ cal./mol
81	- 6260	28600
76	- 6275	28650
73	- 6270	28600
65	- 6389	29200
51	- 6453	29550
32	- 6675	30500
16	- 6929	31700
8	- 7010	32050
4	- 7381	33800
2	- 7532	34500

次に温度10 の上昇に対する反応速度の増加を算出するには次式によればよい

$$\log \frac{K_2}{K_1} = M_2 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

A	0 - 30	では $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0.000121$
B	30 - 60	$= 0.000100$
C	60 - 90	$= 0.000082$
D	90 - 120	$= 0.000070$
E	120 - 150	$= 0.000060$

A	H ₂ SO ₄ concn . %	K ₂
	81	K ₂ + 4.71 K ₂
	76	K ₂ + 4.75 K ₂
	73	K ₂ + 4.74 K ₂
	65	K ₂ + 4.83 K ₂
B	81	K ₂ + 3.23 K ₂
	76	K ₂ + 3.24 K ₂
	73	K ₂ + 3.23 K ₂
	65	K ₂ + 3.35 K ₂

	51	$K_2 + 3.42 K_2$
C	81	$K_2 + 2.26 K_2$
	76	$K_2 + 2.27 K_2$
	73	$K_2 + 2.265 K_2$
	65	$K_2 + 2.34 K_2$
	51	$K_2 + 2.38 K_2$
	32	$K_2 + 2.52 K_2$
	16	$K_2 + 2.69 K_2$
	8	$K_2 + 2.76 K_2$
D	73	$K_2 + 1.74 K_2$
	65	$K_2 + 1.79 K_2$
	51	$K_2 + 1.81 K_2$
	32	$K_2 + 1.82 K_2$
	16	$K_2 + 2.04 K_2$
	8	$K_2 + 2.07 K_2$
E	32	$K_2 + 1.58 K_2$
	16	$K_2 + 1.68 K_2$
	8	$K_2 + 1.70 K_2$

即ち換言すれば各 30 の間隔に於て夫々温度が 10 上昇すれば反応速度は夫々 471% 475%、474%、483%.....158%、168%、170%等々と増加する。

又 Xylose , Mannose , Galactose , Fructose の場合は同様にして別図(22) , (23) , (24) , (25) , (26) , (72) , (75)等より算出出来る。

同上 $\log K_2$ と $\frac{1}{T}$ の Graph に於ける各濃度線の Slope M_2 及び活性化熱 E_2 は次の如し、又 温度10 の上昇に対する反応速度の増加率%は次の様である。

Xylose	$M_2 = - 6770$	$E_2 = 31000 \text{ cal. /mol}$	
Mannose	- 7380	33700	
Galactose	- 8240	37300	
Fructose	- 6840	31300	
Xylose	100 - 120	190%	増す
	120 - 135	164	
	135 - 150	146	
Mannose	100 - 120	219	

	120 - 135	189
	135 - 150	169
Galactose	100 - 120	265
	120 - 135	226
	135 - 150	198
Fructose	100 - 120	192
	120 - 135	167
	135 - 150	148

Mannose $\log K_2$ と $\frac{1}{T}$ の graph (72図) Temp. 40 - 60

80%	$M_2 = -5940$	$K_2 = K_2 + 2.58 K_2$	27100 cal./mol
72	- 6400	2.95 K_2	29200
64	- 6990	3.49 K_2	31900

Galactose $\log K_1$ と $\frac{1}{T}$ の graph (75図) Temp. 40 - 70

80%	$M_2 = -5990$	$K_1 = K_1 + 2.60 K_2$	27350 cal./mol
72	- 6544	3.05 K_2	29900
64	- 6990	3.46 K_2	31900

Xylose $\log K_2$ と $\frac{1}{T}$ graph (22図)

80%	$M_2 = -5500$	25100 cal/mol	363	(0 - 30)
76	- 5800	26450	404 (335)	(0 - 30) (30 - 60)
72	- 5910	27000	347	30 - 60
64	- 6250	28500	387	"
60	- 6340	28900	397	"

第二部 繊維素の加水分解反応速度

() 繊維素の加水分解速度

木材の酸糖化に於て最も加水分解し難いのは所謂 resistant cellulose と言われる部分である。此処では resistant cellulose を Saeman と同様の方法で作って使用した。即ち稀酸糖化によって hemicellulose 等糖化し易い部分を除去したものの加水分解速度恒数を各硫酸温度各温度下で測定した。但し木材は種類も多く性質来歴のわかった糖化の対称となるものが

入手し難いので、繊維素（濾紙）を稀酸糖化した残渣を使用した。此の様な Sample は木材の resistant portion of cellulose に比し反応速度恒数 K_1 が約1/2位である。此の事は Saeman の実験に於ても、著者の多くの実験に於ても認められた。

(A) 稀酸糖化

此処に言う稀酸糖化とは溶解現象を伴わない範囲の濃度を言うもので 62% 硫酸濃度以下を意味する。

A - 1 実験方法

試料の調製法：2% H_2SO_4 10倍量を定量濾紙をすりつぶしたものに加え 150 30mins加熱した後よく水洗後 dil. NaOH で中和し更によく水洗し蒸溜水で洗った後乾燥して pot mill でつぶし100 mesh を通るものとした。使用時の水分は 5.5% であった。

硫酸使用量：試料（乾物）に対し 10 倍容量の各濃度酸を使用した。

還元糖定量法：残繊維素を遠心器で分離しよく水洗し分離を反復し残渣に濃厚硫酸を加え其の結果丁度 72% H_2SO_4 を乾燥残渣に対して 5 倍容量加えた事になる様にし攪拌しながら 30 に 45mins. 保った後 8% 硫酸濃度に稀釈し Koch 中で 100 に 3hrs. 保ち後中和し一定量に fill up し改良 Somogyi 法で定量した。又 initial potential reducing sugarの定量は Saeman (12) の方法に依った。

A - 2 実験結果

別図 (27) (28) の様に高温稀硫酸加水分解の場合と同様に縦軸対数目盛に残繊維素量を横軸普通目盛に対応時間を plot すると各々直線になる。これは此の反応が一次反応である事を示して居り其の繊維素加水分解速度恒数 K_1 は糖分解反応の場合と同様次式で与えられる。

$$K_1 = - \frac{1}{t} \log_{10} \left(J - \frac{X_1}{a} \right) + 2.3026$$

但し $a = 100 =$ initial potential reducing sugar

$K_1 =$ celluloseの加水分解反応速度恒数 / (分)

$a - X_1 =$ residual potential reducing sugar

$t =$ 測定を行うときまでの時間 (分)

年減期 (分) は同様に次式で与えられる。

$$X_h = - \frac{2.3026 \times \log 0.5}{k_1} = \frac{0.703433}{k_1} \text{ mins}$$

(12) J. F. Saeman : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 35 (1945) .

繊維素の加水分解速度恒数（稀硫酸糖化）は別表（40）の通りである。

A - 3 繊維素の加水分解速度と硫酸濃度との関係

80 以上 16% 以下の硫酸濃度では $\log K_1$ と $\log C$ とは直線関係が成立し別図（52）の通りになる。16% 以上 62% までは H_o と $\log K_1$ とが直線関係になる。別図（54）参照、8% 以上 62% までの範囲に於ても H_o と $\log K_1$ は直線関係が成立する。80 以上の場合（16%以下の硫酸濃度）の直線の slope を M_1 とすれば

$$M_1 = \frac{d \log K_1}{d \log C} = \frac{\log K_1 - \log K_1}{\log C - \log C}$$

なる式より M_1 を算出出来る。

又 8%以上の硫酸濃度の場合 M_1 は

$$M_1 = \frac{d \log K_1}{d |H_o|} = \frac{\log K_1 - \log K_1}{|H_o| - |H_o|}$$

で求められる。

温度		H_2SO_4 concn が 100% 増加するときの 反応速度増加率 %
150	1.10	214% (2 - 8% H_2SO_4 concn)
135	1.27	241 (4 - 16%)
120	1.48	279 (8 - 32%)
100	1.57	297 (16 - 32%)
温度	M_1	硫酸の H_o が絶対値で 1 丈増加する ときの反応速度の増加率 %
150	0.5225	233
135	0.534	242
120	0.553	257
100	0.641	337
90	0.650	347
80	0.679	377

A - 4 繊維素の加水分解速度と温度との関係

$\log K_1$ と $\frac{1}{T}$ (絶対温度の逆数) とは直線関係が成立するので此の反応も Arrhenius の法則に従うことがわかる。別図（57）,（58）参照。此等の各濃度線の slope M_1 は次式で算出される。

$$M_1 = \frac{d \log K_1}{d \frac{1}{T}} = \frac{\log K_1 - \log K_1}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T}}$$

又活性化エネルギー E_1 は次式で算出出来る。

$$E_1 = -4.576 M_1 \text{ cal./mol}$$

計算の結果は次表の通り

H ₂ SO ₄ concn . %	M ₁	E ₁ cal./mol
4	- 9030	41200
8	- 7780	35600
16	- 6720	30800
32	- 6450	29600
46	- 6430	29450
56	- 6400	29300
62	- 6128	28200

10 の上昇に対する反応速度の増加状況は糖の分解の時と同様にして

	60 - 90 の間では :	反応速度増加率
	62% H ₂ SO ₄	218 %
90 - 120	62	167
	56	179
	46	180
	32	181
	16	194
	8	248
	4	327
120 - 150	62	138
	56	148
	46	151
	32	151
	16	160
	8	202
	4	261

B 濃酸による加水分解

此処に言う濃酸加水分解とは一度繊維素を 68% H₂SO₄ に溶解した後 51 - 81% H₂SO₄ concn . の範囲に於て一定条件の下に加水分解を行わせたものの事である。

B - 1 実験方法： 試料の調製方法： -

すりつぶした濾紙に 1% H₂SO₄ 10 倍容量を加え 160 に 30 mins 加水分解した後水洗中和し水洗を反復し乾燥して更に pot mill で粉碎し 100 mesh を通るものを集めて試料とした。水分は 1.7% であった。

硫酸使用量： - 各濃度の硫酸を夫々試料の 50 容量倍使用した。

反応容器及び加熱方法： - ゴム栓を通して寒暖計を挿入した 200cc Erlenmeyer flask を所定温度に保った恒温水槽中に入れ定温に保った。繊維素を硫酸に溶解し所定硫酸濃度にした後可及的速かに処定の温度にする為め予め heater で加熱処定温度に到達後所定の温度に保った恒温水槽中に移した。此の時より経時的に Sampling をした。

Cellulose を硫酸に溶解させる方法： Cellulose の Sample は 100 mesh 以下の粉末であるが濃厚硫酸を直接加えても溶解に時間を要し反応速度の測定に困難を生ずるので予め溶解能力のない程度の濃厚硫酸 57 - 58% を充分 Sample に混合浸透せしめておき濃厚硫酸を添加して硫酸濃度を 68% となし 0 の水中に於て攪拌しつつ 30 分間に溶解する。次に更に濃厚硫酸を添加して丁度一定濃度の濃厚硫酸を繊維素の 50 容量倍添加した事になる様にするると同時に一定温度まで温め一定温度に各時間保ち Sampling した。液の全量は 150 cc - 200cc であった。

分析方法： - 経時的に Sampling をして硫酸濃度 10% 程度になる様に稀釈中和 fill up 後 Willstatter - Schudel 法 (13) で - CHO を定量し一方稀釈後遠心器で残渣を去り 100 の Koch 中で 2 - 3 hrs 加水分解を行い中和 fill up して改良 Somogyi 法で還元糖を定量した。

B - 2 実験結果

Schudel 法による測定値は両軸普通目盛の graph で Somogyi 法による測定値が initial potential reducing sugar の値と等しくなる所謂完全分解を示す時間まで殆ど直線となった。Somogyi 法による測定値は全部類似曲線を与えた。別図(29), (30), (31), (32), (33), (34), (35), (36), (37), (38), (39). graph の縦軸には 1 - を横軸には時間(分)を取った。1 - は初めの Sample の量を 1 とした場合重合度が未だ大凡 11 以上の状態に残っているものの量を表すもので、換言すれば簡単な稀釈分解で糖化出来ないものの量を表している。又 Schudel 法の測定値より貸出した D . P . (平均重合度) を両軸普通目盛の graph の縦軸に、対応時間を横軸に取って平均重合度の減少を plot した。之れより算出した $-\log \frac{d-1}{d}$ ($-\ln \frac{d-1}{d}$) を取るべきであるが之れを 2.3026 で割って簡単のため $-\log \frac{d-1}{d}$ を取った、d は av . D . P . である) を両軸普通目盛 graph の縦軸に、対応時間を横軸に plot すれば直線が得られ此の slope は平均重合度の減少速度恒数を表す、又縦軸との intersection は d₀ (即ち initial

(13) R. Willstatter and G. Schudel : Ber . 51 , 780 (1918) .

M . L . Cadwell . et al : Ind . Eng . Chem . Anal . Ed . 8 , 181 (1936) .

av. D.P.) を算出出来る $-\log \frac{d_0 - 1}{d_0}$ を表している。別図(42), (43), (44), (45), (46)

(47), (48)を参照。平均重合度の減少は大凡一次反応である。

前出別図(29) - (39)の graph の説明： - Cellulose 分子が濃厚な硫酸中で開裂して行く場合には Kuhn(14)の出した理論がよく実験に一致する事を Freudenberg(15)等が 51% 硫酸中での実験により証明した。其の後吾国では櫻田(16)等の研究があり纖維素分子が開裂する初期の動力学的研究は進んでいる。櫻田等によれば N 個の 結合を有する N+1 個の Glucose よりなる Cellulose 分子が m 個あると考え之れが 1 に対して 丈切断した場合に生ずる n 個以下の Glucose の 結合 (n=1 も含む) より成る全ての分子を構成する Glucose Molecule の総和量を初の全ての Cellulose Molecule を構成する全ての Glucose Molecule の総和量に対する収量で表せば

$$\sum_{n=1}^n C_n = \sum_{n=1}^n \varphi_n + \sum_{n=1}^n \varphi'_n$$

$$\text{但し } \varphi_n = \frac{nZ_n}{m(N+1)} = \frac{N-n+2}{N+1} n\alpha_2(1-\alpha)^{n-1}$$

$$\varphi'_n = \frac{nZ'_n}{m(N+1)} = \frac{2n}{N+1} \alpha(1-\alpha)^{n-1}$$

$$Z_n = m(N-n+2)\alpha^2(1-\alpha)^{n-1}$$

$$Z'_n = 2m\alpha(1-\alpha)^{n-1}$$

(注) Z_n は生じた n 個の Glucose の 結合よりなる分子切片の両端が Cellulose chain より切れた場合の n 個の Glucose の 結合よりなる分子切片の出来る総数を表し、 Z'_n は同上のもの一端丈が Cellulose chain から切れて n 個の Chain molecule の生ずる総数を表す。

而て φ_n 、 φ'_n は夫々其の収量を表す。

$$\therefore \sum_{n=1}^n C_n = \frac{1}{N+1} \left\{ N+1 - \left\{ N+1 + \alpha n(N-n) \right\} (1-\alpha)^n \right\}$$

$$= 1 - \left\{ 1 + \frac{1}{N+1} (N-n) n \right\} (1-\alpha)^n$$

此の式は櫻田等により算出されたものである。

然るに糖化を考へる場合には

$$N - n \quad N + 1, \quad N \quad n \quad 1 \text{ であるから}$$

(14) W. Kuhn : Ber . 83 (1) , 1503 (1930) .

(15) K. Freudenberg et al : Ber . 63 (1) , 1510 (1930) ; 68 (2) , 2070 (1935) .

(16) 櫻田、岡村等 : 工化 45 , No.536 , 1101 (1942) .

$$\sum_{n=1}^n C_n = 1 - (1 + n\alpha) (1 - \alpha)^n$$

となる。

又は $\frac{N-n+2}{N+1} \div 1 - \frac{2n}{N+1} \div 0$ と見る事が出来るので

$$\sum_{n=1}^n C_n = \alpha_2 \sum_{n=1}^n n(1-\alpha)^{n-1} = 1 - (1 + n\alpha) (1 - \alpha)^n$$

となる。然るに濃厚硫酸に溶解した後反応を行わせて後稀釈加水分解する糖化法に於ては稀釈後可溶性となり得る n の限界は稀釈硫酸濃度 10~20% では n=10 位と推定され(計算値と実測地値と合う) 100 で 2~3hrs. (糖の分解を一応無視し得る条件)の加水分解で Glucose にまで完全加水分解が可能と言える。又稀釈後不溶の部分でも一部は加水分解をうけるが不溶部の量は稀釈後の放置時間と関係があり、此处では一般に n=10 以下が比較的簡単に加水分解されて Glucose になり得ると考へるのが都合がよく且つ事実と合う。故に濃厚硫酸中に於て Cellulose が n=10 以下にまで開裂して生じた全ての収量を加水分解後全て Glucose となし得ると考へて差支ない。今其の収量を Xa とすれば

$$X_a = 1 - (1 - \alpha)^{10} (1 + 10\alpha)$$

で表す事が出来る。又濃厚硫酸中に於て重合を考えなければ Cellulose より生ずる全ての分子数(-CHO を Willstatter-Schudel 法で測定した値)の元の Cellulose を構成した全ての Glucose 分子数に対する比即ち換言すれば開裂した割合が約 0.45~0.5 になるまでは実験により此の反応が零次反応と言える。即ち両軸普通目盛の graph 上で経時的測定値たる reducing cellulose degradates/potential reducing sugar 即ち $\frac{dX_2}{dt}$ の値が皆直線上に乗る。故に此の範囲内に於ては次式が成立する。

$$\frac{dX_2}{dt} = K_1 t$$

但し K₁ は反応速度恒数 / 分 t は時間 (分)

次に濃厚硫酸中に於て Cellulose の重合度が減少する場合 Freudenberg 等の研究によっても明かな様に重合度が小さくなる程加水分解反応速度が増大するので生じた糖が更に分解して去る速度を考慮に入れ最大糖収量を加水分解後に得られる最適時間と其の収量を算出して見れば次の通りである。

Glucose の分解反応は前出の様に一次反応であり Cellulose は Glucose を通って糖以外の分解物になり得ると考へられるので糖の分解する速度恒数を K₂ とすれば

$$\frac{dX_2}{dt} = K_2 (X_1 - X_2)$$

此処に X_2 は Glucose の分解した量を表し、 X_1 は Glucose の生じた量を表す、又 X_1 は次の様にして書き替えられる。 $n = 1$ であるから

$$\begin{aligned} Cn &= n + n = n^2 (1 -)^{n-1} + \frac{2n}{N+1} (1 -)^{n-1} \\ &= n^2 + \frac{2}{N+1} \quad \text{しかるに} \quad \frac{2}{N+1} = 0 \\ &= n^2 \\ X_1 &= n^2 = K_1^2 t^2 \\ \frac{dX_2}{dt} &= K_2 (K_1^2 t^2 - X_2) \end{aligned}$$

となる。

今 $X_2 = y$ $t = X$ $1 = f_1(X)$ $K_2 = f(X)$ と書き替えれば

$$f_1(X) \frac{dy}{dX} + f(X)y + (X) = 0$$

なる一次微分方程式と同形であるので

$$y = e^{-\int \frac{f(X)}{f_1(X)} dx} \left\{ -\int \left(\frac{\phi(X)}{f_1(X)} e^{\int \frac{f(X)}{f_1(X)} dx} \right) dx + C \right\}$$

なる解に当てはめれば

$$X_2 = e^{-\int K_2 dt} \left\{ -\int (-K_1^2 K_2 t^2 e^{\int K_2 dt}) dt + C \right\}$$

此の式を解けば

$$X_2 = K_1^2 t^2 - 2 \frac{K_1^2}{K_2} t + 2 \frac{K_1^2}{K_2^2} + C e^{-K_2 t}$$

然るに $t = 0$ に於て $X_2 = 0$ であるから

$$C = -2 \frac{K_1^2}{K_2^2}$$

$$X_2 = K_1^2 t^2 - 2 \frac{K_1^2}{K_2} t + 2 \frac{K_1^2}{K_2^2} - 2 \frac{K_1^2}{K_2^2} e^{-K_2 t}$$

今 $t = \frac{\quad}{K_1}$ を入れれば

$$X_2 = \quad^2 - 2 \frac{K_1}{K_2} + 2 \frac{K_1^2}{K_2^2} \left(1 - e^{-\frac{K_2}{K_1}} \right)$$

Cellulose の糖化を考へる場合は加水分解して生じ得る糖量 X_a より X_2 を減ずれば実在糖量に当るものが得られる。但し此の場合稀釈加水分解時に於ける糖の分解は考へていない。

$$Z = X_a - X_2 = 1 - (1 - \alpha)^{10}(1 + 10\alpha) - \alpha^2 + 2 \frac{K_1}{K_2} \alpha - 2 \frac{K_1^2}{K_2^2} + 2 \frac{K_1^2}{K_2^2} e^{-\frac{K_2}{K_1} \alpha}$$

此処で Z の max . を求めれば最適条件 (最高収量) を得る。

$$\frac{dZ}{d\alpha} = -10(1 - \alpha)^{10} + (1 + 10\alpha) 10(1 - \alpha)^9 - 2\alpha + 2 \frac{K_1}{K_2} - 2 \frac{K_1}{K_2} e^{-\frac{K_2}{K_1} \alpha} = 0$$

之れを解けば

$$55\alpha(1 - \alpha)^9 - \alpha = \frac{K_1}{K_2} (e^{-\frac{K_2}{K_1} \alpha} - 1)$$

今 $\frac{K_2}{K_1} = K$ とおく $K \ll 1$ であるから

$$55\alpha(1 - \alpha)^9 - \alpha = \frac{1}{K} (e^{-K\alpha} - 1)$$

然るに
$$e^{-K\alpha} = 1 - K\alpha + \frac{K^2\alpha^2}{2} - \frac{K^3\alpha^3}{6} + \dots \doteq 1 - K\alpha + \frac{K^2\alpha^2}{2}$$

error 0.1%

故に
$$55\alpha(1 - \alpha)^9 - \alpha = \frac{1}{K} (1 - K\alpha + \frac{K^2\alpha^2}{2} - 1)$$

$$55\alpha(1 - \alpha)^9 - \frac{K}{2} \alpha^2 = 0$$

今 $\beta = 1 - \alpha$ とおく

$$55(1 - \beta)^9 \beta^9 - \frac{K}{2} (1 - \beta)^2 = 0$$

$$55\beta^{10} - 55\beta^9 + \frac{K}{2} \beta^2 - K\beta + \frac{K}{2} = 0$$

然るに $K = \frac{K_2}{K_1}$ であるから

$$55\beta^{10} - 55\beta^9 + \frac{K_2}{2K_1} \beta^2 - \frac{K_2}{K_1} \beta + \frac{K_2}{2K_1} = 0$$

此の 10 次代数方程式の解を求めるには $\frac{K_2}{2K_1}$ なる を含まない項が大凡 $\frac{1}{200}$ より小さ

いので先ず $\beta = 0$ とおき Newton の方法によって近似補正を行えば

$$f(\beta) = 0$$

なる式に於て $\beta = \beta_0$ なる近似値を取ると眞の倍は

$$f(\beta_0 + h) = f(\beta_0) + h f'(\beta_0) \doteq 0$$

$$\therefore h = -\frac{f(\beta_0)}{f'(\beta_0)}$$

故に
$$\beta_1 = \beta_0 + h = \beta_0 - \frac{f(\beta_0)}{f'(\beta_0)} = -\frac{\frac{K_2}{2K_1}}{-\frac{K_2}{K_1}} = \frac{1}{2}$$

$$\therefore \alpha = 1 - \beta = \frac{1}{2}$$

即ち $= \frac{1}{2}$ で Z は max. となる。更に近似値を求むるには此の方法を反復すればよい。

$$\beta_2 = \beta_1 + h' = \beta_1 - \frac{f(\beta_1)}{f'(\beta_1)} = \frac{1}{2} + \frac{55K_1 - 128K_2}{880K_1 + 512K_2}$$

然るに例えば 51% H₂SO₄ 45 に於ける K₁ = 0.0025
K₂ = 0.000006

なる故

$${}_2 = \frac{11}{20}$$

$$= \frac{9}{20}$$

即ち $= \frac{9}{20}$ のとき Z は max になる。此の時の Z max は

$$Z_{\max} = 1 - 0.000113 = 0.999887$$

$= \frac{10}{20}$ のときは

$$Z_{\max} = 1 - 0.0057 = 0.9943$$

となるので此の場合は initial potential reducing sugar の量と殆ど一致する、換言すれば糖の分解は考慮する必要がない。此の事は纖維素の定量が各種濃度の濃厚硫酸中で各種の温度下で行われ夫々通常な時間さえ保てば殆ど定量的に行い得る事を証明するものである。

又其の時間は次式で算出される。

$$T_{wh} = \frac{0.45}{K_1}$$

(注) $= 0.45$ は元存在した結合が 55% 残存する事を意味するもので重合を伴う様な場合は Willstatter - Schudel 法による測定値からの計算値とは一致しない。

又残纖維素が半分残る状態即ち半減期は

$$X_a = 0.5 = 1 - (1 + 10^{-11})(1 - 10^{-11})^{10}$$

であるから上記と同様に $= 1 - 10^{-11} = K_1 t$ であるから

$$f(10^{-11}) = 10^{-11} - 11 \cdot 10^{-10} + 0.5 = 0$$

実験に依り 10^{-11} は大凡 0.1~0.2 であるから $= 0.9$ とおき Newton の方法で近似補正を行えば

$${}_2 = {}_1 + h = 0.9 - 0.044 = 0.856$$

$$=0.144$$

即ち半減期 (分) half life mins. は

$$t_{1/2} = \frac{0.144}{K_1}$$

より求められる。又 K_1 は逆に実験より次の様にして求められる。

$$K_1 = \frac{1}{T_{wh}} \cdot \frac{9}{20}$$

T_{wh} は実験の場合曲線を延長して大凡横軸に接する点より求めた。

以上は重合を伴わない場合で Willstatter - Schudel 法に依って を求めた時であるが重合を伴う場合は別図 (30), (32), (33), (34), (35), (36), (37), (38), (39), の様であって重合の起る状況は別図 (55)の通りで 40 以下では 58~81% H_2SO_4 範囲内では酸濃度が 10% 増加すれば重合反応の速度は 935~1000% 増加する、又温度 10 の上昇に対しては 341~504% 増加すると言える。

前出 (42)~(48) の Graph の説明: - Wolfrom(17)等によれば Methylated Cellulose の重合度の減少反応を初めの Satage に於て一次反応と考え次の式が実験と一致すると報告している。

$$\frac{d-1}{d} = \frac{d_0-1}{d_0} e^{-Kt}$$

但し d は平均重合度 (av. degree of polymerization), d_0 は初の平均重合度 t は時間 (分) K は一次反応速度恒数 / 分である。故に縦軸に $-\ln \frac{d-1}{d}$ 又は $-\log \frac{d-1}{d}$ を横軸に時間を取

れば直線関係が成立し此の直線と縦軸との intersection は $-\ln \frac{d_0-1}{d_0}$ 又は $-\log \frac{d_0-1}{d_0}$

となり之れより d_0 即ち最初の平均重合度を算出出来る。

濃厚硫酸中に於ける Cellulose の場合も別図 (42), (43), (44), (45), (46), (47), (48), の様に各々直線となる。Initial D.P. は算出出来るけれども此の様な方法では $t=0$ の取り方及び初めのうちに多くの Sampling をする事及び短時間に分析する事が可成りむずかしいので正確な av. D.P. (initial) を求めにくい算出値は 200~300 位が比較的多い。

B - 3 濃厚硫酸中に於ける纖維素の切断速度恒数 K_1 生成糖の重合速度恒数 K_p 及び纖維素の平均重合度減少速度恒数 K は別表 (40), (41), の通りである。

B - 4 濃厚硫酸中に於ける錐纖維素の切断速度、生成糖の重合速度及び纖維素の平均重合度減少速度と硫酸濃度との関係

切断速度恒数と硫酸濃度との関係は別図 (54)の通り酸度函数 H_0 と $\log K_1$ とが直線関係

(17) M. L. Wolfrom et al: J. Am. Chem. Soc. 61, 1072 (1939).

にあるので其の Slope M1 は次式で求められる

$$M_1 = \frac{d \log K_1}{d |Ho|} = \frac{\log K_1 - \log K_1}{|Ho| - |Ho|}$$

其結果は

Temp .	M ₁	K ₁ =
45	0.758	5.676 K ₁
40	0.903	7.95 K ₁
30	0.966	9.25 K ₁
20	0.968	9.29 K ₁
15.5	1.115	13.04 K ₁
0	1.233	17.11 K ₁

換言すれば濃厚な硫酸中に於て繊維素が切断し稀酸加水分解 (100 , 2 ~ 3hrs .) で完全糖化出来る様になるまでに要する時間が 0 ~ 45 に於て硫酸の濃度が Ho scale で絶対値 1 丈増加すれば夫々 $\frac{1}{5.67}$, $\frac{1}{7.95}$, $\frac{1}{7.95}$ の様に短縮される。但し別図 (54) で明

かな様に 45 ~ 0 で 65% H₂SO₄ 以上の濃度範囲を意味する。

生成した糖の重合速度は別表 (41) Kp によって明かであり、硫酸濃度との関係は別図 (55) の通りで温度によって異なるが例へば 15.5 では硫酸濃度が 10% 増せば反応速度は 935% 増加する。此の場合 M₁ = 24.5 である。

又濃厚硫酸中に於ける繊維素の平均重合度の減少速度と硫酸濃度との関係は速度恒数は別表 (41) の通りで濃度との関係は別図 (56) の様であり log C と log K とは直線関係にある。K₁ と K を比較して明かなさ通り重合の少いか殆ど無い場合には値は殆ど同じであるが、重合の多く起る条件下では K₁ の方が大分大きい。

之等の直線の Slope M は

Temp .	M
45	7.75
30	9.67
15.5	13.4

換言すれば 45 では酸濃度が 10% 増せば反応速度は 109% 増し 30 では 151%、15.5 では 259% 増すと言える。此の平均重合度の減少速度は糖化を考える場合は直接関係はないが初の平均重合度及び初期の反応の様子を知るのに便利である。又重合を知る上にも一つの参考となる。

B - 5 濃厚硫酸中に於ける纖維素の切断速度等と温度との関係

別図 (57), (58), (59)の通り何れの場合にも Arrhenius の法則が成立する。即ち $\log K_1$ と $\frac{1}{T}$, $\log K_p$ と $\frac{1}{T}$, $\log K$ と $\frac{1}{T}$ は夫々直線関係が成立する。今 $\log K_1$ と $\frac{1}{T}$ との

間の直線の Slope を M_1 とすれば

$$M_1 = \frac{d \log K_1}{d \frac{1}{T}} = \frac{\log K_1 - \log}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T}}$$

で求められる。又活性化 energy E_1 は次式で求められる。

$$E_1 = -4.576 M_1 \text{ cal./mol}$$

K_1 の場合は次表の様であった。

H ₂ SO ₄ concn%	M ₁	E ₁ cal./mol
51	- 6579	30800
62	- 6062	27700
68	- 5700	26100
72	- 5045	23200
75	- 4816	22000
80	- 4542	20800

0 ~ 120 の間に於ける各 30 間隔に於て温度 10 の上昇に対する反応速度の増加は前出糖の時と同様……………

0 ~ 30	H ₂ SO ₄ concn . %	K ₁	H ₂ SO ₄ concn%	K ₁
	80	3.55 K ₁	68	4.89 K ₁
	75	3.82 K ₁	62	5.41 K ₁
	72	4.07 K ₁	51	6.25 K ₁
30 ~ 60	80	2.85 K ₁	68	3.72 K ₁
	75	3.03 K ₁	62	4.04 K ₁
	72	3.20 K ₁	51	4.55 K ₁
60 ~ 90	80	2.36 K ₁	68	2.93 K ₁
	75	2.48 K ₁	62	3.14 K ₁
	72	2.59 K ₁	51	3.47 K ₁
90 ~ 120	68	2.5 K ₁		
	62	2.64 K ₁		
	51	2.97 K ₁		

即ち換言すれば濃厚硫酸中に於て纖維素が切断し稀釈加水分解で完全糖化可能となるまでに要する時間は温度 10 の上昇によって夫々 $\frac{1}{3.55}$, $\frac{1}{3.82}$, $\frac{1}{4.07}$, …………… $\frac{1}{2.97}$

に短縮される。

又平均重合度の減少速度は別図 (68) の通りで温度 10 の上昇に対し 51% H₂SO₄ の場合で反応速度は 481% 増加する、此の直線の Slope M = - 6950 となる、64% , 72% の場合も之れに平行に近いので類似している。

又生成した糖の重合速度と温度の関係は別図 (59) の通りで直線の Slope Mp は

H ₂ SO ₄ concn . %	Mp
64	- 6850
72	- 5650

で換言すれば温度が 10 上昇する場合反応速度は 64% H₂SO₄ では 465% , 72% では 314%増加すると言える (15 附近)。

第三部 纖維素及び木材の糖化

A 稀酸糖化

此の場合は纖維素の加水分解も生じた糖の分解も共に一次反応であるから Luers , Saeman 等の行ったと同様の方法で最大糖収量及びそれを得べき時間を算出出来る。即ち

$$t_{\max} = \frac{\ln K_1 - \ln K_2}{K_1 - K_2} = \frac{\ln \frac{K_1}{K_2}}{K_1 - K_2} = \frac{\log \frac{K_1}{K_2}}{K_1 - K_2} \times 2.3026$$

$$C_B \max = a \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{\frac{K_2}{K_2 - K_1}} = 100 \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{\frac{K_2}{K_2 - K_1}} \quad (\%)$$

但し t max 及び C_B max は夫々最大糖収量を得べき時間 (分) 及び最大糖収量を表し a は最初の potential reducing sugar の量を表す、上式より算出した t max 及び C_B max は下表の通りである。

又任意の時間に於ける糖収量の計算は次式で出来る。

$$C_B = a \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t})$$

$$= 100 \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}) \quad (\%)$$

之れにより各温度各濃度下に於ける糖収量の経時的消長は下表の通りである。

Temp	H ₂ SO ₄ concn %	t max mins	C _B max % /	Total potential reducing sugar
------	--	------------	------------------------	--------------------------------

100	51	194	23.7
	46	360	20.6
	32	1246	17.5
	16	4530	24.8
	8	14800	12.4
	4	27000	16.8
120	46	40	24.6
	32	137	18.5
	16	585	20.0
	8	1460	15.0
	4	3460	13.8
	32	29	18.4
135	16	128.5	21.5
	8	331	17.4
	4	679	18.4
	2	1585	16.2
	16	31.5	20.9
	8	64	21.5
150	4	145	20.8
	2	298	21.1
	1	688	18.9

(注)	100	51%	$K_1 = 0.0034$	4%	$K_1 = 0.000018$
			$K_2 = 0.00743$		
		46%	$K_1 = 0.00162$		
			$K_2 = 0.0044$		
	120	46%	$K_1 = 0.017$		
			$K_2 = 0.035$		
	135	32%	$K_1 = 0.018$		
			$K_1 = 0.058$		
		16%	$K_1 = 0.00473$		
			$K_2 = 0.012$		

	2%	$K_1 = 0.0003$	
		$K_2 = 0.00115$	
150	16%	$K_1 = 0.0185$	1% $K_2 = 0.00242$
		$K_2 = 0.05$	$K_1 = 0.000787$

木材、Hemicellulose, Acid cellulose, に就ては英文附表 *9 *10 を参照

次に100~150, 1~51% H_2SO_4 に於ける実験式を求めれば Saeman の方法によって次の様になる。

$$K = H \cdot C^M \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

但し $M = \frac{d \log K}{d \log C}$ C は硫酸濃度 H は恒数
K は一次反応速度恒数/分

$$\therefore \log K = \log H + M \log C - \frac{E}{2.3026 RT}$$

$$\log H = \log K - M \log C + \frac{E}{2.3026 RT} \bullet$$

K_1 を求めようとする場合であるから次の条件を入れると

150°C	$M_1 = 1.10$	$C = 4$	$E_1 = 41200 \text{ cal./mol}$	$K_1 = 0.00403$
135	1.27	8	35600	0.00152
120	1.48	16	30800	0.000825
100	1.57	32	29600	0.000406

\therefore 150°C	では	$H = 1.39 \times 10^{18}$
135		1.13×10^{15}
120		1.72×10^{12}
100		1.05×10^{11}

又 K_2 を求める場合 100 ~ 150 の間に於ける M_2 の平均値を使用すると

$$M_2 = 1.057 \quad C = 8 \quad E_2 = 32050 \quad K_2 = 0.00121$$

$$H = 4.83 \times 10^{15}$$

故に次の実験式を得る。

150 近辺に於ける K_1 の値

$$K_1 = 1.39 \times 10^{18} \cdot C^{1.1} \cdot e^{-\frac{41200}{2.3026RT}}$$

135 近辺の K_1

$$K_1 = 1.13 \times 10^{15} \cdot C^{1.27} \cdot e^{-\frac{35600}{2.3026 RT}}$$

120 近辺に於ける K_1

$$K_1 = 1.72 \times 10^{12} \cdot C^{1.48} \cdot e^{-\frac{30800}{2.3026 RT}}$$

100 近辺に於ける K_1

$$K_1 = 1.05 \times 10^{11} \cdot C^{1.57} \cdot e^{-\frac{29600}{2.3026 RT}}$$

K_2 の場合 (100 ~ 150 に於ける)

$$K_2 = 4.83 \times 10^{15} \cdot C^{1.057} \cdot e^{-\frac{32030}{2.3026 RT}}$$

以上の実験式より 100 ~ 150 の間に於ける任意の条件下で K_1 及び K_2 の値を算出する事が出来る。

又 K_1 等の値は $\log K_1$ 及び $\frac{1}{T}$, $\log K_1$ 及び $\log C$ の graph より求める事も出来る。

尚以上に於ける K_1 の値は Cellulose を稀酸で前処理後よく脱酸し、水洗乾燥して後生ずる堅い塊を pot mill でたたき 100 mesh 以下に粉碎した Sample に就て測定した値であつて、木材中の稀酸で糖化し難い所謂 Resistant Cellulose とは異っている。Saeman の実験に於ても Cellulose Sample の K_1 は木材の Resistant Cellulose の K_1 に比し値が $1/2$ 位である。

之れは此の Sample (木材) は Cellulose の Sample に比し Cellulose の含量が約 $1/2$ で酸液との直接接触面 (反応に当る面) が2倍位大きい為めと考えられる。

B 濃酸糖化

B - 1 Cellulose の糖化

稀硫酸低温で糖化し難い纖維素が濃厚硫酸中に於て切断して行き稀釈分解によって完全に加水分解可能となるまでの所要時間は前出の通り硫酸濃度温度等によって異なるが稀釈分解後に於ける最高糖収量は initial potential reducing sugar と同一と見放し得る。此の事は既に述べた。

故に濃厚硫酸糖化法を考える場合には此の糖化法による工場操作に好都合な時間温度等を決定すればそれに応じて硫酸温度を決定出来、又別の組合せに於ても他の残りの Factor を決定出来るのであつて別図(60)は一定量の Cellulose の加水分解してうまでの同一時間の点の軌跡である、此の相似形の曲線の間には \log 目盛による間隔を持った相似形の曲線

を考へれば其の中間の任意の時間曲線を作り得る。破線の方は同一量の Glucose が分解して了うまでの同一時間曲線である。而て此の同一時間曲線の(破線と実線の)交点が $K_1 = K_2$ の点であつて破線の方が上部に存在する部分即ち $K_1/K_2 > 1$ 部分が糖化に好都合な条件と言える。而て左の方即ち酸濃度の稀薄な部分に於ける $K_1/K_2 > 1$ の部分が所謂稀酸糖化法たる Scholler法、Madison Wood Sugar Process等の行われる範囲であり右側の65%以上の部分即ち実線の曲線に断層のある部分が濃厚硫酸糖化法の対称となるべき部分である。の場合に於ける纖維素の開裂速度は糖分解速度の1萬倍にも及ぶもので糖中最も破壊し此易い Xylose の場合に比しても尚 300~500 倍の早さであると言える。Xylose の一定量(同量)が破壊して了うまでの時間曲線は別図(61)の通りである。此の事は木材中の Hemicellulose の主要構成成分であり最も分解し易い Xylose に比し最も加水分解し難い Cellulose が非常に早く加水分解され稀釈分解によって完全加水分解可能になるまでの間には Xylose の分解も無視し得る濃度である事を思わせる。即ち無処理の木材を直接濃酸分解しても其の時に於ける全ての糖の損失は無視し得る濃度である事を示している。

以上は硫酸が Excess に存在する場合に就ての取扱いであるが、糖化法に於ては硫酸の消費を出来る丈小さくする必要があるので硫酸量が纖維素量に対して減少した場合の影響を明かにする為め次の実験を行った。

B - 1 - 1 濃厚硫酸に種々の量の Glucose を添加して Cellulose の切断速度の減少を測定した。

別図(62)の通りで Glucose を添加した場合は 15 mins 内外で反応が終る理であるが添加 Glucose が増加するにつれて時間が増大する。此の関係は $\log t$ と $\log C$ (但し t は時間分で C は添加 Glucose の 86.4% H_2SO_4 に対する使用量)とは大凡直線関係にあり其の直線の Slope M は1.94で添加する Glucose が100%増せば反応の終るまでの時間は 284%増大する。これは前出の様に濃厚硫酸中に於ては Glucose は重合を起し其の為め生じた水が硫酸を稀釈して反応速度を遅くするので実際の糖化に於てはこれ程時間は増大しない。

B - 1 - 2 Glucose 添加に比し Starch 添加の影響

別図(64)に於て明かな通り Starch の場合の方が反応速度が大きい、此の事は Glucose は重合によって水を放出し硫酸を稀釈して反応速度を遅らせる事を意味する。80%硫酸の場合添加量が 150% になれば Starch の場合の方が7倍大きくなる。

B - 1 - 3 Glucose unit と H_2SO_4 との結合による水の放出の有無

Ice - Calorimeter(18)を使用して3 の ice box 中に於て Glucose と濃厚硫酸との発熱量を

測定し硫酸釈熱上り発生した H₂O 量を算出したが此の値は Willstatter-Schude法による重合の面よりの算出発生 H₂O 量より多くなかったので此の場合には水の放出を考慮する必要なしと一応考へた。

B - 1 - 4 濃厚なる硫酸中に於ける Glucose の重合状況及び此の反応速度は別図(50)(51)の通りであったが、平衡に達するのに長時間を要するので此の測定値は正確を望む場合は再実験を要する。

B - 1 - 5 濃厚な硫酸中に多量の Cellulose Sample を溶解せしめた場合
使用硫酸量の¹/_{8.7}重量の Cellulose を使用した場合反応の終る時間は¹/_{8.7}重量を使用した場合に比し2倍である。¹/_{3.2}の場合は4.5倍になる。此の繊維素濃度以上は正確な実験は困難である。更に硫酸量が減少すれば乾燥糖化法となる。

B - 2 木材の濃酸糖化

Apitong(Philippine材), 杉(秋田), 姫小松(長野), の三種に就いて各々無処理のもの及び2% H₂SO₄ 10倍量を添加 150 に 30 mins 前処理後脱酸水洗乾燥したものを pot millでたつき 100 mesh を通るものとなし試料とした。試料の分析結果は次の通りであった。

		Moisture % on dry matter	Potential reducing sugar% on dry matter	Residual lignin substance % on dry matter
杉	無処理	16.1	60.0	39.4
	処 理	5.5	45.8	42.4
姫 小 松	無処理	15.54	60.0	40.0
	処 理	3.11	52.75	47.25
Apitong(絶乾)	無処理			
	処 理			

反応条件は浸漬酸を使用し 68% H₂SO₄ 中 0 で 30 mins で溶解を終り 64% H₂SO₄中で30 で反応を行わせた。此の際の使用硫酸量は含有 Cellulos(potential reducing sugar)量の50容量倍を使用した。

(65)図は Apitong の実験で×印線は同一条件下に於ける Cellulose Sample(前出)の実験値を参照の為め記入 印は処理試料の実験値を plot したものである。 印は無処理の試料である。

(66)図は杉(67)図は姫小松である。

図によって明かな様に Cellulose より糖化し易く且つ前処理したものよりしないものの方が糖化し易い。

又 Willstatter - Schudel 法による測定値が Cellulose Sample の場合に比して大きく出るのは Lignin が Iodine を消費する為で Cellulose の場合の Willstatter - Schudel 線と大凡平行になる。無処理の場合には Hemicellulose が存在するので平行にならない事は図によって明かである。又平均重合度は初期に大で早く小さくなってう。

以上により明かな様に木材の濃酸糖化は木材の種類こより殆ど影響をうけない事と Cellulose の場合よりむしろ糖化し易い事が明かにされた。又其の糖収量は initial potential reducing sugar の量と殆ど一致する事が判明した。故に前出 Diagram(60)、(61)を使用して条件を定めればよい事になる。

本研究は木材糖化審議会の計書の一環として昭和 24,25,26 年度に於て北海道庁林業指導所よりの委託費並に林業試験場昭和 25 年度委託費により行ったもので著者は種々大変御世話になった北海道庁小瀧林務部長、林業試験場安倍林産化学部長に謹んで謝意を表す。又研究に当り御指導をいただいた内田、坂口、朝井、右田の各教授に深謝し併せて実験を手伝っていただいた酒井、田淵、渡邊の諸氏に感謝の意を表す。

Research on the kinetics of Wood Saccharification at Lower Temperatures with Dilute and Strong Sulfuric Acid

by T. Kobayashi Agricultural Faculty,
Tokyo University of
Education

Luers(1) has made valuable contribution to the study of kinetics of cellulose dextrin hydrolysis in dilute sulfuric acid at high temp. Recently Saeman(2) and Harris(3) reported the kinetics of the saccharification of wood in dilute acid at high temperature thoroughly. And by these studies, the "Madison Wood Sugar Process" an improvement on "Scholler Process" (4) through successful operation of pilot plant(5), was reported. On the other hand, Hudson(6), Giordani - Leone(7), and Dunning - Lathrop(8) have reported the processes of the saccharification of cellulosic materials with dilute and strong sulfuric acid at lower temperatures, and successful results were reported through pilot plant operation. Although Freudenberg(9), Kuhn(10), and Sakurada(11) have made many contributions to the studies of kinetics of cellulose hydrolysis in strong sulfuric acid, there is little information in the literature on the kinetics of the saccharification of resistant cellulose and cellulosic materials in strong and dilute sulfuric acid at lower temperatures, - that is degradation of cellulose molecule using acid concentrations ranging from 51% to 81% and temperature below 45 °C; and hydrolysis using acid concentrations ranging from 1% to 62% and temperature below 150 °C. This paper will describe the outline of recent research on the kinetics of the saccharification of cellulose and wood in dilute and strong sulfuric acid at lower temperatures. This work is a part of programs authorized by the "Wood Saccharification Discussion Committee" to develop a practical method for conversion of wood into sugar and subsequent aerobic fermentation of the sugar to Food or Fodder Yeast.

-
- (1) H. Luers: *Angew. Chem.* 43, 455(1930); 45, 369(1932)
 - (2) J. F. Saeman: *Ind. Eng. Chem.* 37, 43(1945)
 - (3) E. E. Harris: *J. Physical Colloid Chem.* 53, 344(1949); 51, 1430(1947)
 - (4) H. Scholler: *Chem. Ztg.* 60, 293(1936)
 - (5) E. E. Harris et al: *Ind. Eng. Chem.* 38, 890(1946)
 - (6) C. S. Hudson: *Ind. Eng. Chem.* 10, 925(1918)
 - (7) M. Giordani et al: *Chimica e industria* 21, 265.(1939)
 - (8) J. W. Dunning et al: *Ind. Eng. Chem.* 37, 24(1945)
 - (9) K. Freudenberg et al: *Ber.* 63(1), 1510(1930); 68(2), 2070(1935)
 - (10) W. Kuhn: *Ber.* 63(1), 1503(1930).
 - (11) I. Sakurada et al: *J. Soc. Chem. Ind. Japan* 45, 1101(1942).

(1) Apparatus and Analyses

(A) Experiments carried out at higher temperatures than 100 .

The experiments on the hydrolysis of resistant portion of filter paper of wood and the decomposition of sugars in dilute and strong sulfuric acid ranging from 0.5% to 56% were carried out in sealed glass bombs heated in about 1000ml . of paraffin bath, temperature of which ranges from 100 to 150 precontrolled by an electric controller . Soft glass culture tubes (7 ~ 7.25mm × 89 ~ 115mm) were sealed in a blast lamp . And 1ml . of about 4% sugar solution which contains various concentrations of sulfuric acid ranging from 0.5 to 51% was sealed in . One - tenth gram of cellulose sample and 1ml . of sulfuric acid solution ranging from 1.0 to 56% were also sealed in . It would require about few minutes to reach desired temperature and also a few minutes to drop it down to room temperature in running water . sugar analyses were made by the improved method of Somogyi(12), using his new reagent with 20 minutes of boiling time . The unhydrolyzed carbohydrate was determined by subjecting the residue to a quantitative saccharification(13), followed by sugar determination .

(B) Experiments carried out at lower temperatures than 90 .

The experiments on the hydrolysis of resistant portion of filter paper or wood and the decomposition of sugar in dilute and strong sulfuric acid ranging from 16% to 81% were carried out in Erlenmeyer flask of 300 ml . or 500 ml . capacity which placed in the water bath electrically controlled . The temperature of the contents was kept constant at the temperature ranging from 0 to 90 . About 100 ~ 150ml . solution of sugar or cellulose sample after dissolving in strong sulfuric acid ranging from 51% to 81% were poured into flasks with thermometer inserted in each solution through gum stopper . In other cases, cellulose was suspended in strong sulfuric acid (ranging from 51% to 62%) without dissolution of cellulose and treated in the same way . Sugar determinations were made as above . But in the more strong sulfuric acid than 51% the sugar present or formed was polymerized in various degrees under various conditions and so after sampling, the mixture was diluted to about 10% sulfuric acid concentration and hydrolyzed for 30mins. (in the case of sugar decomposition) or 2 hrs. (in the case of cellulose hydrolysis) at 100 before the determination. On the other hand, after sampling, the mixture was merely diluted and neutralized without hydrolysis and analyzed by Willstatter - Schudel's method(14) to calculate the average degree of polymerization of cellulose degradates or sugar Present.

(12) M . Somogyi : J. Biol. Chem . 160, 61 (1945) .

(13) J. F. Saeman et al : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17, 35 (1945) .

J . W . Dunning et al : Anal . Chem . 21, 727 (1949) .

(14) R . Willstatter et al : Ber . 51, 780 (1918) .

M . L . Cadwell et al : Ind . Eng . Chem . , Anal . Ed . 8, 181 (1936) .

Method of dissolution of cellulose sample:

To dissolve the cellulose sample, ground cellulose powder was wetted well with the least quantities of 58% H_2SO_4 and cooled down to 0 and the calculated quantities of cooled and more concentrated sulfuric acid was poured into it to make the mixture 68% sulfuric acid solution and agitated until clear solution obtained. At 0, about 30 minutes were necessary and then the calculated quantities of various strong sulfuric acid were added and kept the mixture at various constant temperatures and constant sulfuric acid concentrations. At every time of sampling, analyses were made as above.

Samples used were prepared as follows: -

Filter paper was ground and pretreated with 10 times of 2% sulfuric acid solution at 150 for 30 mins. and residual cellulose washed with distilled water and neutralized with dilute alkali solution and washed with distilled water thoroughly and dried at 100 and horny white mass was obtained. This mass was ground in pot-mill and screened through 100 mesh sieve and resistant sample of cellulose was obtained. Sawdust of Sugi - AKITA (*Cryptomeria japonica*), Himekomatsu-Nagano (*Pinus parviflora*), and Apitong-PHILIPPINE was treated same as above.

Type of material	moisture % on dry matter	potential reducing sugar % on dry matter
Sugi (AKITA) raw	16.10	60.6
pretreated	5.10	45.8
Himekomatsu (NAGANO) raw	15.54	60.0
pretreated	3.11	52.75
Apitong (PHILIPPINE) raw, dried	—	—
pretreated dried	—	—
Filter paper (TOYO) pretreated	5.05	100

(2) Decomposition Rates of Sugars

To determine the relative rates or decomposition of various sugars which are contained in the form of polysaccharides in wood, 1 ml. and 100~150ml. of about 4% solution of next sugars (mentioned in the tables) were used.

The reaction of sugar decomposition tested is of the first order the range of 1% to 81% sulfuric acid and 0 to 150. For reaction constant K_2 , and half life periods, see Tables 3, 7, 11, and 76 below.

Decomposition of sugars as a function of acid concentration.

When the logarithms of the reaction rates in Tables, 3, 7, 11, and 76 are plotted as a

function of the logarithms of acid concentration, straight lines are obtained. *1(See P.37)

The table gives values for the slope, M2, of the lines in every figure and this corresponds to an increase of X % in the rate of decomposition with a 100% (in dilute acid case) or 10% (in strong acid case) increase in acid concentration . *28(p . 38)

Decomposition of sugars as a function of temperature .

When the logarithms of the reaction constants in Tables 3,7,11,and 76.are plotted against the reciprocals of the absolute temperature, straight lines are obtained as shown in Figures 20,21,22,23,24,26,72,and 75. ; therefore, this reaction follows the general law of Arrhenius relating the speed of a chemical - reaction to the temperature .

The slope of lines,M2,and the activation energy,E2,are Shown under *3 (P . 39) .

The rates of decomposition of sugars increasing with an increase of every 10 are shown under*4 (P . 39) .

(3) Hydrolysis of Stable Cellulose .

(A) Without pre - dissolving (temp. range 80 - 150) .

This reaction of hydrolysis is of the first order and for reaction constant, K1, see Table 40. The value of reaction constant, K1, Of wood sample(pretreated with dilute acid at 150 for 30mins.)is 2 times as large as cellulose sample .

(B) Hydrolysis of stable cellulose after dissolution of cellulose into the strong sulfuric acid .

Freudenberg(15)studied the kinetics of the degradation of cellulose molecule in the 51% sulfuric acid and showed that the Kuhn's(16)theory of cellulose depolymerization agreed with his experiments .

Sakurada(17)theoretically presented the next formula concerning the cellulose depolymerization

$$\sum_{n=1}^n C_n = \sum_{n=1}^n \varphi_n + \sum_{n=1}^n \varphi'_n$$

where, $\varphi_n = \frac{n Z_n}{m (N+1)} = \frac{N-n+2}{N+1} n \alpha^2 (1-\alpha)^{n-1}$

$$\varphi'_n = \frac{n Z'_n}{m (N+1)} = \frac{2n}{N+1} \alpha (1-\alpha)^{n-1}$$

and yet, $Z_n = m (N-n+2) \alpha^2 (1-\alpha)^{n-1}$

$$Z'_n = 2m \alpha (1-\alpha)^{n-1}$$

(15) K . Freudenberg et al : I . c .

(16) W . Kuhn : I . c .

(17) I . Sakurada et al : I . c .

where each notation means as follows :

- C_n the yield of the sum of glucose units contained in all molecules which have $(n - 1)$ - linkages for total sum of initial potential glucose molecules .
- N number of - linkages of glucose unit consisting the cellulose molecule.
- m number of cellulose molecules which initially existed .
- α ratio of cleavage (of the - linkage the initial total - linkage) .
- Z_n number of molecules having $(n - 1)$ - linkages produced in the case or cleave which occurred at both sides (ends) of the molecule which has $(n - 1)$ - linkages from cellulose chain molecule.
- Z'_n number of molecules having $(n - 1)$ - linkages produced in the case of the cleavage which occurred at one side (end) of the molecule which has $(n - 1)$ - linkages from cellulose chain molecule.
- n the yield of the sum of glucose units contained in Z_n for the total sum of initial potential glucose molecules.
- n the yield of the sum of glucose units contained in Z'_n for the total sum of initial potential glucose molecules .

Sakurada and co-workers derived the next formula and proved it to be acceptable in the early stage of cellulose degradation by their experiments.

$$\sum_{n=1}^n C_n = \frac{1}{N+1} \left[N+1 - \{N+1 + \alpha n(N-n)\} (1-\alpha)^n \right]$$

$$= 1 - \left\{ 1 + \frac{1}{N+1} (N-n) \alpha n \right\} (1-\alpha)^n$$

Hence, in the case of cellulose saccharification, the next assumption is tolerable on the depolymerization of cellulose in the strong sulfuric acid .

because,
$$N - n \doteq N + 1$$

$$N \gg n \geq 1$$

therefore,
$$\sum_{n=1}^n C_n = 1 - (1 + n\alpha) (1-\alpha)^n$$

In other words, the next assumption is tolerable.

$$\frac{N-n+2}{N+1} \doteq 1 \quad \text{and} \quad \frac{2n}{N+1} \doteq 0$$

therefore,
$$\sum_{n=1}^n C_n = \alpha^2 \sum_{n=1}^n n (1-\alpha)^{n-1} = 1 - (1 + n\alpha) (1-\alpha)^n$$

In the cellulose saccharification process such as the the degradation of cellulose in the

strong sulfuric acid followed by the hydrolysis occurring after diluting down to 10 to 20% sulfuric acid concentration; the critical value of n , which is soluble to 10 to 20% sulfuric acid solution, is assumed to be ca.10. After heating at 100 for 1 to 3 hrs. all carbohydrates of the contents are hydrolyzed to glucose perfectly with negligible sugar decomposition.

In the above formula, if n takes the value of 10, the next formula will be obtained,

$$X = 1 - (1 -)^{10} (1 + 10) ,$$

where X means soluble part which has been solved into 10 to 20 % sulfuric acid solution after degradation of cellulose in the strong sulfuric acid, which is perfectly hydrolyzable to glucose after heating at 100 for 1 to 3 hrs' hydrolysis with negligible loss of sugar.

On the other hand, until the ratio of cleavage, , indicates 0.45 the reaction of the depolymerization of cellulose in the strong sulfuric acid under the conditions without accompanying the polymerization of the produced sugar molecules, is proved to be zero order reaction through experiments as shown in Figures 32 and 33.

Under the conditions accompanying with the polymerization of the produced sugar molecules, when the ratios of the number of molecules produced to the number of initial potential glucose molecules are plotted against the time, straight lines are also obtained in the range of time until the reaction contents become perfectly soluble into 10 to 20% sulfuric acid solution. In this respect Figures 29 to 39 are available.

But when the reaction contents became perfectly soluble, this ratio did not indicate 0.45, and it is too complicated to derive the formula theoretically.

In the saccharification, the polymerization protects the produced sugars from decomposition, therefore, it is enough to study the decomposition of the produced sugars under the conditions without accompanying the polymerization.

where K_1 means zero order reaction constant and time in minutes.

According to Freudenberg, in the case of cellulose depolymerization, it is evident that the lower the degree of polymerization of β -linkages of glucose molecules, the larger will be the rate of cleavages of β -linkage of glucose molecules.

And to obtain the maximum yield of glucose from cellulose after dilution and hydrolysis the optimum time in the strong sulfuric acid must be computed.

As above described, the decomposition of glucose in the strong sulfuric acid is the first order reaction. And we must think that the cellulose is hydrolyzed to glucose and then a part of the glucose becomes the decomposed product in the strong sulfuric acid.

Hence, next equation is obtained

$$\frac{dX_2}{dt} = K_2 (X_1 - X_2) ,$$

where X_2 means the quantities of the decomposed glucose ; X_1 , the quantities of the produced glucose ; K_2 , the reaction constant of the glucose decomposition.

In glucose case, n is equal to one .

Therefore

$$C_n = \varphi n + \varphi' n = n\alpha^2 (1-\alpha)^{n-1} + \frac{2n}{N+1} \alpha (1-\alpha)^{n-1} = \alpha^2 + \frac{2}{N+1} \alpha,$$

and yet, we must assume

$$\frac{2}{N+1} \neq 0,$$

therefore $C_n = \alpha^2 = X_1$, when $n=1$,

$$\therefore X_1 = \alpha^2 = K_1^2 t^2 ,$$

therefore $\frac{dX_2}{dt} = K_2 (K_1^2 t^2 - X_2)$.

Integrating the equation

$$X_2 = e^{-\int K_2 dt} \left\{ -\int (-K_1^2 \cdot K_2 \cdot t^2 e^{\int K_2 dt}) dt + C \right\},$$

and simplifying the equation

$$X_2 = K_1^2 \cdot t^2 - 2 \frac{K_1^2}{K_2} t + 2 \frac{K_1^2}{K_2^2} + C \cdot e^{-K_2 t},$$

and yet, when t equals zero, X_2 equals zero.

$$\text{Therefore } C = -2 \frac{K_1^2}{K_2^2},$$

Substituting the C with $-2 \frac{K_1^2}{K_2^2}$.

$$\text{We get } X_2 = K_1^2 \cdot t^2 - 2 \frac{K_1^2}{K_2} t + 2 \frac{K_1^2}{K_2^2} - 2 \frac{K_1^2}{K_2^2} e^{-K_2 t}.$$

Substituting the t with $\frac{\alpha}{K_1}$, we get

$$X_2 = \alpha^2 - 2 \frac{K_1}{K_2} \alpha + 2 \frac{K_1^2}{K_2^2} (1 - e^{-\frac{K_2}{K_1} \alpha}).$$

In the cellulose saccharification process such as the degradation of cellulose in the strong sulfuric acid followed by the hydrolysis after diluting down to 10 to 20% sulfuric acid concentration at 100 for 1 to 3 hrs. ; net sugar obtainable, Z, is calculated by the next formula, because the sugar loss in hydrolysis at 100 for 1 to 3 hrs. is negligible.

$$Z = X\alpha - X_2 = 1 - (1-\alpha)^{10} (1+10\alpha) - \alpha^2 + 2 \frac{K_1}{K_2} \alpha - 2 \frac{K_1^2}{K_2^2} + 2 \frac{K_1^2}{K_2^2} e^{-\frac{K_2}{K_1} \alpha}$$

And then the maximum value of Z is obtained as follows :

$$\frac{dZ}{dt} = -10(1-\alpha)^{10} + (1+10\alpha)10(1-\alpha)^9 - 2\alpha + 2 \frac{K_1}{K_2} - 2 \frac{K_1}{K_2} e^{-\frac{K_2}{K_1}\alpha} = 0$$

Simplifying the equation, we get

$$55\alpha(1-\alpha)^9 - \alpha = \frac{K_1}{K_2} (e^{-\frac{K_2}{K_1}\alpha} - 1).$$

Hence, denoting $\frac{K_2}{K_1}$ equals, and we must have $K > 1$,

$$\text{therefore } 55\alpha(1-\alpha)^9 - \alpha = \frac{1}{K} (e^{-K\alpha} - 1),$$

$$\text{and yet } e^{-K\alpha} = 1 - K\alpha + \frac{K^2\alpha^2}{2} - \frac{K^3\alpha^3}{6} + \dots \approx 1 - K\alpha + \frac{K^2\alpha^2}{2} \text{ (error 0.1\%)}$$

$$\text{Hence, we have } 55\alpha(1-\alpha)^9 - \alpha = \frac{1}{K} (1 - K\alpha + \frac{K^2\alpha^2}{2} - 1).$$

Simplifying the equation, we get

$$55\alpha(1-\alpha)^9 - \frac{K}{2}\alpha^2 = 0.$$

Putting $\beta = 1 - \alpha$, we have

$$55(1-\beta)\beta^9 - \frac{K}{2}(1-\beta)^2 = 0,$$

$$\text{therefore } 55\beta^{10} - 55\beta^9 + \frac{K}{2}\beta^2 - K\beta + \frac{K}{2} = 0.$$

Substituting the K with $\frac{K_2}{2K_1}$ we have

$$55\beta^{10} - 55\beta^9 + \frac{K_2}{2K_1}\beta^2 - \frac{K_2}{K_1}\beta + \frac{K_2}{2K_1} = 0.$$

Hence, to solve this algebraic equation, since the value of the term of $\frac{K_2}{2K_1}$ which contains β is 1/200 or smaller, we put zero for β at first and then calculate the approximate value of β using the Newton's method, $f(\beta) = 0$.

This equation means above equation, hence, we can put β_0 for β as an approximate value or β_0 . And the more accurate value of β_1 , is obtained as follows:

$$f(\beta_0 + h) = f(\beta_0) + h \cdot f'(\beta_0) = 0,$$

$$\text{therefore } h = -\frac{f(\beta_0)}{f'(\beta_0)},$$

$$\text{hence } \beta_1 = \beta_0 + h = \beta_0 - \frac{f(\beta_0)}{f'(\beta_0)} = -\frac{\frac{K_2}{2K_1}}{-\frac{K_2}{K_1}} = \frac{1}{2},$$

$$\text{and therefore, we get } \alpha = 1 - \beta = \frac{1}{2}.$$

That is, when α equals $\frac{1}{2}$, the value of Z becomes maximum, repeating this method,

$$\text{Again } \beta_2 = \beta_1 + h' = \beta_1 - \frac{f'(\beta_1)}{f''(\beta_1)} = \frac{1}{2} + \frac{55K_1 - 128K_2}{880K_1 + 512K_2}$$

Thus, e.g. in the 51% sulfuric acid solution at 45 °C,

$K_1 = 0.0025$ and $K_2 = 0.000006$ were obtained.

$$\text{Hence, we have } \beta_2 = \frac{11}{20},$$

$$\text{therefore, } \alpha = \frac{9}{20}.$$

This value of α is more accurate than $\frac{1}{2}$ and when α takes this value Z_{\max} is as follows :

$$Z_{\max} = 1 - 0.000113 = 0.999887.$$

This value is almost the same with that of initial potential sugar.

In other words, the decomposition of glucose in the strong sulfuric acid is negligible comparing with cellulose degradation (hydrolysis).

And the necessary time for maximum yield obtainable is given by the next formula,

$$T_{wh} = \frac{0.45}{K_1},$$

where $\alpha = 0.45$ indicates that the residual α -linkages correspond to 55% of the initial α -linkages. The half life minutes of cellulose in the strong sulfuric acid after dilution and hydrolysis mentioned above are obtainable (computable) by the next formula,

$$X = 0.5 = 1 - (1 - \alpha)^{10} (1 + 10 \alpha).$$

Then we put $\alpha = 1 - \beta$,

$$\text{we get } (1 - \beta)^{10} - 10\beta + 0.5 = 0.$$

Yet, the value of β is $0.1 < \beta < 0.2$ by the experiments, and so we can put 0.9 for β_1 and treat as above by the Newton's method,

$$\beta_2 = \beta_1 + h = 0.9 - 0.044 = 0.856,$$

therefore $\alpha = 0.144$.

Hence, we obtain the half life minutes, t_h , by using the next formula,

$$t_h = \frac{0.144}{K_1}.$$

on the other hand, we can compute the value of K_1 using the next formula,

$$K_1 = - \frac{1}{T_{wh}} \cdot \frac{9}{20} \dots\dots\dots (A).$$

The value of T_{wh} is obtainable by the extrapolation of the plotted values of X against time as can be seen in Figures 29 to 39 by the experiments.

To compare the relative rate of degradation of cellulose in the strong sulfuric acid until the cellulose becomes perfectly hydrolyzable into glucose after dilution at 100 °C, the

formula (A) will be used and then K_1 will be computed, because the polymerized products are easily hydrolyzable into glucose in the 10 to 20% sulfuric acid at 100 for 30 minutes or less.

The values of K_1 are available in Tables 40 and 41.

Hydrolysis of cellulose as a function of acid concentration.

When the logarithms of the reaction rates in Tables 40 and 41 are plotted as a function of the logarithm of acid concentration, straight lines are also obtained in the range of 1 to 32% H_2SO_4 . See Figures 52 and 53.

When the logarithms of the reaction rates in Tables 40 and 41 are plotted as a function of H_0 (acidity function) (18), straight lines are obtained in the range of 16-81% concentrations of H_2SO_4 as shown in Figure 54.

The table gives values for the slope, M_1 , of lines in the above figures. *5 (See P.41)

Hydrolysis of cellulose as a function of temperature.

When the logarithms of the reaction constants in Tables 40 and 41 are plotted against the reciprocals of the absolute temperature straight lines are obtained.

Table gives values of the slope, M_1 , of these lines and the activation energy, E_1 . *6 (P.41)

The rate of hydrolysis of stable cellulose increases with an increase of every 10 as shown under *7 (P.42).

The necessary unit time to make reaction mixture perfectly hydrolyzable after dilution at 100 as above mentioned decreases down to X unit with an increase of every 10 as shown under *8 (P.42). See Figures 57 and 58.

(4) Saccharification of Stable Cellulose and Resistant Portion of Wood

(A) Without dissolution of cellulose.

The data previously presented show that the saccharification of wood involves two consecutive first order reactions, the rates of which are of similar magnitude.

Cellulose $\xrightarrow{K_1}$ reducing sugar $\xrightarrow{K_2}$ sugar decomposition products.

Filter paper hydrolyzed $\xrightarrow{K_1}$ reducing sugar $\xrightarrow{K_2}$ sugar decomposition products.

Hydrolyzed wood (hemi-cellulose free) $\xrightarrow{K'_1 = 2K_1}$ reducing sugar $\xrightarrow{K_2}$ sugar decomposition products.

The values of K'_1 of various samples are shown under *10 (P.45).

Stable cellulose and hydrolyzed wood give values t_{max} and C_b max at each condition as shown under *9 (P.43).

(18) L.P. Hammett et al: J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932); 56, 827 (1934); 56, 830 (1934).

In order to make suitable for commercial uses, the agent promoting hydrolysis must give a high rate of hydrolysis, K_1 , as compared with the rate of sugar decomposition, K_2 . The calculated values for K_1/K_2 for various conditions are given in the table. *9(P.43).

(B) Hydrolysis of stable cellulose and wood after dissolution of cellulose into strong sulfuric acid.

In this case, the decomposition rate of sugar is perfectly negligible magnitude comparing with the rate of cellulose hydrolysis. The ratio of time required to hydrolyze the cellulose (until becomes perfectly soluble to 10% sulfuric acid solution) and the time required to decompose the sugar or the same quantities perfectly is about 1:5000 - 1:10000.

When the saccharification of cellulose with strong sulfuric acid is calculated, the rate of sugar decomposition is negligible when compared with the rate of hydrolysis of cellulose as the hydrolysis of starch with amylase.

Figures 60 and 61 are available for the saccharification of wood, the former is the results with glucose and cellulose, and the latter, xylose.

The same minutes curves have two cross points, these points indicate the criticals for two different practical methods of wood saccharification, that is, dilute acid with high temperature, and strong acid under low temperature.

Figures 65, 66 and 67 show that the hydrolysis of raw and hydrolyzed wood are easier than stable cellulose.

The ratio of cellulose and sulfuric acid influences largely on the rate of hydrolysis of cellulose.

Fig. 62 shows the effect of glucose quantities added.

Fig. 64 shows the different effect of same quantities of starch and glucose added.

When the ratio of cellulose and sulfuric acid is 1:87, the time required to dissolve the cellulose degradates contained in 10% sulfuric acid solution is 1 unit, and when the ratio of cellulose and sulfuric acid becomes 1:8.7, the time required to dissolve all cellulose degradates contained in 10% sulfuric acid is 2 units.

When the ratio of cellulose and sulfuric acid became 1:3.2, the time required to dissolve all cellulose degradates of the mixture in 10% sulfuric acid was 4.5 units.

*1

A. In glucose case, Figure 12 was obtained in the range of 2 - 16% H_2SO_4 .

 " 13 " 2 - 81% H_2SO_4 .

When the logarithms of reaction rates are plotted as a function of H_0 (acidity function of sulfuric acid) straight lines are obtained in the range of 8 - 81% sulfuric acid. Figure 14 is obtained.

B. In xylose case, Figure 15 was obtained in the range of 0.5 - 16% and 100 - 150 ,
 Figure 16 was obtained in the range of 60-80% .

C. In galactose case, Figure 17 was obtained in the range of 2 - 16%

Figure 74 " 64 - 80%

D. In mannose case, Figure 18 " 2 - 18%

Figure 71 " 64 - 80%

Sugar	Temp .	range of acid concn .	slope, M_2	increase of X% in the rate with a 100% increase in acid concn .
glucose	150	2 - 16%	1.056	108
"	135	"	1.095	113 mean
"	120	"	1.08	110 107.3%
"	100	"	1.00	100
xylose	100 - 150	0.5 - 16%	mean 1.01	102
mannose	"	2 - 16	" 1.24	137
galactose	"	2 - 16	" 1.26	138

Sugar	Temp	range of acid concn .	slope, M_2	increase of X% in the rate with a 10% increase in acid concn .
xylose	70	60 - 80%	12.4	326
	60	"	13.6	367
	50	"	15.8	452
	40	"	19.4	637
	30	"	20.5	707
	20	"	20.4	707
mannose	60	64 - 80%	17.27	420
	50	"	19.18	520
	40	"	19.10	520
galactose	60	"	16.5	382
	50	"	19.38	534
	40	"	19.8	561

Sugar	Temp	range of acid concn .	slope, M_2	increase of X% in the rate with an increase by 1 of absolute value of H_0
glucose	90 - 135	8 - 32%	0.536	243%
	80 - 135	32 - 51	0.45	182
	40 - 100 .	65 - 80	0.73	430
	60 - 135	51 - 65	0.53 - 0.64	228 - 337

*3

Sugar	H ₂ SO ₄ concn . %	M ₂	E ₂ cal./mol
glucose	81	- 6260	28600
	76	- 6275	28650
	73	- 6270	28650
	65	- 6389	29200
	51	- 6453	29550
	32	- 6675	30500
	16	- 6929	31700
	8	- 7010	32050
	4	- 7381	33780
	2	- 7532	34470
xylose	0.5 - 16	- 6770	31000
	80	- 5500	25100
	76	- 5800	26450
	72	- 5910	27000
	64	- 6250	28500
	60	- 6340	28900
mannose	2 - 16	- 7380	33700
	80	- 5940	27100
	72	- 6400	29200
	64	- 6990	31900
galactose	2 - 16	- 8240	37300
	80	- 5990	27350
	72	- 6544	29900
	64	- 6990	31900

*4

Sugar	range of Temp .	H ₂ SO ₄ concn . %	% increase in the rate
glucose	0 - 30	81	471
		76	475
		73	474
	30 - 60	65	483
		81	323
		76	324
		73	323
		65	335

		51	342
	60 - 90	81	226
		76	227
		73	226.5
		65	234
		51	238
		32	252
		16	269
		8	276
	90 - 120	73	174
		65	179
		51	181
		32	182
		16	204
		8	207
	120 - 150	32	158
		16	168
		8	170
xylose	0 - 30	80	363
		76	(30--60) 335 - 404 (0 - 30)
	30 - 60	72	347
	"	64	387
	"	60	397
	100 - 120	2 - 16 (mean)	190
	120 - 135	0.5 - 16 (")	164
galactose	135 - 150	" (")	146
	30 - 60	80	297
		72	351
	60 - 90	72	244
		64	275
	100 - 120	2 - 32 (mean)	265
	120 - 135	" (")	226
mannose	135 - 150	" (")	198
	30 - 60	80	292
	30 - 60	72	336
	60 - 90	72	234
	60 - 90	64	275

100 - 120	2 - 32 (mean)	219
120 - 135	" (")	189
135 - 150	" (")	166

*5

(A)	Temp .	M_1	increased % of reaction rate with a 100% increase of acid concn .
	150	1.10	214%
	135	1.27	241
	120	1.48	279
	100	1.57	297
			increased % of reaction rate with an increase by 1 of absolute value of H_0
	150	0.5225	233
	135	0.534	242
	120	0.553	257
	100	0.641	337
	90	0.650	347
	80	0.679	377

(B)	Temp .	M_1	necessary unit time to make reaction mixture perfectly hydrolyzable after dilution at 100 for 2 hrs. , decreases down X unit with an increase by 1 of absolute value of H_0
	45	0.758	1/5.676
	40	0.903	1/7.95
	30	0.966	1/9.25
	20	0.968	1/9.29
	15.5	1.115	1/13.04
	0	1.233	1/17.11

*6

(A)	H_2SO_4 concn . %	M_1'	E_1 cal./mol
	4	- 9030	41200
	8	- 7780	35600
	16	- 6720	30800
	32	- 6450	29600
	46	- 6430	29450
	56	- 6400	29300
	62	- 6128	28150

(B)	51	- 6579	30800
	62	- 6062	27700
	68	- 5700	26100
	72	- 5045	23200
	75	- 4816	22050
	80	- 4542	20800

*7

(A)	Temp . range	H2SO4 concn . %	% increase in the rate
	60 - 90	62	218
	90 - 120	62	167
		56	179
		46	180
		32	181
		16	194
		8	248
		4	327
	120 - 150	62	138
		56	148
		46	151
		32	151
		16	160
		8	202
		4	261

*8

(B)	Temp . range	H2SO4 concn . %	X unit
	0 - 30	80	1/3.55
		75	1/3.82
		72	1/4.07
		68	1/4.89
		62	1/5.41
		51	1/6.25
	30 - 60	80	1/2.85
		75	1/3.03
		72	1/3.2
		68	1/3.72
		62	1/4.04
		51	1/4.55

60 - 90	80	1/2.36
	75	1/2.48
	72	1/2.59
	68	1/2.93
	62	1/3.14
90 - 120	51	1/3.47
	68	1/2.5
	62	1/2.64
	51	1/2.97

*g

Saccharification of Hydrolyzed Wood						
H ₂ SO ₄ %	Temp. °C	K ₁ /min.	K ₂ /min.	C _B max %	tmax mins	K ₁ /K ₂
32	130	2 × (0.0135)	0.033	33.15	29.0	0.81
32	120	2 × (0.0039)	0.0125	28.56	100.5	0.62
32	100	2 × (0.000406)	0.0014	27.36	807.0	0.58
16	130	2 × (0.0033)	0.0072	34.90	130.0	0.91
16	120	2 × (0.00092)	0.00285	29.05	435.0	0.64
16	100	2 × (0.000147)	0.0003	36.31	3371.0	0.98
8	130	2 × (0.001)	0.00391	25.23	352.0	0.511
8	120	2 × (0.00029)	0.00125	23.87	1157.0	0.464
4	150	2 × (0.004)	0.011	31.09	119.0	0.727
4	130	2 × (0.00041)	0.00151	26.28	880.0	0.54
4	120	2 × (0.00012)	0.00057	22.45	2613.0	0.42
4	100	2 × (0.000017)	0.000066	25.45	21059.0	0.514
2	150	2 × (0.0019)	0.0052	31.17	205.0	0.73
2	135	2 × (0.0003)	0.0012	25.01	1154.0	0.50
2	120	2 × (0.000043)	0.00028	18.35	6081.0	0.30
1	150	2 × (0.0009)	0.0025	30.94	469.0	0.726
1	135	2 × (0.00013)	0.00056	23.87	2557.0	0.464
1	120	2 × (0.000016)	0.00013	15.70	14546.0	0.25

Saccharification of Hemi - Cellulose
(Rayon pulp mill)

H ₂ SO ₄ %	Temp. °C	K ₁ /min.	K ₂ /min.	CB max %	tmax min.	K ₁ /K ₂
32	130	5 × (0.0135)	0.033	50.90	21.0	2.04
32	120	5 × (0.0039)	0.0125	45.10	63.5	1.56
32	100	5 × (0.000406)	0.0014	43.85	589.0	1.45
16	130	5 × (0.0033)	0.0072	52.84	89.0	2.29
16	120	5 × (0.00092)	0.00285	46.24	272.0	1.61
16	100	5 × (0.000147)	0.0003	54.60	1989.0	2.45
8	130	5 × (0.001)	0.00391	42.50	226.0	1.28
8	120	5 × (0.00029)	0.00125	39.52	742.0	1.16
4	150	5 × (0.004)	0.011	48.50	65.0	1.81
4	130	5 × (0.00041)	0.00151	43.30	511.0	1.35
4	120	5 × (0.00012)	0.00057	37.53	1624.0	1.05
4	100	5 × (0.000017)	0.000066	42.51	12987.0	1.29
2	150	5 × (0.0019)	0.0052	48.75	139.0	1.82
2	135	5 × (0.0003)	0.0012	41.00	713.0	1.25
2	120	5 × (0.000043)	0.00028	32.30	4037.0	0.77
1	150	5 × (0.0009)	0.0025	47.97	267.0	1.80
1	135	5 × (0.00013)	0.00056	39.89	1648.0	1.16
1	120	5 × (0.000016)	0.00013	28.26	9707.0	0.62

Saccharification of Acid Cellulose

H ₂ SO ₄ %	Temp. °C	K ₁ /min.	K ₂ /min.	CB max %	tmax mins.	K ₁ /K ₂
32	130	10 × (0.0135)	0.033	63.80	15.0	4.05
32	120	10 × (0.0039)	0.0125	58.70	43.0	3.12
32	100	10 × (0.000406)	0.0014	57.47	415.0	2.90
16	130	10 × (0.0033)	0.0072	66.60	49.5	4.55
16	120	10 × (0.00092)	0.00285	59.20	183.0	3.23
16	100	10 × (0.000147)	0.0003	67.20	1355.0	4.90
8	130	10 × (0.001)	0.00391	54.80	154.0	2.56
8	120	10 × (0.00029)	0.00125	52.88	509.0	2.32
4	150	10 × (0.004)	0.011	61.85	44.5	3.64
4	130	10 × (0.00041)	0.00151	56.06	383.0	2.70
4	120	10 × (0.00012)	0.00057	51.10	1176.0	2.10
4	100	10 × (0.000017)	0.000066	55.24	9065.0	2.575
2	150	10 × (0.0019)	0.0052	61.96	93.0	3.65
2	135	10 × (0.0003)	0.0012	54.61	508.0	2.50
2	120	10 × (0.000043)	0.00028	44.42	2875.0	1.54
1	150	10 × (0.0009)	0.0025	61.49	197.0	3.60

1	135	$10 \times (0.00013)$	0.00056	53.20	1136.00	2.32
1	120	$10 \times (0.000016)$	0.00013	40.80	6892.00	1.23

Saccharification of Acid Cellulose

H ₂ SO ₄ %	Temp	K ₁ /min.	K ₂ /min.	tmax mins	C _B max. %	Decomp. Product %	C _B max. +D.P %	100 CB max + D.P.)	Total 1st+2nd) CB max.
32	130	$10 \times (0.0135)$	0.033	15.0	63.80	23.90	87.70	12.00	71.65
16	130	$10 \times (0.0033)$	0.0072	49.5	66.60	16.80	83.40	16.60	76.54
16	100	$10 \times (0.000147)$	0.0003	1355.0	67.20	20.20	87.40	12.60	75.67
1	150	$10 \times (0.0009)$	0.0025	197.0	61.49	28.01	89.50	10.50	67.96
2	150	$10 \times (0.0019)$	0.0052	93.0	61.96	20.36	82.32	17.68	72.92
4	150	$10 \times (0.0041)$	0.011	44.5	61.85	22.21	84.06	15.94	71.72

* 10

K₁'/min. (reaction constant of hydrolysis)

Acid cellulose	13,7	K ₁ (about 10 K ₁)
Hemi cellulose	7,1	K ₁ (about 5 K ₁)
Hydrolyzed wood	2	K ₁

A c k n o w l e d g m e n t

This work was carried out partly on the research funds of the Forest Experiment Station, Tokyo and mainly on the Hokkaido-Ringyo-Shidosyo. The author is grateful for these grants in aid and also for the interest shown in this work by T.Kotaki, chief of the Forest Section of Hokkaido-cho and M.Abe, chief of the Forest Chemical Section of the Forest Experiment Station, Tokyo. Members of the "Wood Saccharification Discussion Committee" Profs. S.Uchida, K.Sakaguchi, T.Asai and N.Migita made helpful suggestions during preparation of this manuscript, these were very much appreciated. The author also wishes to T.Sakai, T.Tabuchi and K.Watanabe for the assistance given to this work.

MEMBERS OF THE WOOD SACCHARIFICATION DISCUSSION COMMITTEE

ABE, Makoto . Chief of the Forest Chemical Section, Forest Experiment Station .

ASAI, Toshinobu . Professor of the Tokyo University .

HARA, Chuhei . Chief of the Extension and Research Section, Forestry Agency .

HASEGAWA, Kozo . Director of the Forest Experiment Station .

HOSAKA, Hideaki . Technician of the Hokkaido Forest Products Research Institute .

HOTTA, Katsuichi . Technician of the Special Products Section, Forestry Agency .

KATAYAMA, Samata . Chief of the Special Products Section, Forestry Agency .

KOBAYASHI, Tatsuyoshi . Assistant Professor of the Tokyo University of Education .

KOTAKI Takeo . Chief of the Forest Affairs Department, Hokkaido Prefectural Government .

Assistant Professor of the Tokyo Institute of Technology .

Professor of the Tokyo University .

KUZUOKA, Tsuneo . Professor of the Tokyo Institute of Technology .

MIGITA, Nobuhiko . Professor of the Tokyo University .

OYAMA, Yoshitoshi . Head of the Wood Saccharification Laboratory, Wood Chemistry Division, Forest Chemical Section, Forest Experiment Station .

SAKAGUCHI Kinichiro . Head of the Wood Chemistry Division, Forest Chemical Section, Forest Experiment Station .

SHIMAZONO, Hirao . Head of the Account Section, Forest Experiment Station .

TAKUBO, Kenjiro . Professor of the Tokyo Institute of Technology .

Assistant Professor of the Tokyo University .

TOYAMA, Shigeaki .

UCHIDA, Shunichi .

YAMADA, Koichi .

YONETA, Ryuhei .

Decomposition of Glucose Time (hrs)

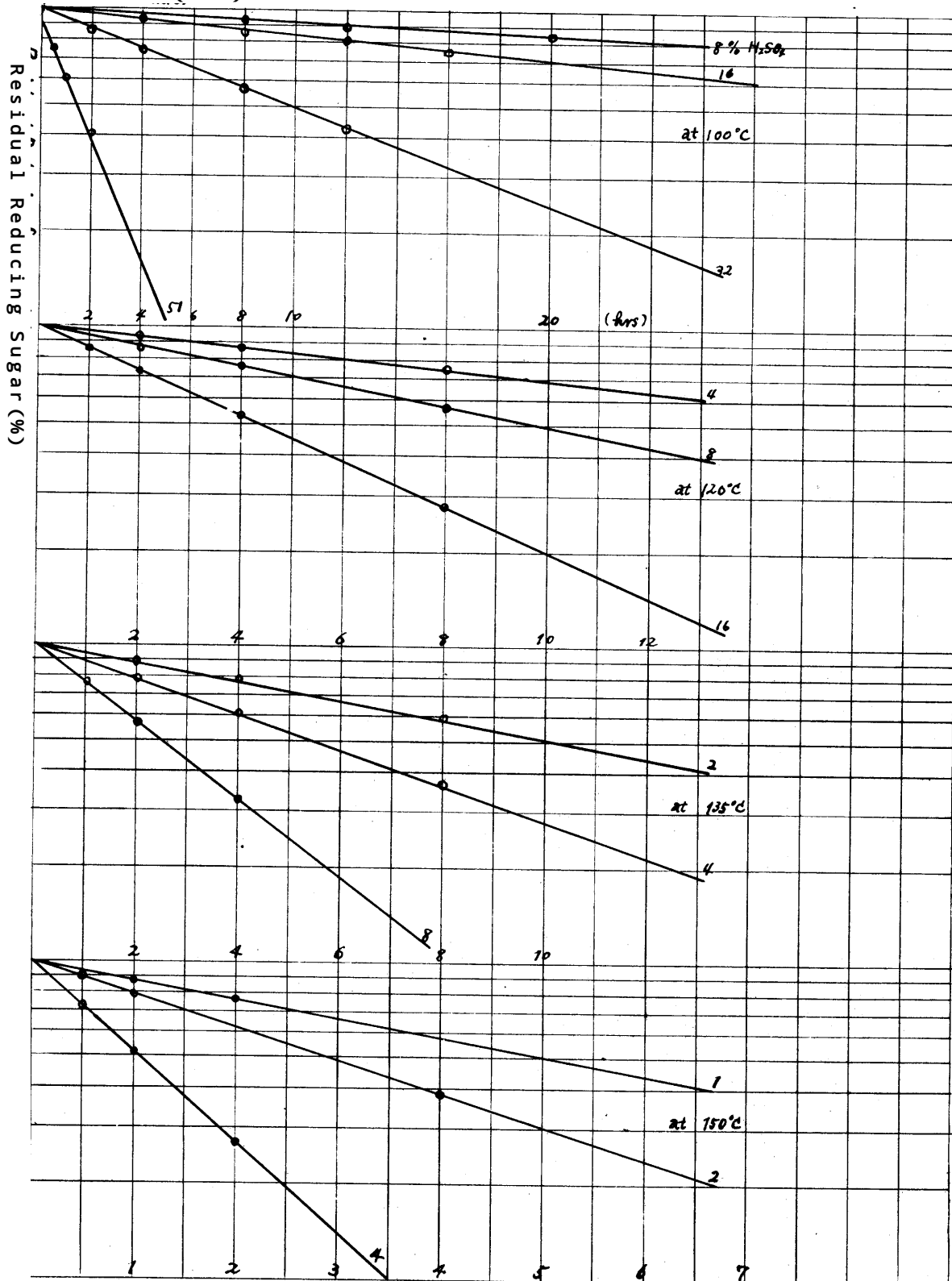


Fig. 1

1-B-1-2

Decomposition of Glucose
Time (%)

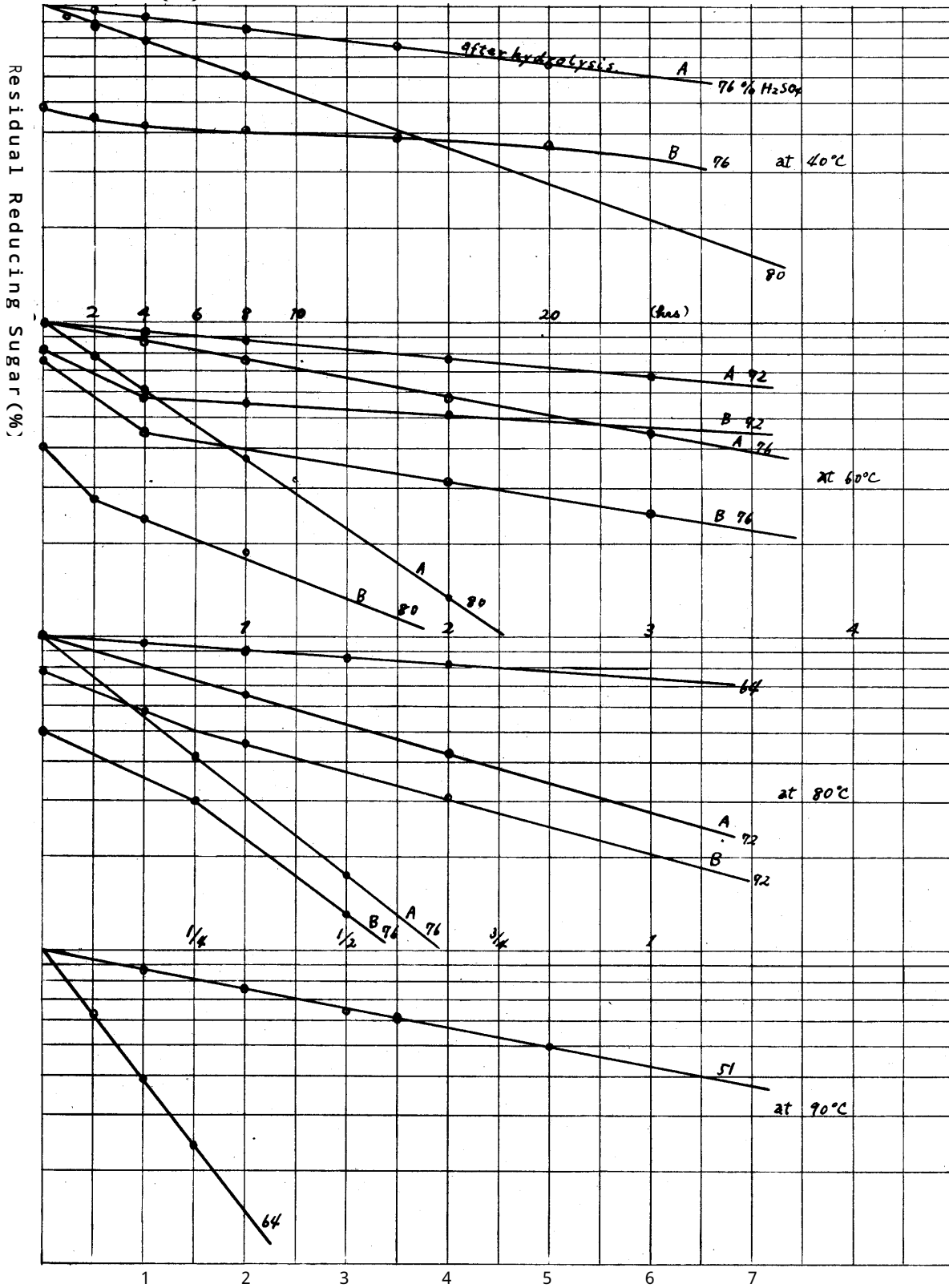


Fig. 2

Decomposition of Glucose

Temp. °C	H ₂ SO ₄		Reaction Constant		Half Life
	%	mol	Ho	.K ₂ /min.	mins.
40	75.95	13.03	-6.28	0.00034	2069
	80.84	14.355	-6.975	0.00103	683
60	72.89	12.25	-5.7	0.00195	365
	75.95	13.03	-6.28	0.00493	142
80	80.84	14.355	-6.975	0.0168	42
	64.65	9.21	-4.7	0.00501	144
90	72.89	12.25	-5.7	0.0217	33
	75.95	13.03	-6.28	0.0626	11.2
100	16	1.78	-0.16	0.00009	1954
	32	3.965	-1.685	0.00036	781
100	51	7.222	-3.344	0.002037	345
	64.65	9.21	-4.7	0.01169	60
100	8	0.875	0	0.00014	9112
	16	1.78	-0.106	0.00028	2512
120	32	3.965	-1.685	0.00112	600
	51	7.222	-3.344	0.00743	95
120	4	0.423		0.00058	1212
	8	0.875	0	0.00121	570
135	16	1.78	-0.16	0.0026	258
	2	0.2125		0.00115	600
150	4	0.423		0.0025	294
	8	0.875	0	0.0053	141
150	1	0.106		0.00242	310
	2	0.2125		0.0052	129
	4	0.423		0.0108	63

Fig. 3

Decomposition of Xylose
Time (hrs)

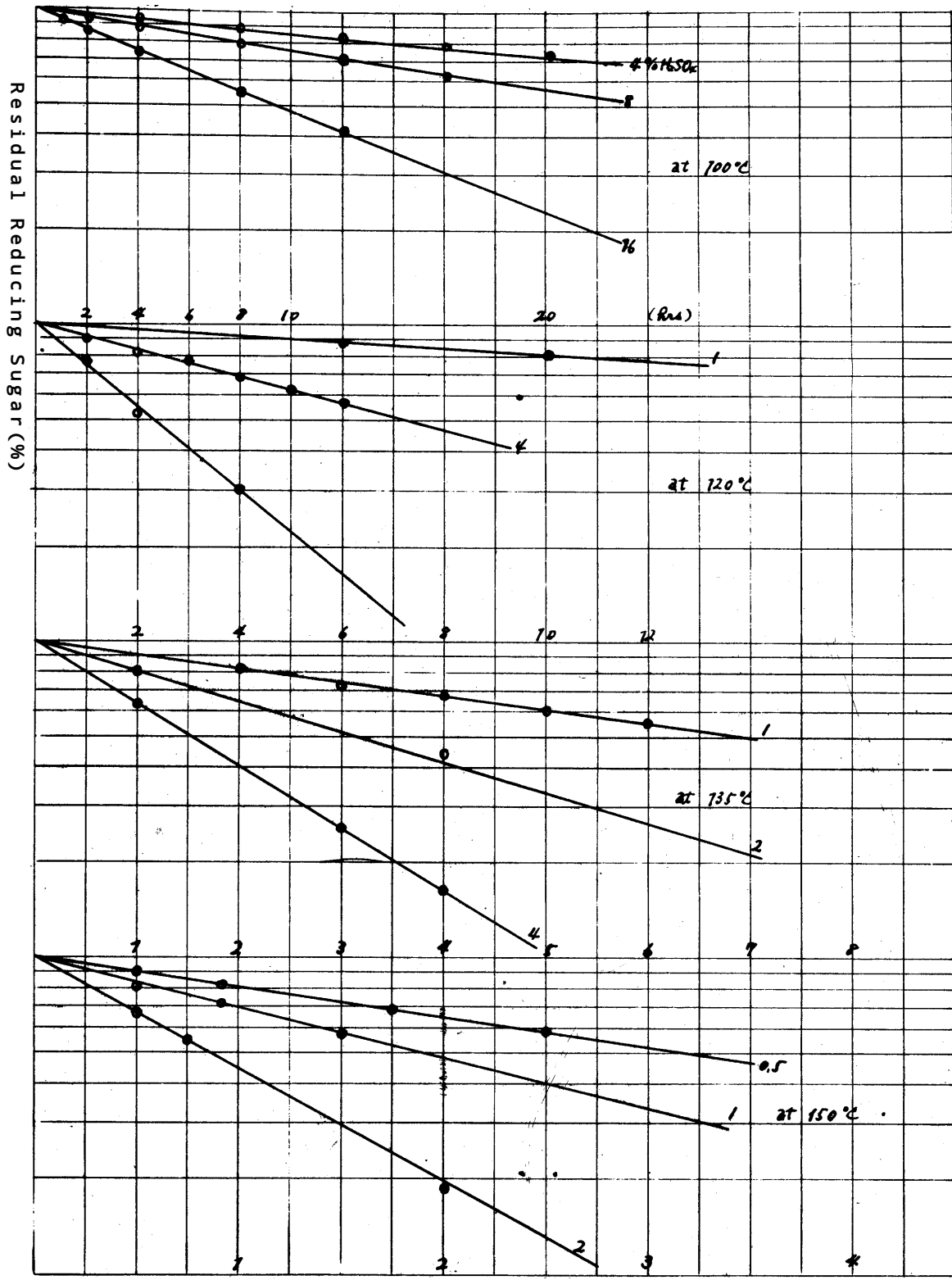


Fig. 4

Decomposition of Xylose

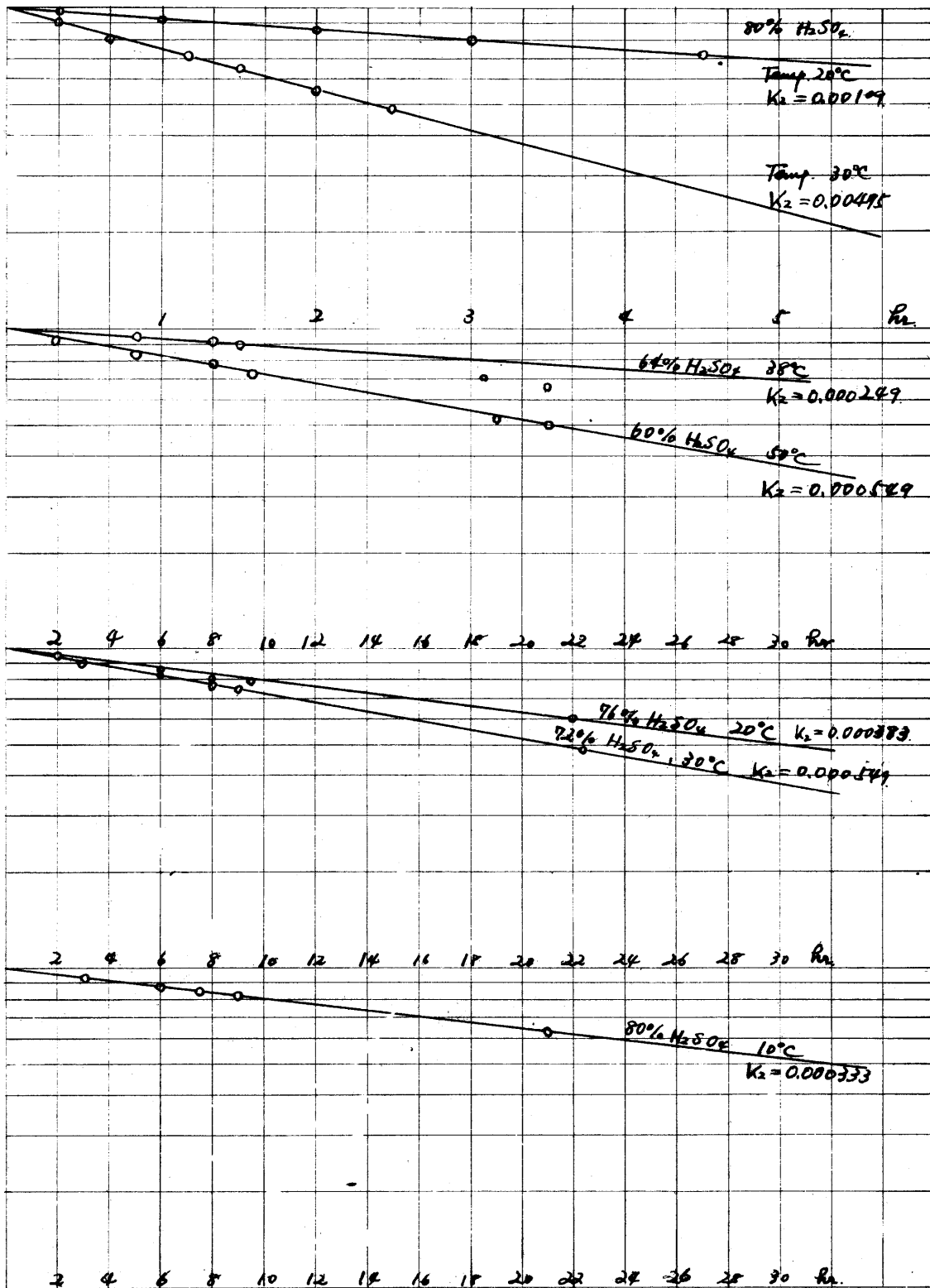


Fig. 5

Decomposition of Xylose

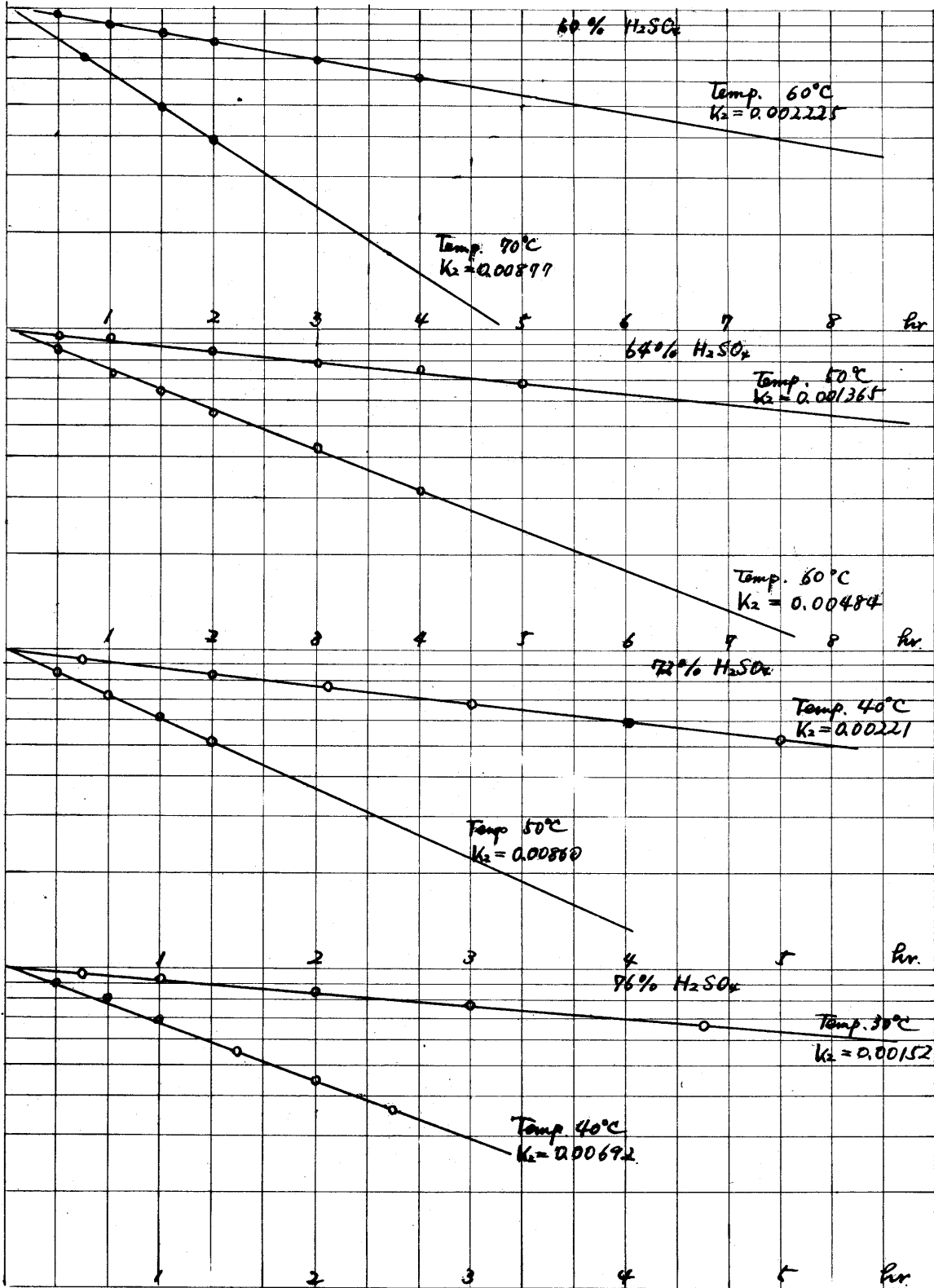


Fig. 6

Decomposition of Xylose

Temp. °C	H ₂ SO ₄ Conc. %	Reaction Constant K ₂ /min.	Half Life mins.
20	80	0.00109	
	76	0.000383	
30	80	0.00475	
	76	0.00152	
	72	0.000549	
38	64	0.0002485	
40	76	0.00692	
	72	0.00221	
50	72	0.00860	
	64	0.00136	
	60	0.000549	
60	64	0.00484	
	60	0.002225	
70	60	0.00877	
100	4	0.000273	2576
	8	0.000523	1340
	16	0.00125	563
120	1	0.000366	1920
	4	0.00155	453
	8	0.00404	174
135	1	0.0017	413
	2	0.0033	213
	4	0.007266	97
150	0.5	0.00342	206
	1	0.00665	105
	2	0.01393	50.5

Fig. 7

Decomposition of Galactose

Time (hrs)

Residual Reducing Sugar (%)

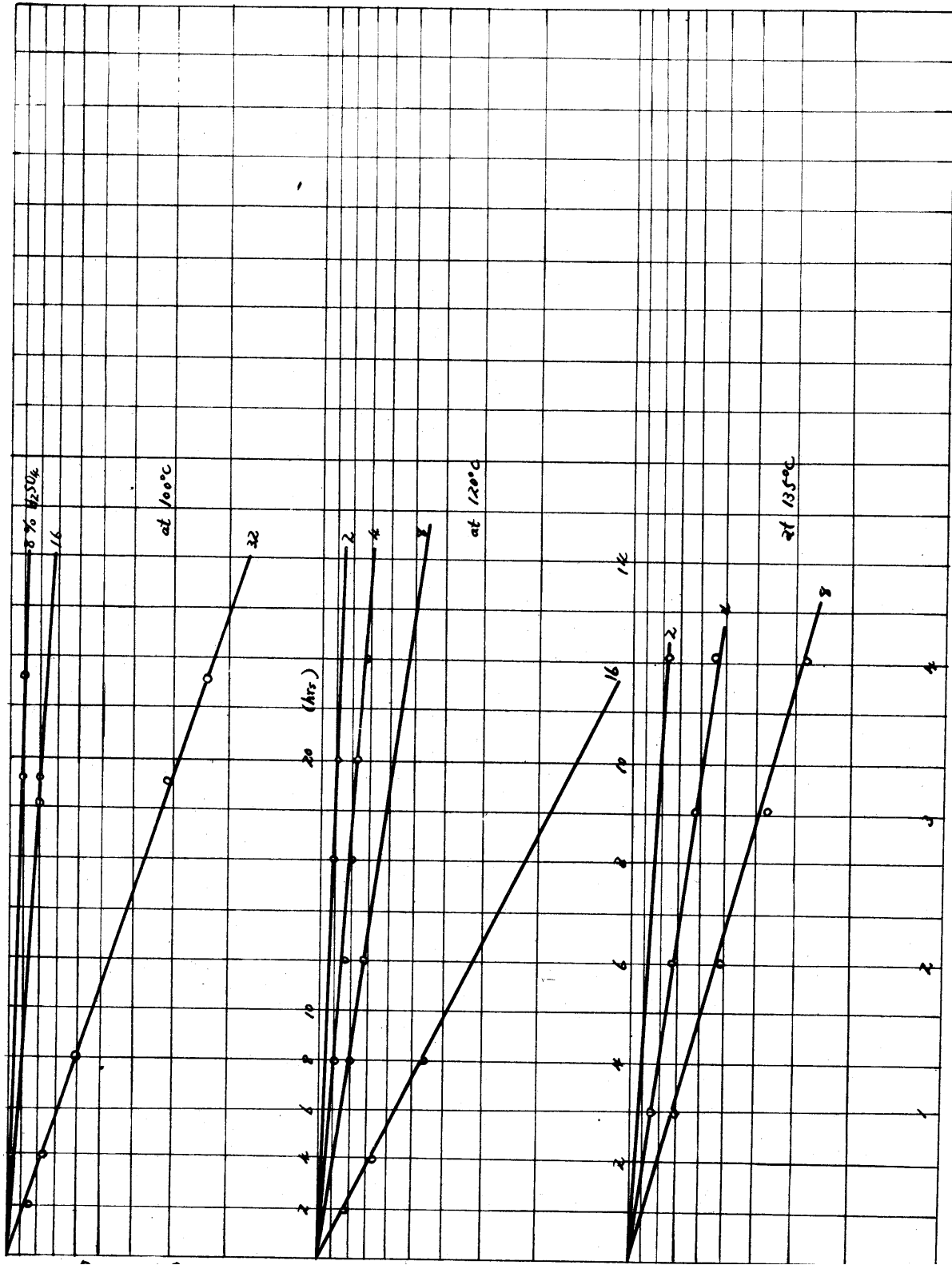


Fig. 8

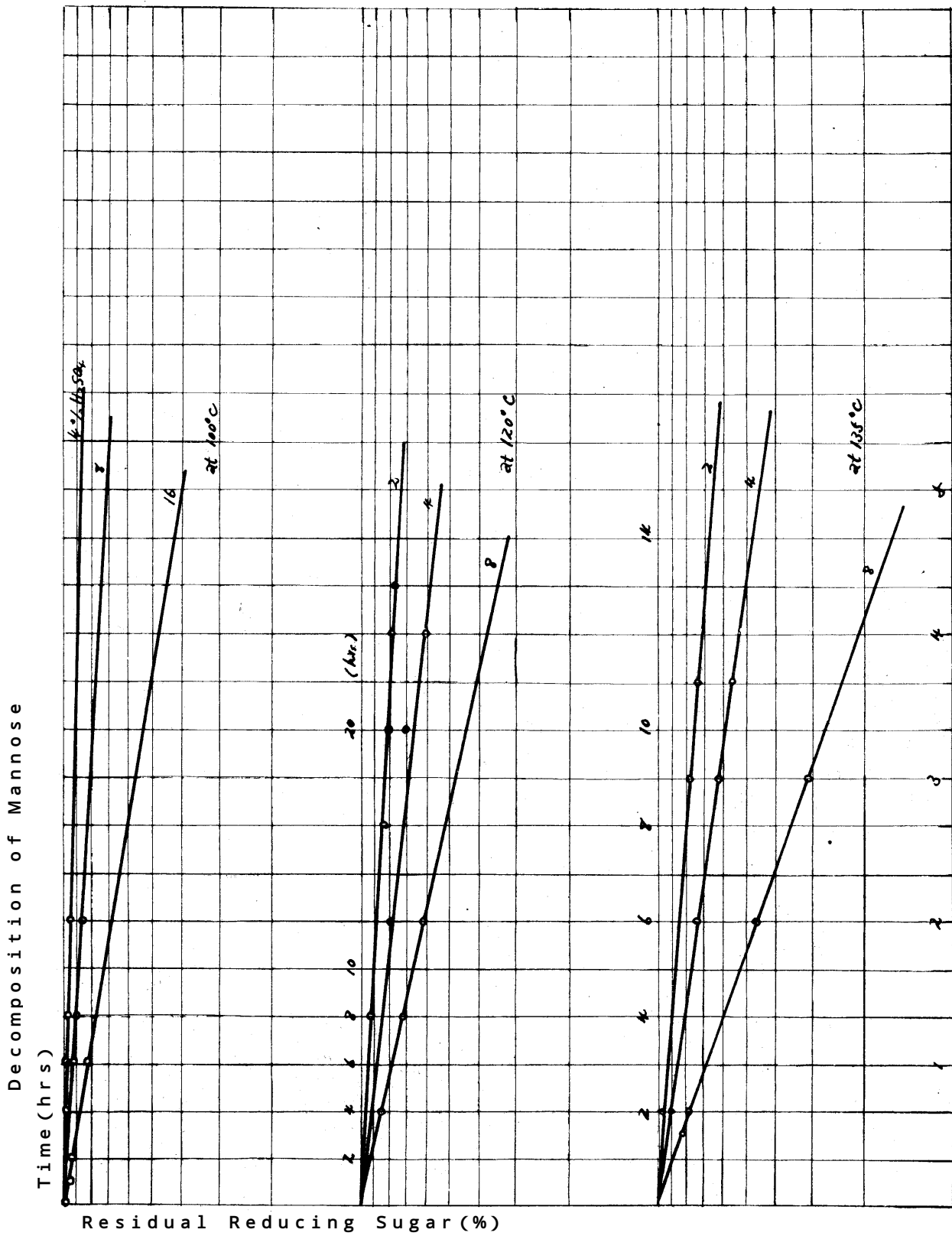


Fig. 9

Decomposition of Fructose

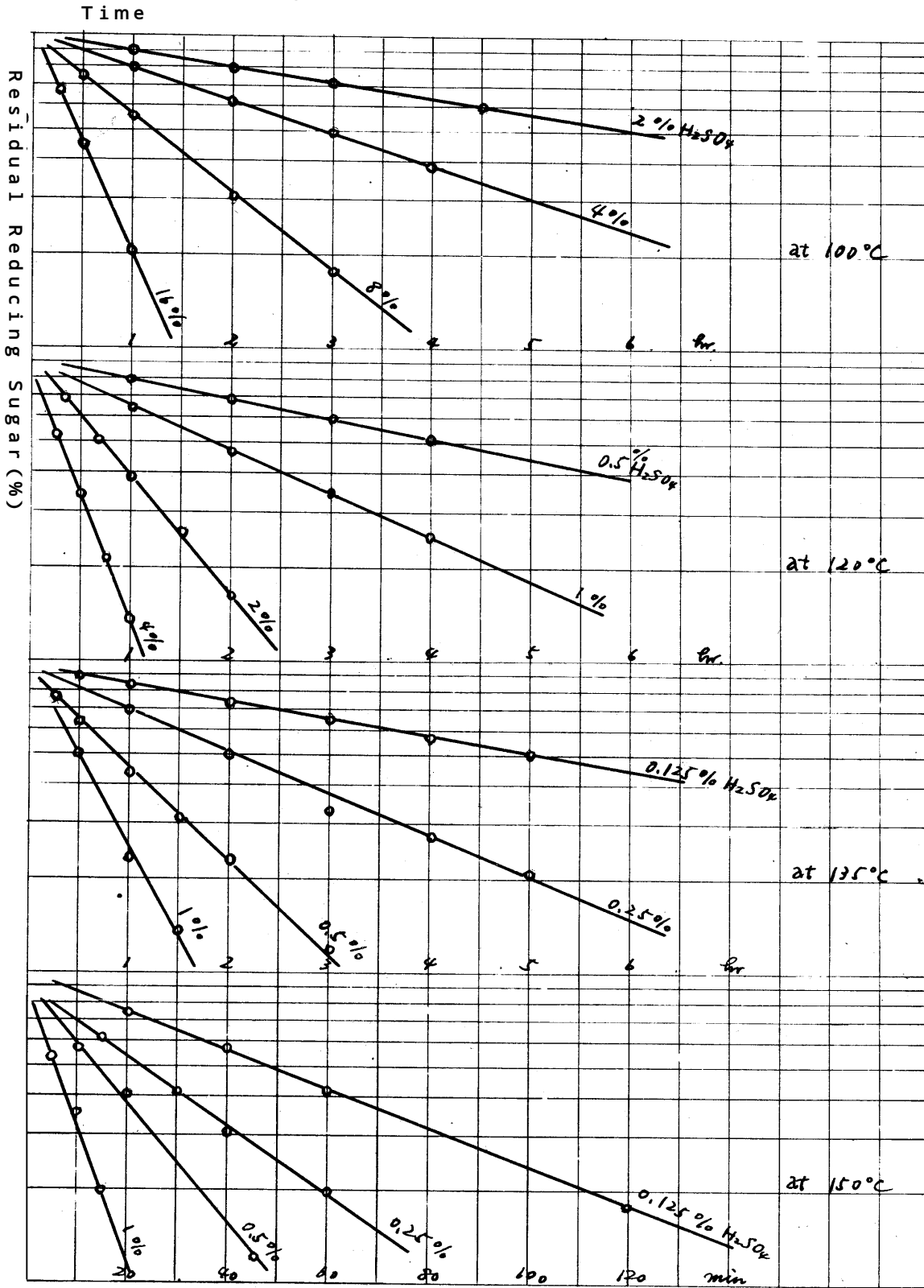


Fig. 10

Decomposition of Sugar

Temp. °C	H ₂ SO ₄ Concn. %	Reaction Const. K ₂ /min.		Half Life mins.		Temp. °C
		Galactose	Mannose	Galactose	Mannose	
100	4		0.000064		11000	
	8	0.000076	0.00015	9256	4690	50
	16	0.000192	0.000434	3664	1640	60
	32	0.000727		969		70
120	2	0.0001756	0.000231	4000	3050	40
	4	0.000368	0.000627	1920	1120	50
	8	0.000913	0.00137	770	515	60
	16	0.00300		234		60
135	2	0.00093	0.00116	755	605	40
	4	0.00223	0.00264	315	266	50
	8	0.00530	0.00651	133	108	60
		Fructose				60

Temp. °C	H ₂ SO ₄ Concn. %	K ₂ /min.	Half Life mins.	Temp. °C
100	2	0.00192	366	
	4	0.00403	174	
	8	0.00962	73	
	10	0.02602	27	
120	0.5	0.00254	277	60
	1	0.00523	135	70
	2	0.0130	54	80
	4	0.03001	23	50
135	0.125	0.00206	341.5	60
	0.25	0.00523	135	70
	0.5	0.0116	60.5	40
	1.0	0.02166	32.5	50
150	0.125	0.0141	52	60
	0.25	0.0263	27	
	0.5	0.0469	15	
	1.0	0.10241	7	

Fig. 11

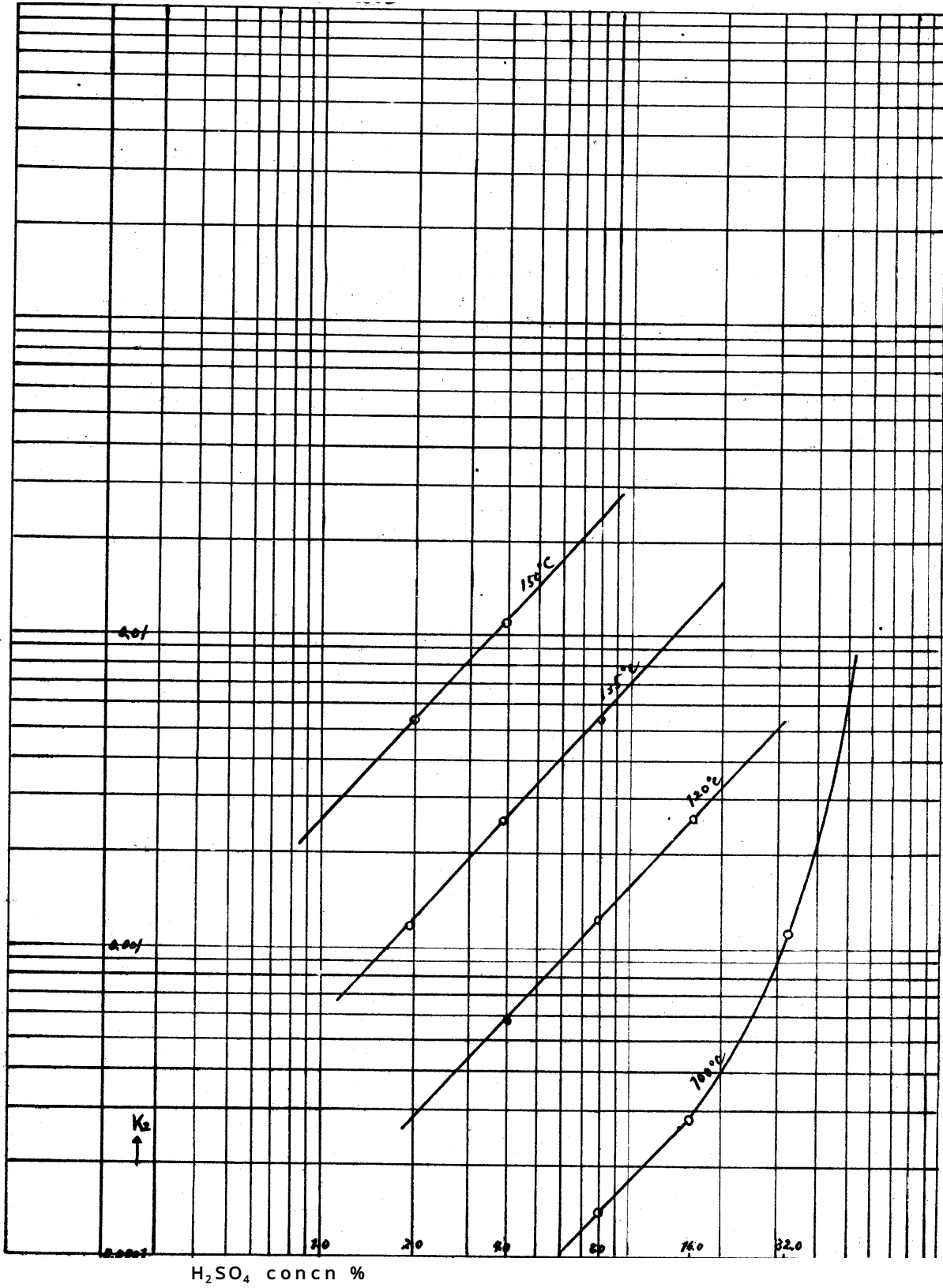


Fig. 12

1-D-2 Glucose

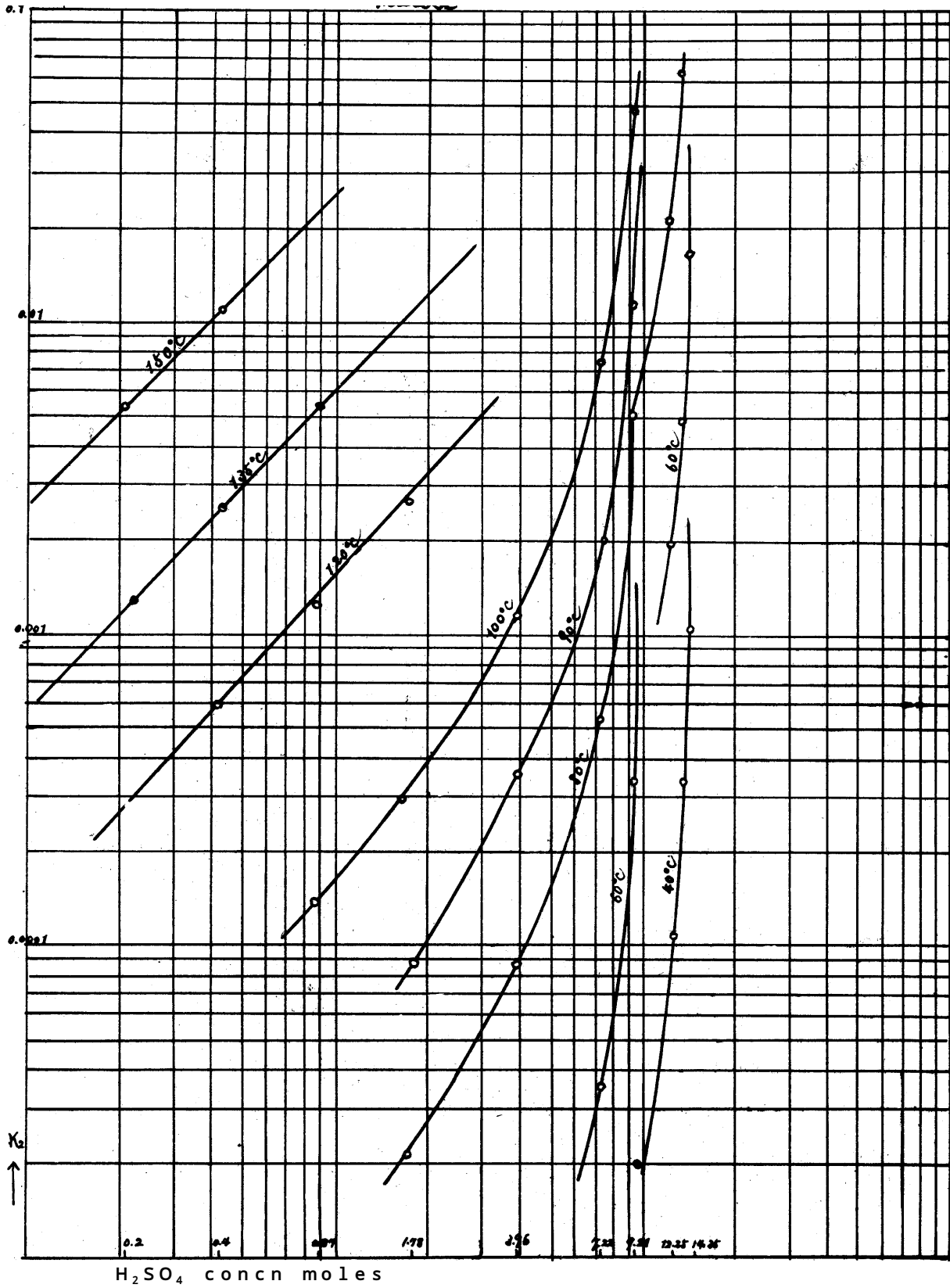


Fig. 13

Fig. 6

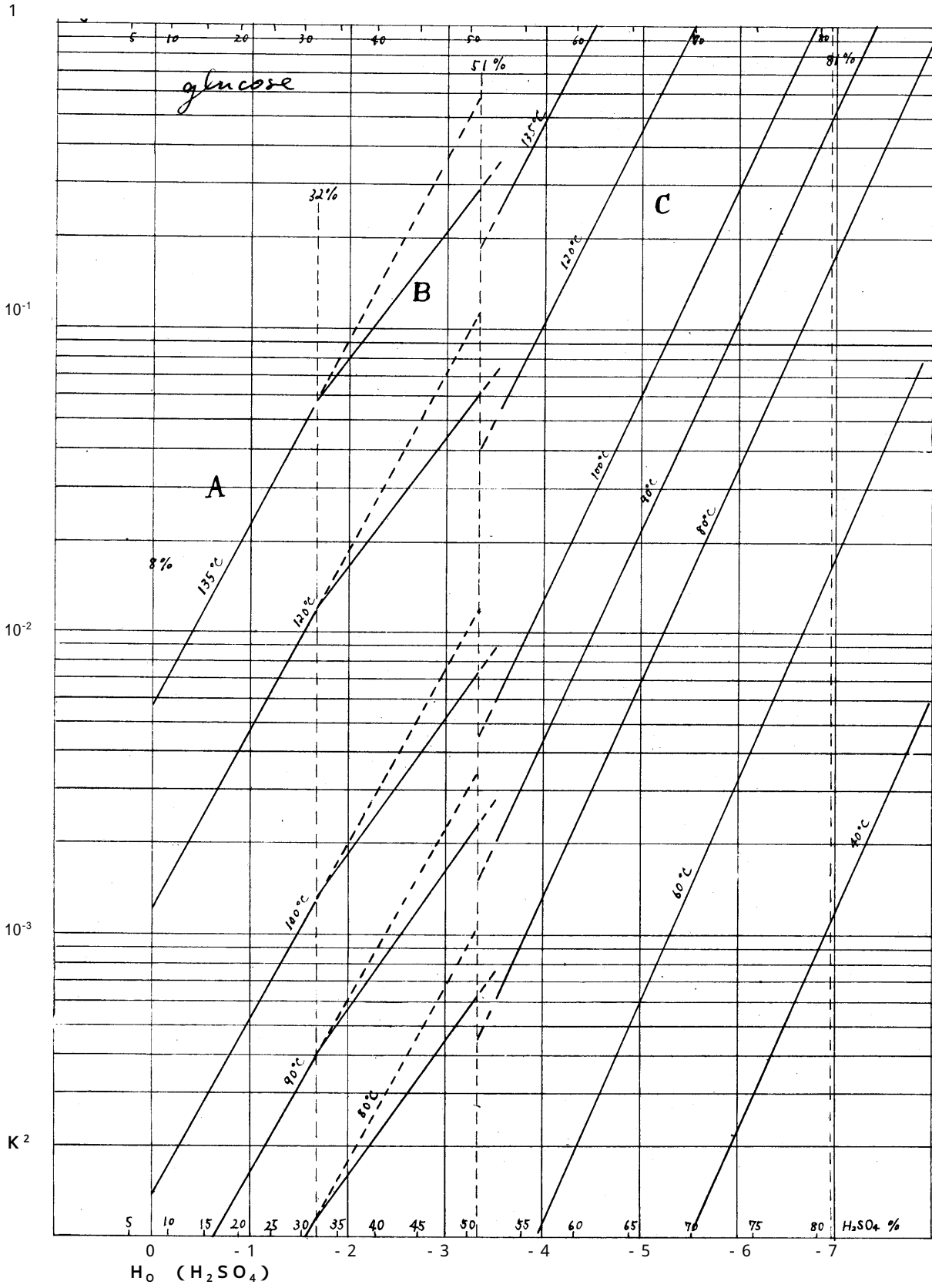


Fig. 14

Xylose

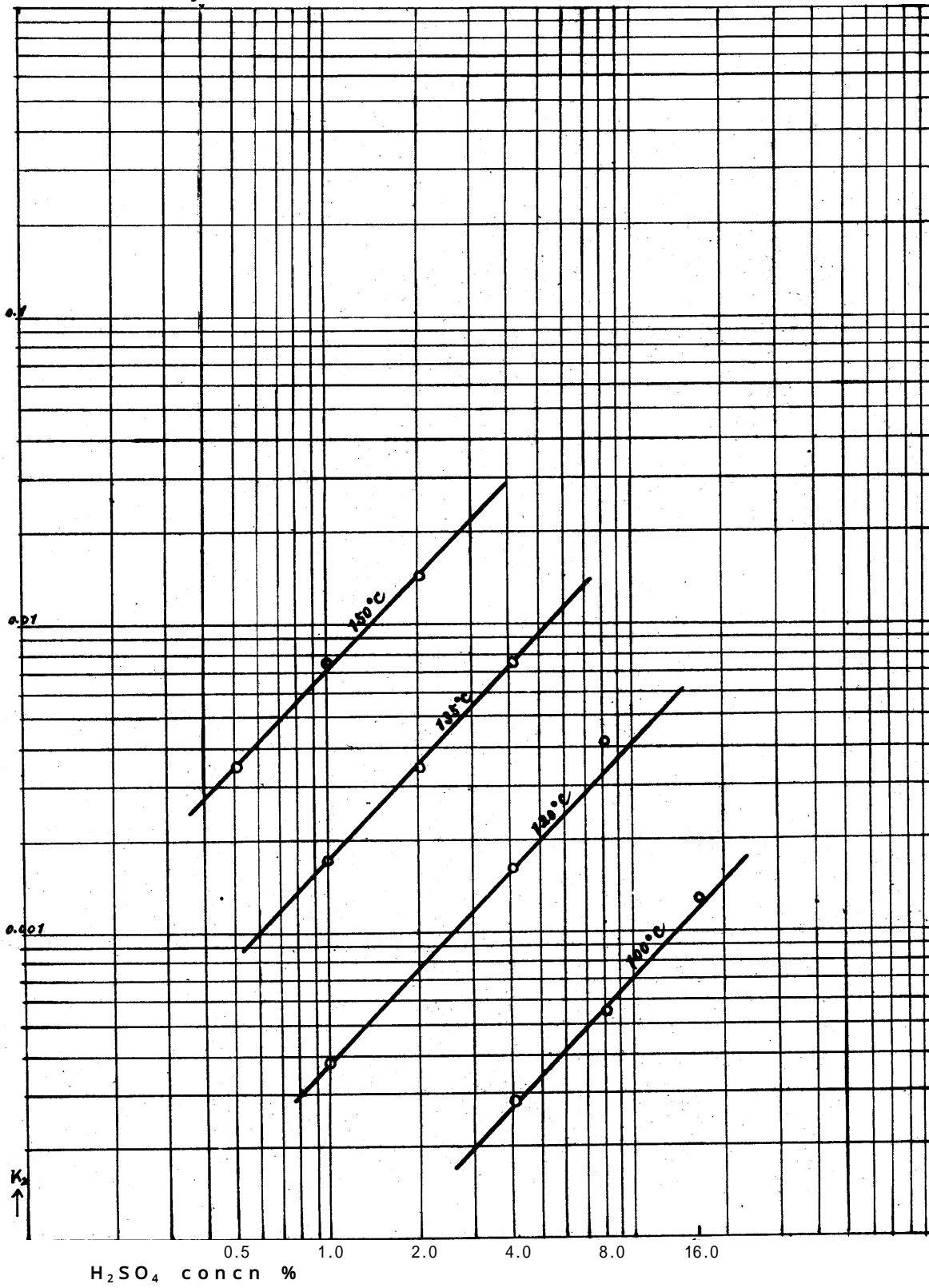


Fig. 15

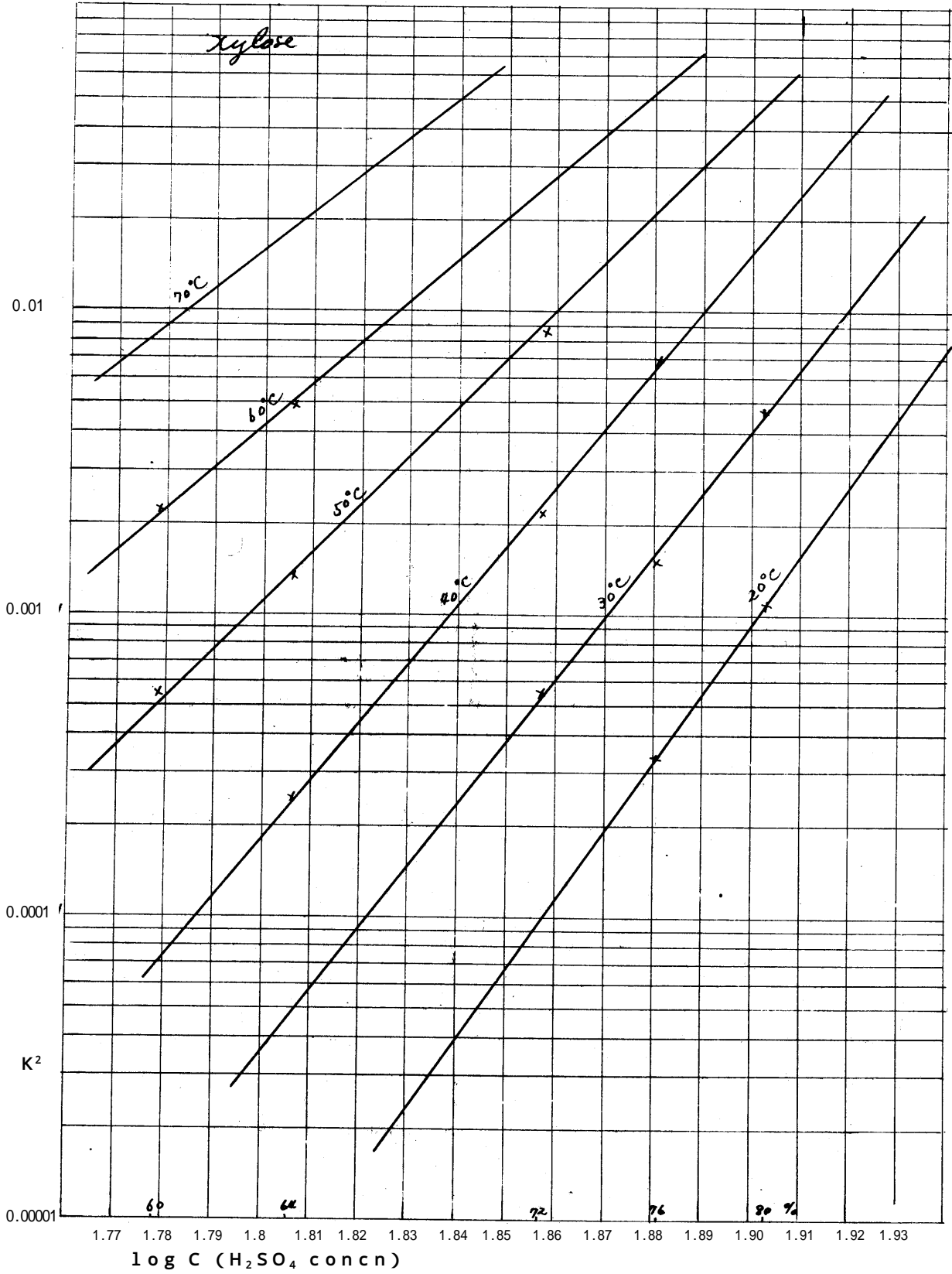


Fig. 16

Galactose

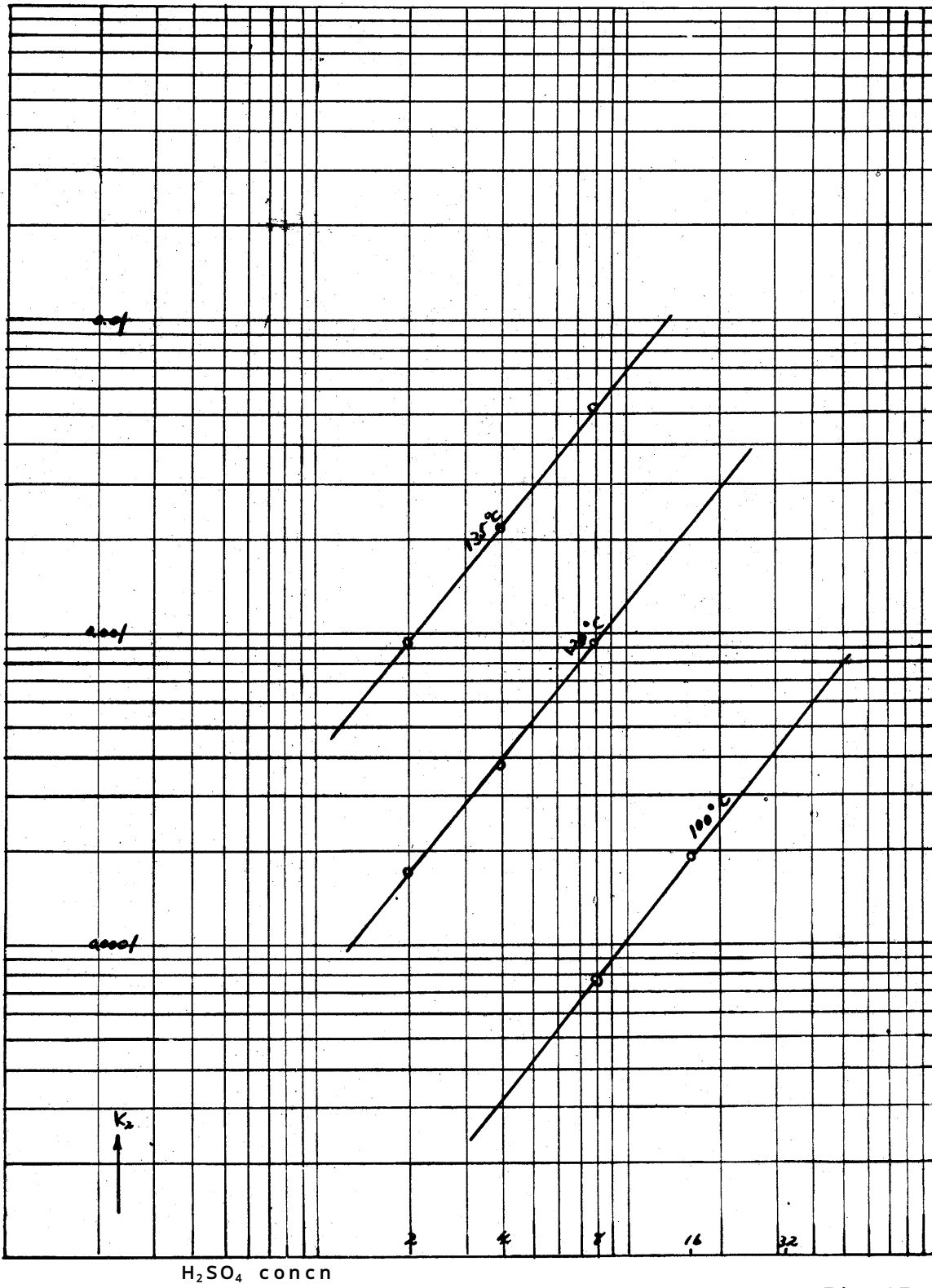


Fig. 17

Mannose

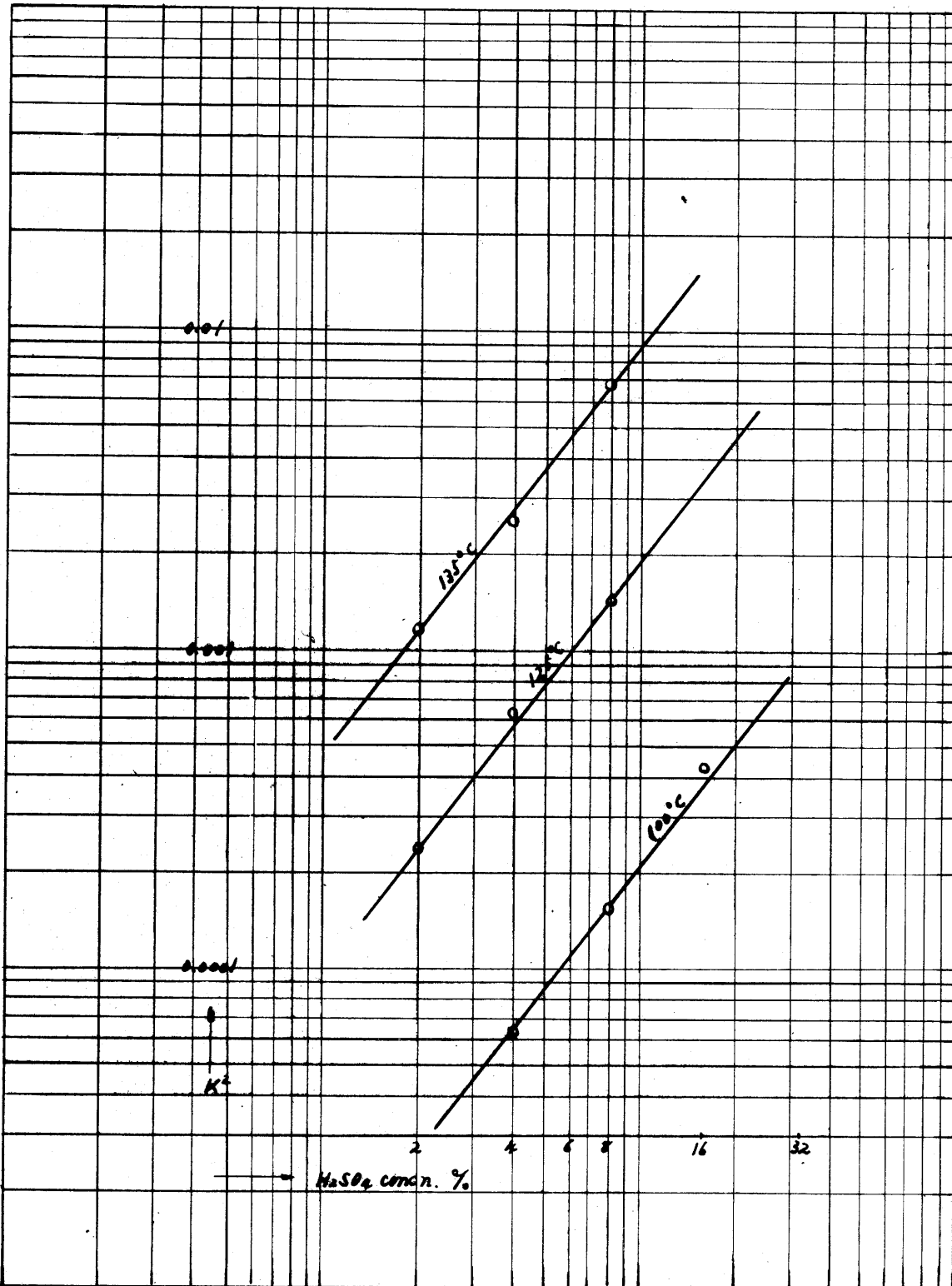


Fig. 18

Fructose

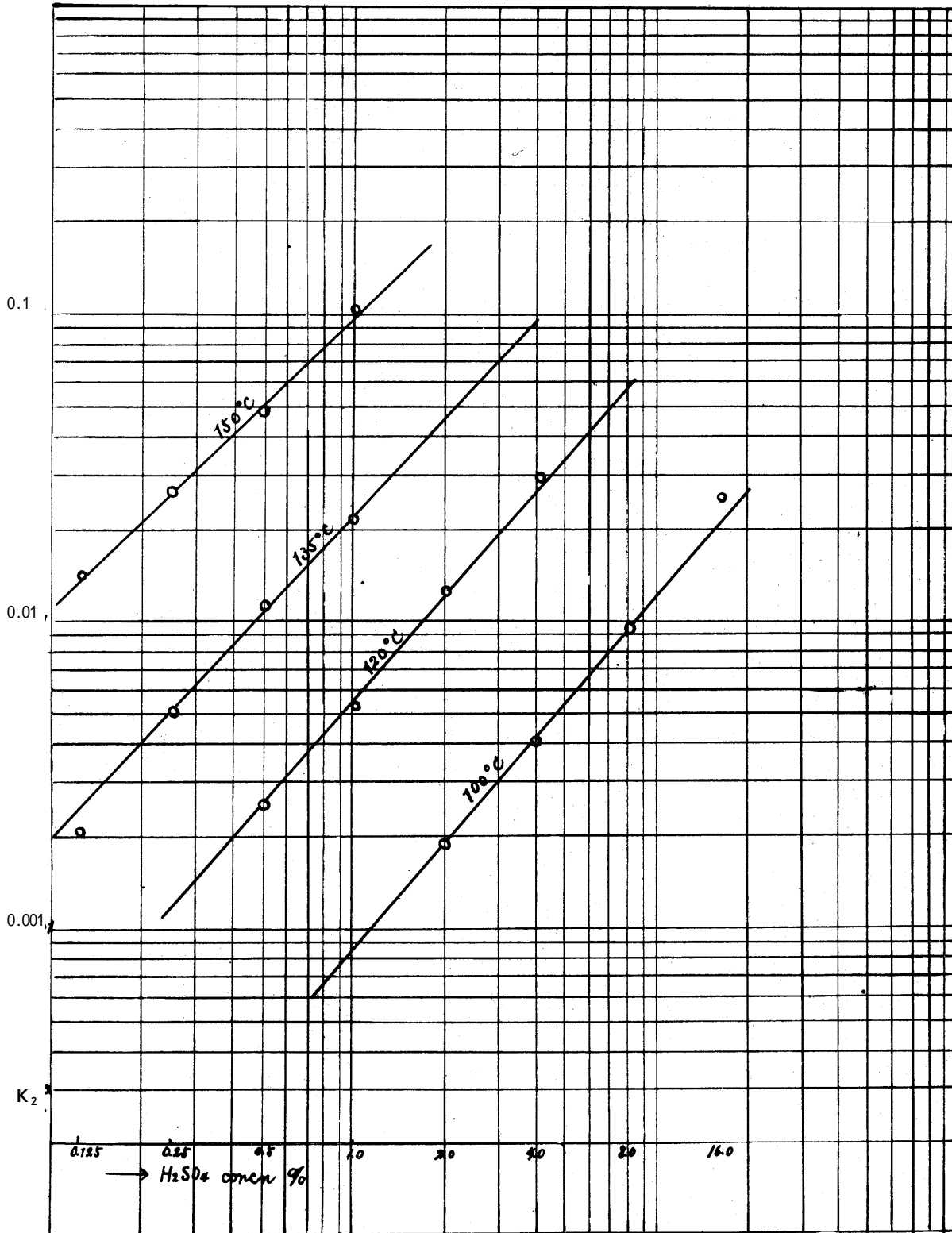


Fig. 19

Fig. b

Glucose

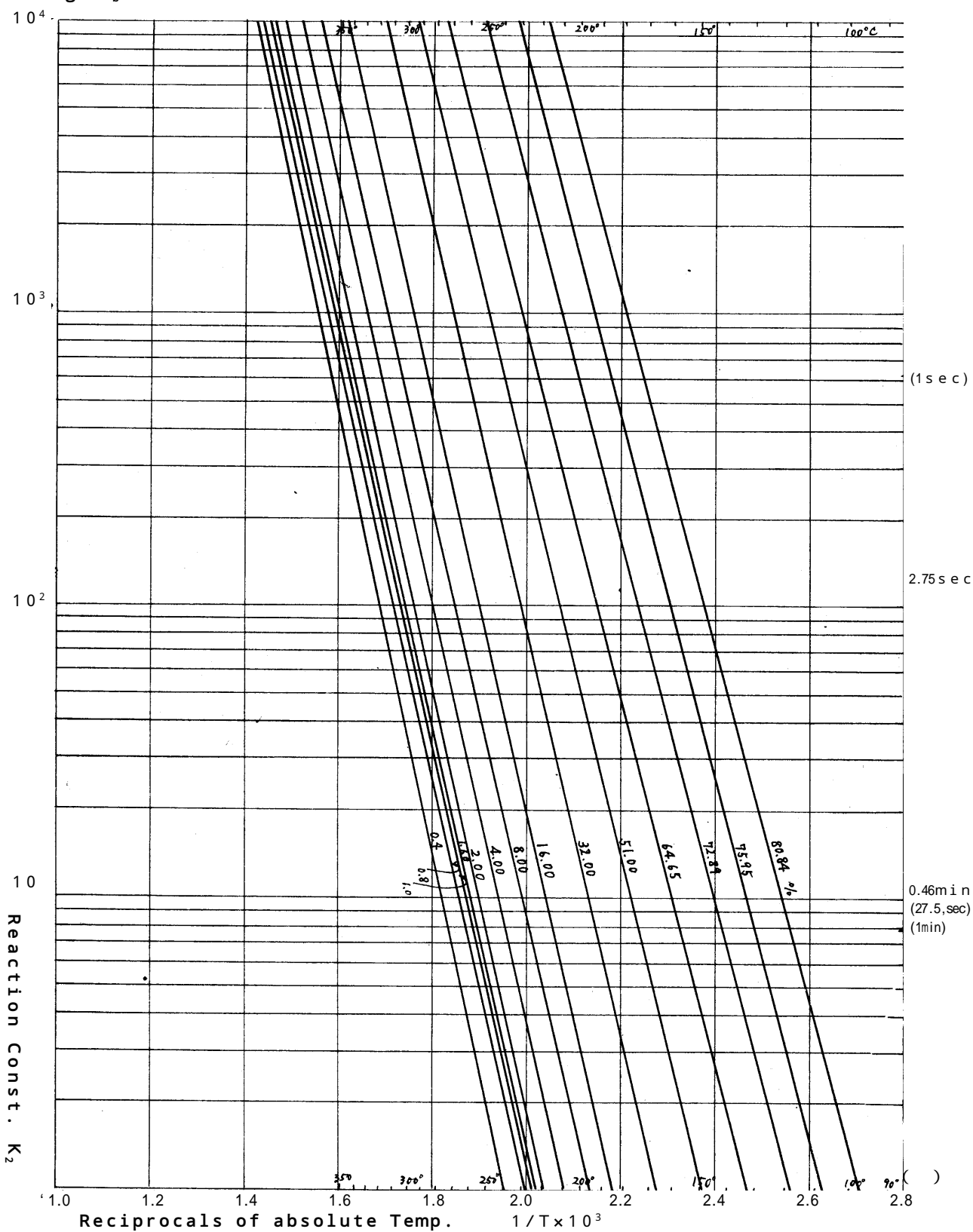


Fig. 20

Fig. a Glucose

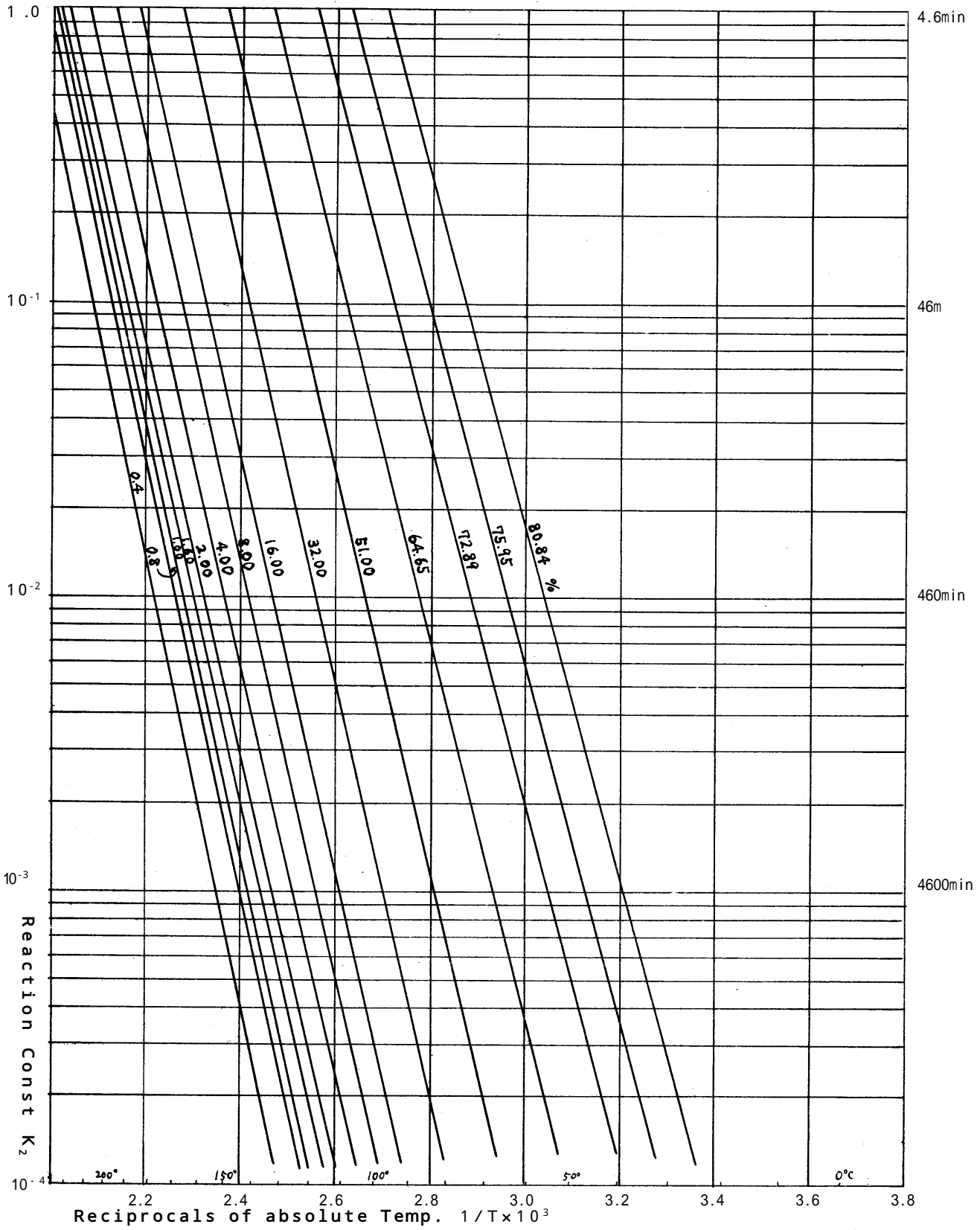


Fig. 21

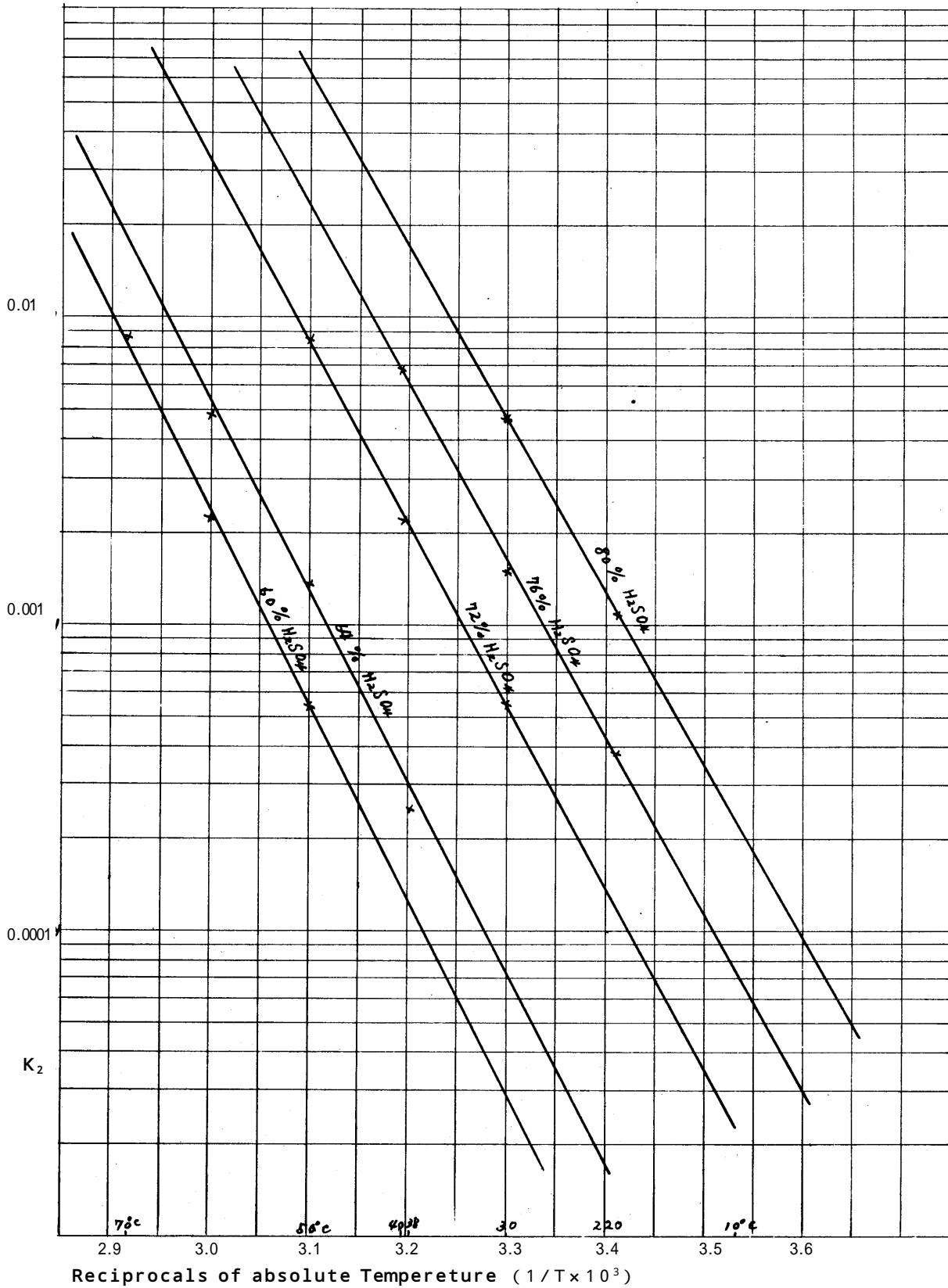


Fig. 22

Fig. a

Xylose

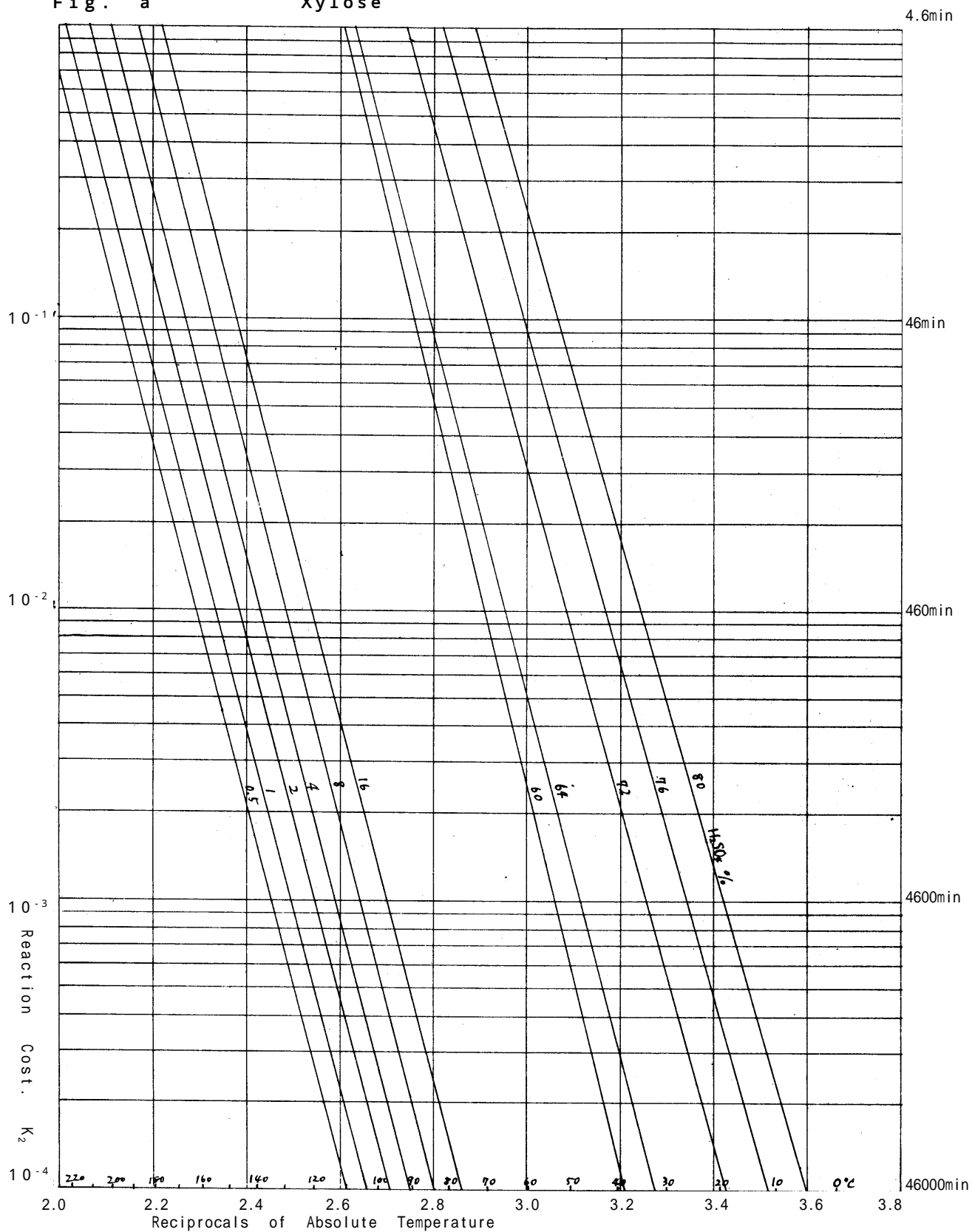


Fig. 23

Fig. Xylose

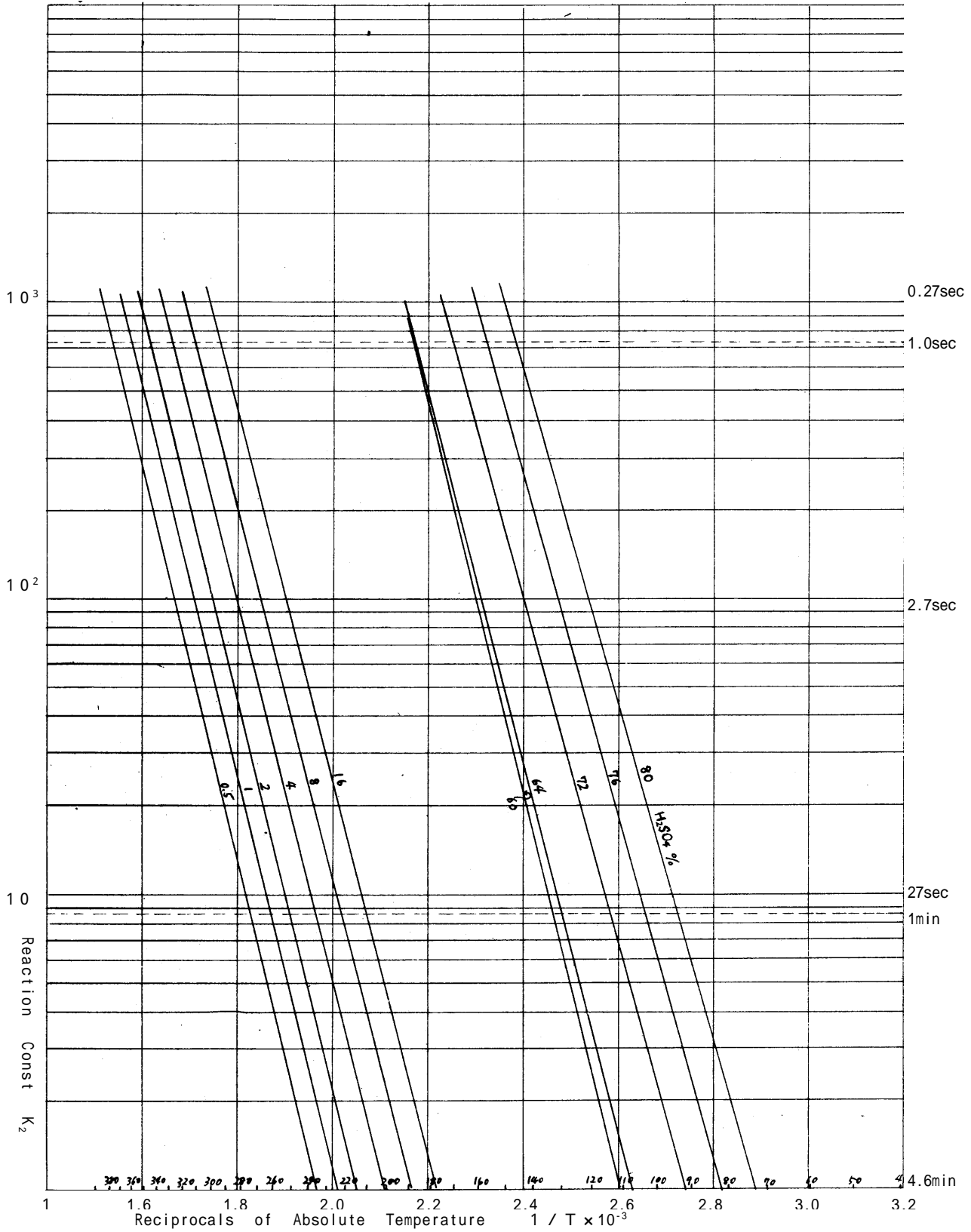


Fig . 24

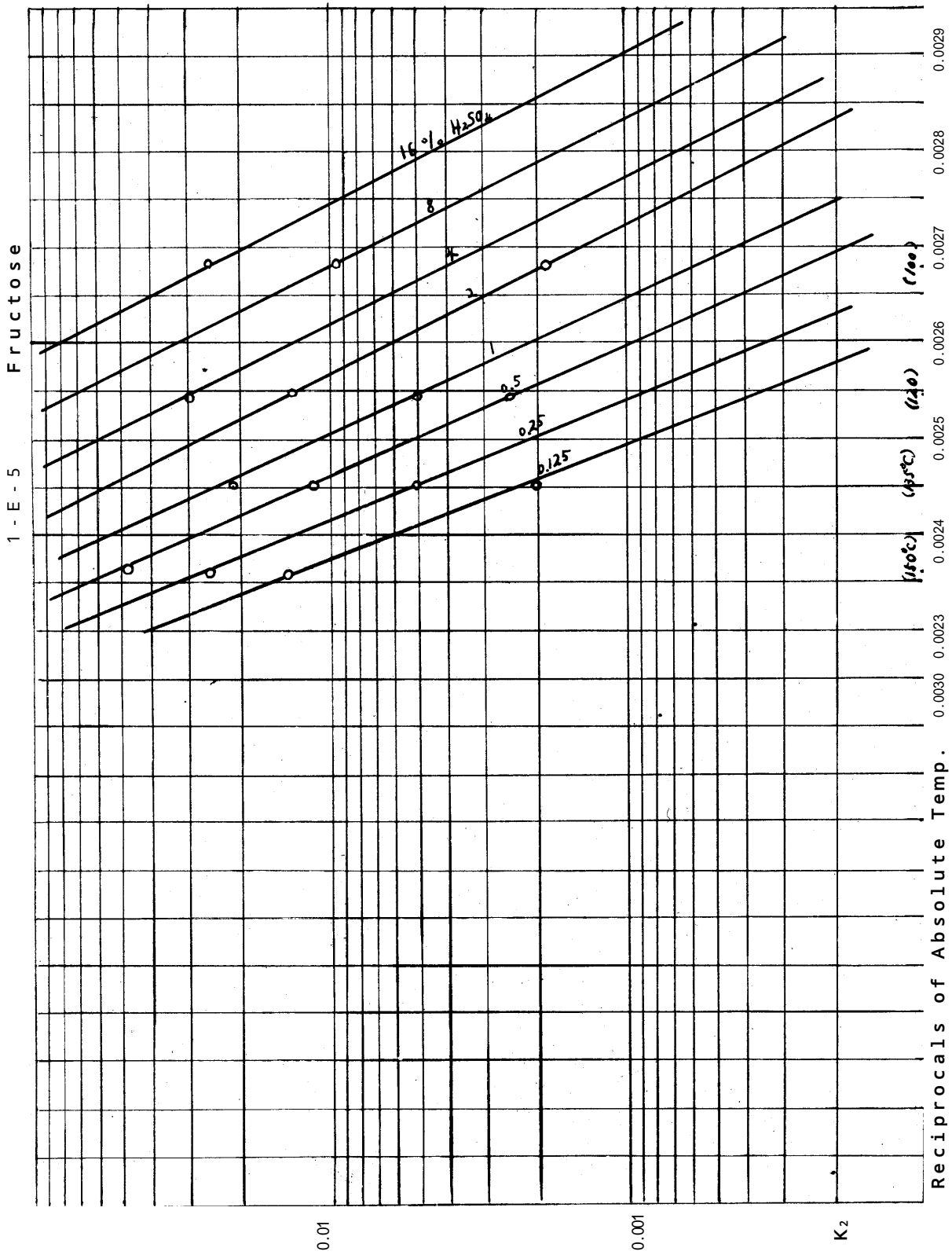


Fig. 25

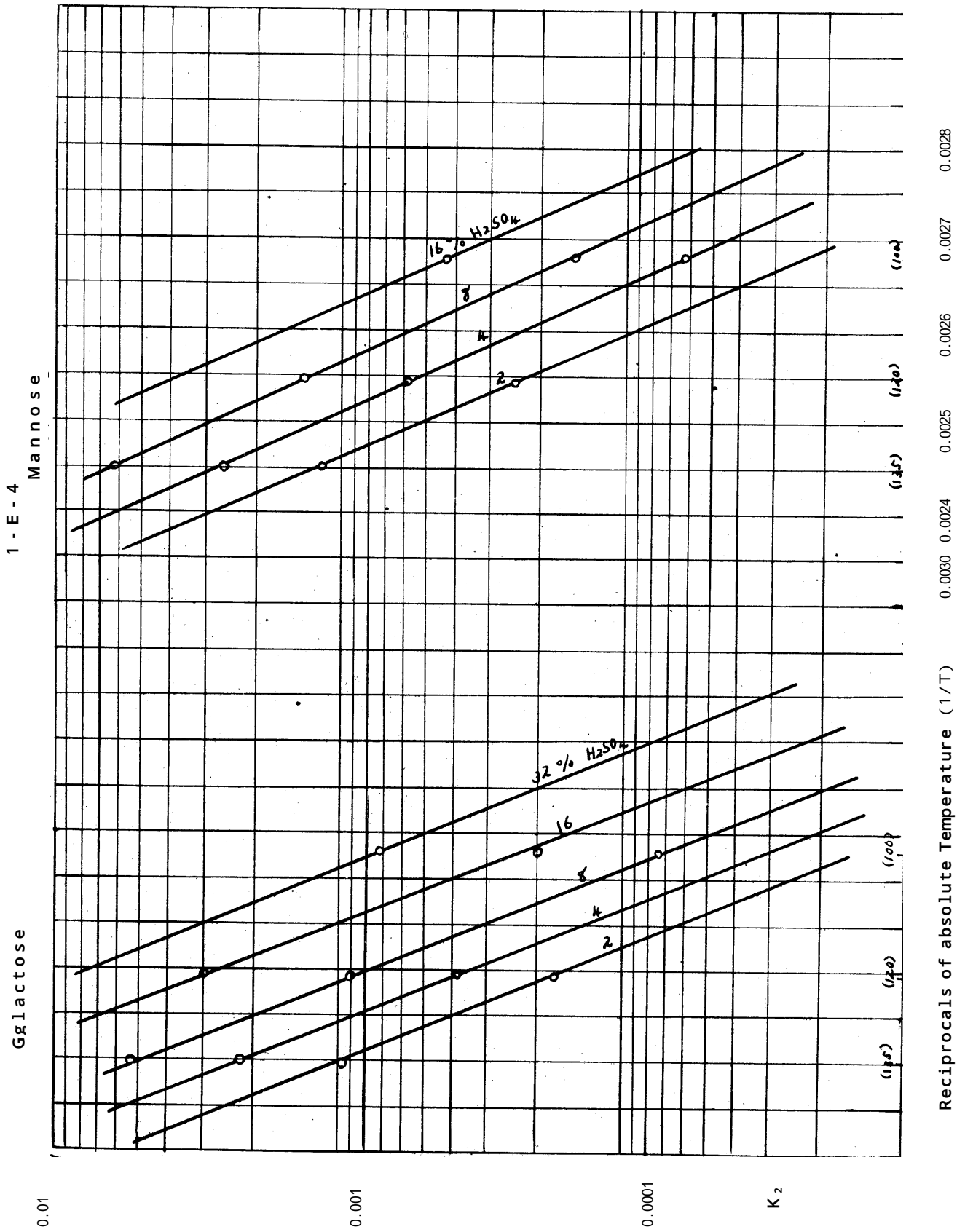


Fig. 26

2-A-1-2-1
Hydrolysis of Cellulose

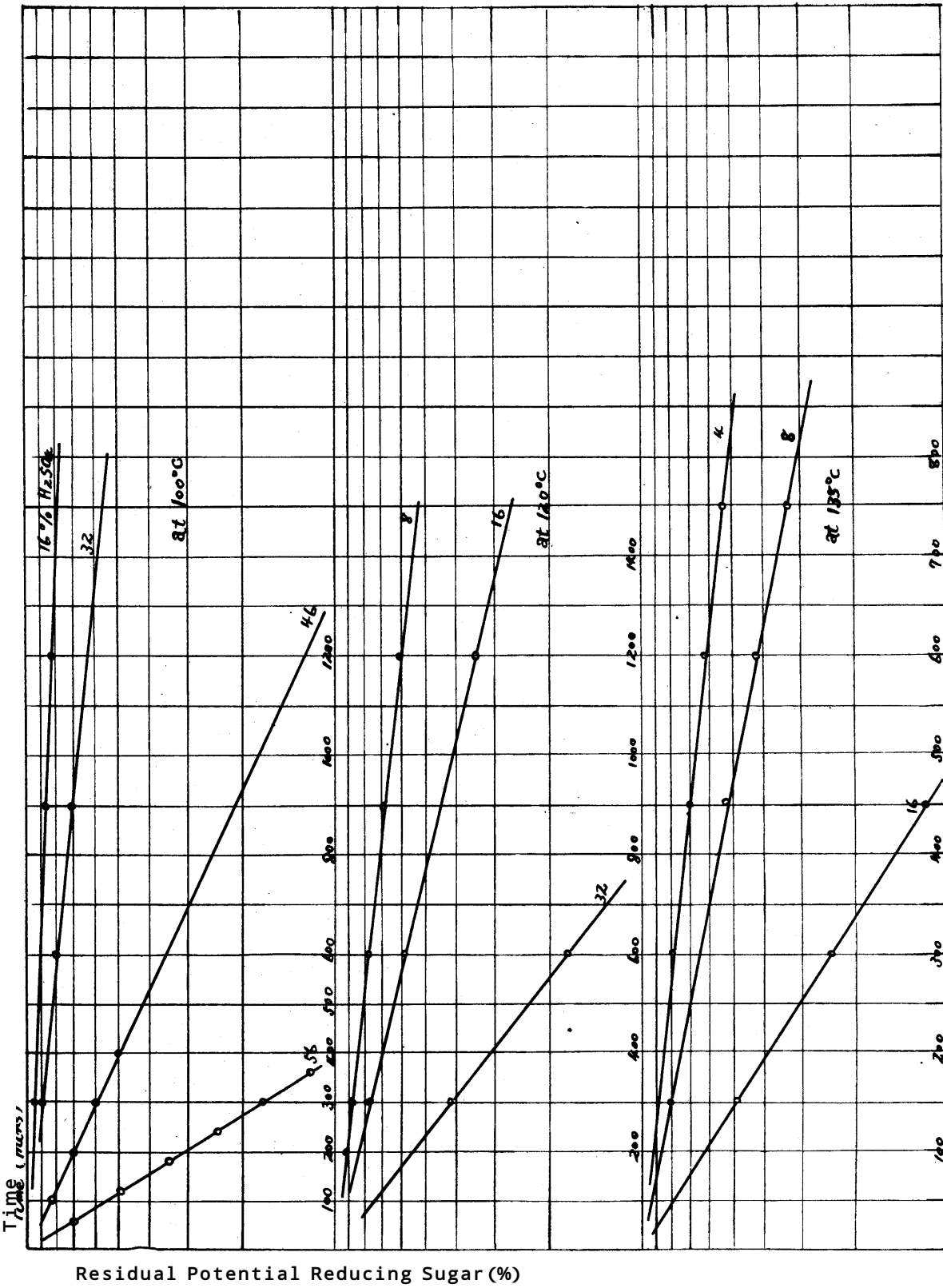


Fig. 27

2 - A - 1 - 2 - 2 Hydrolysis of Cellulose

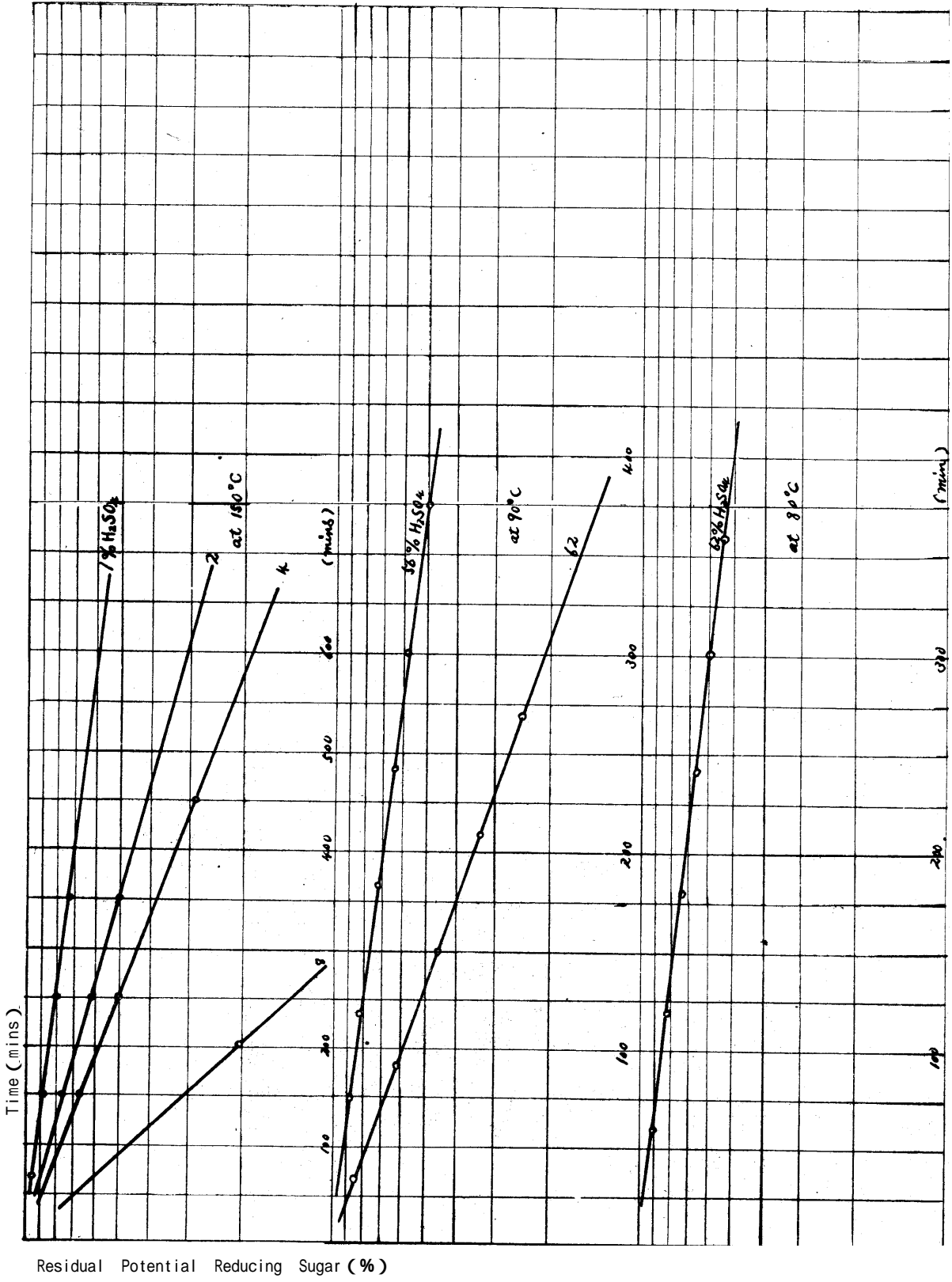
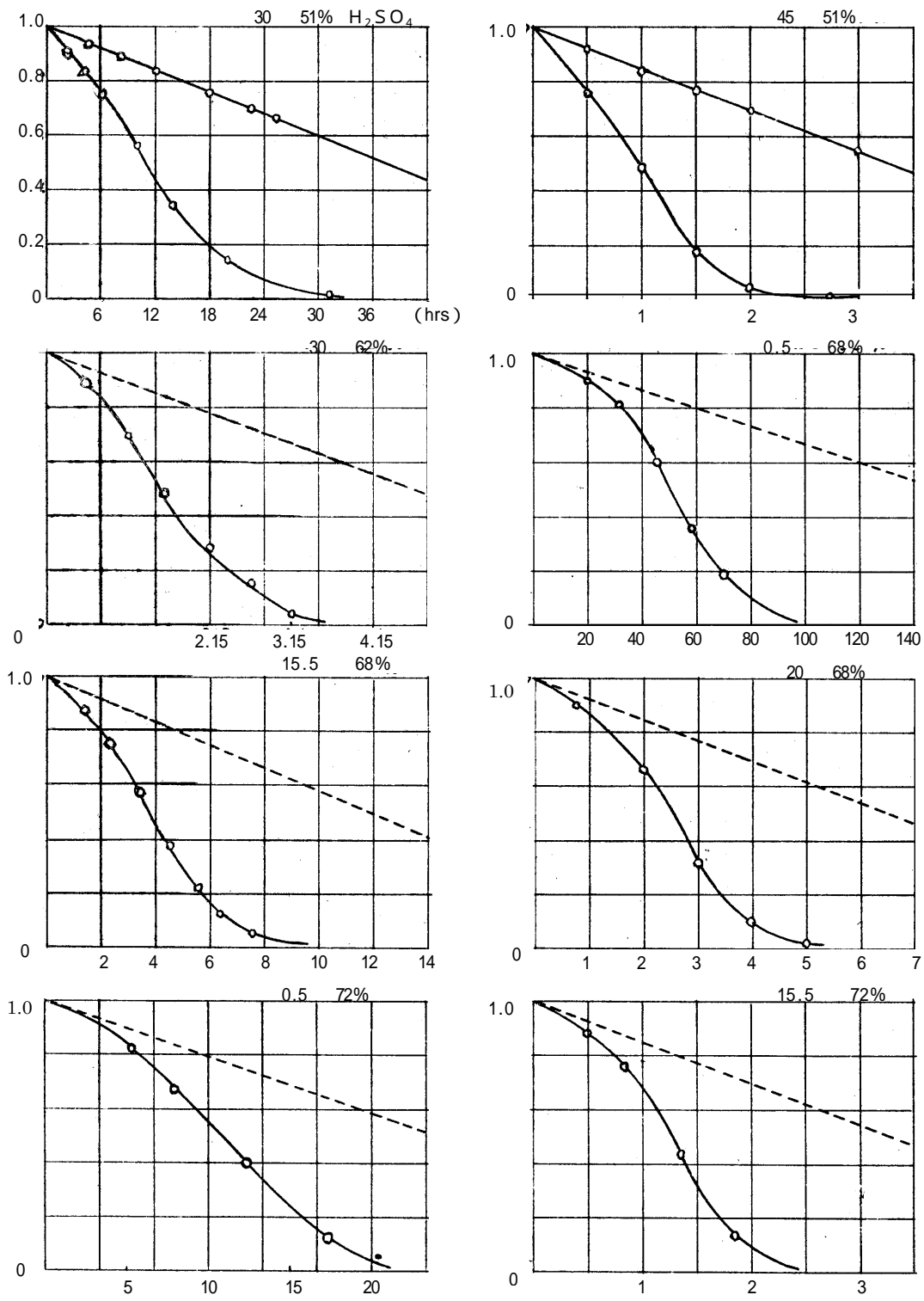


Fig. 28

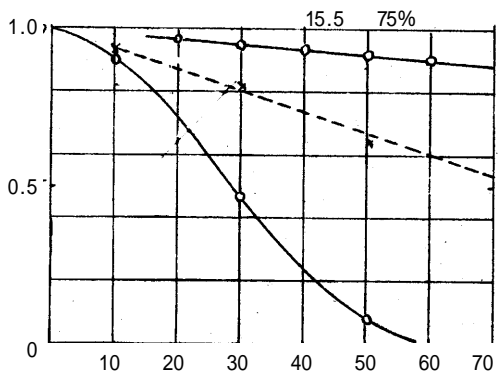
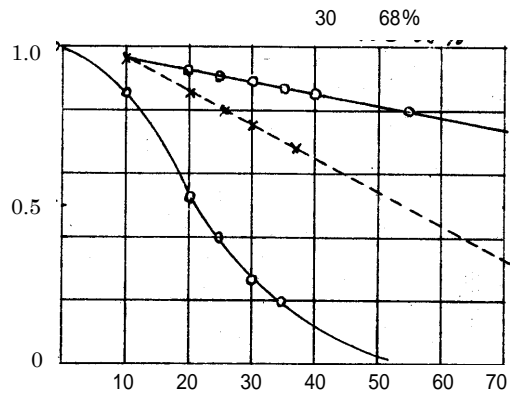
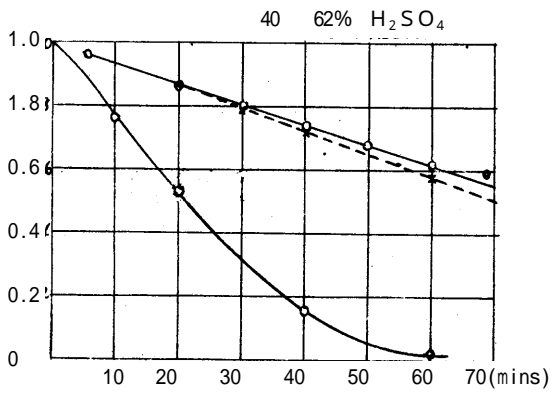
2 - B - 1 - 2 - 1



Cellulose

Fig. 29

1 - B - 1 - 2 - 1



Cellulose

Fig. 30

Degradation of Cellulose
in the strong Sulfuric
Acid

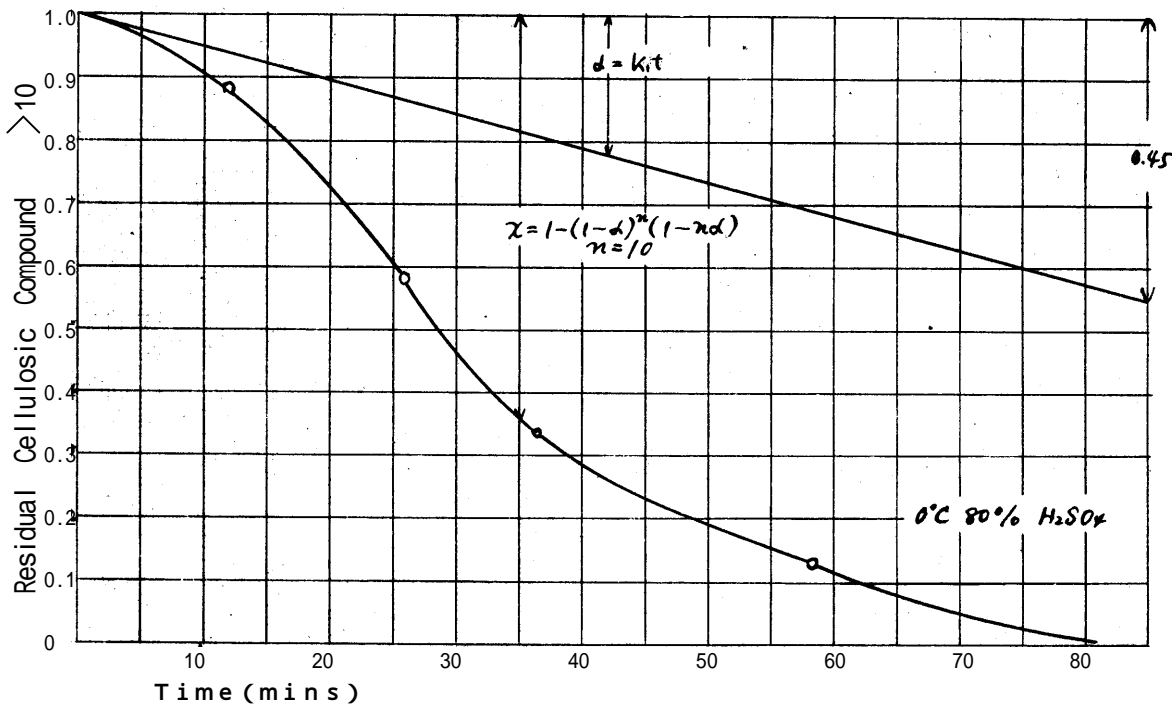
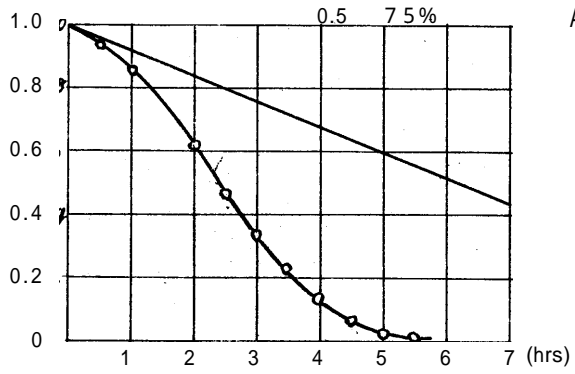


Fig. 31

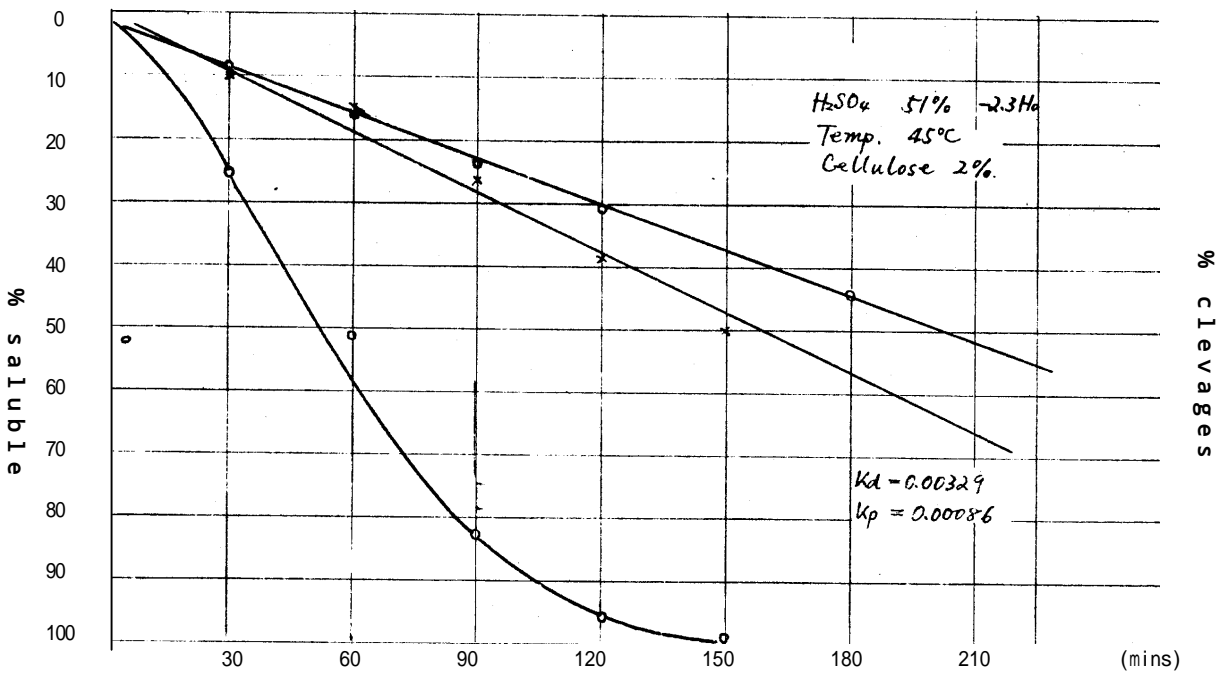
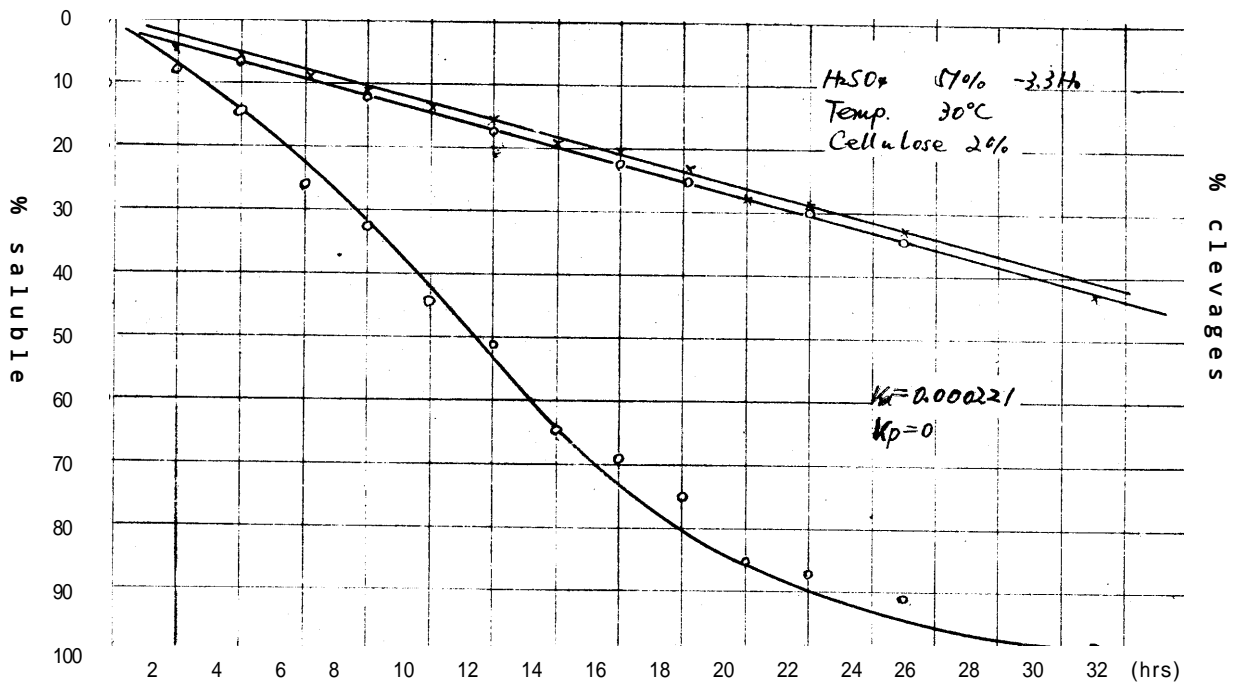


Fig. 32

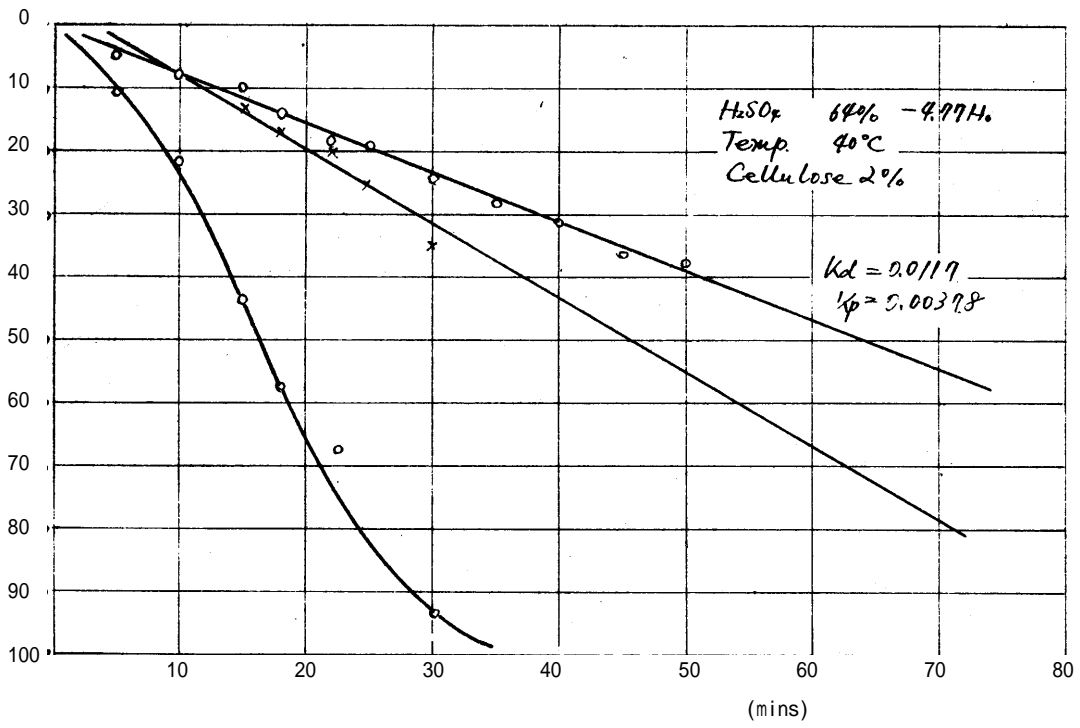
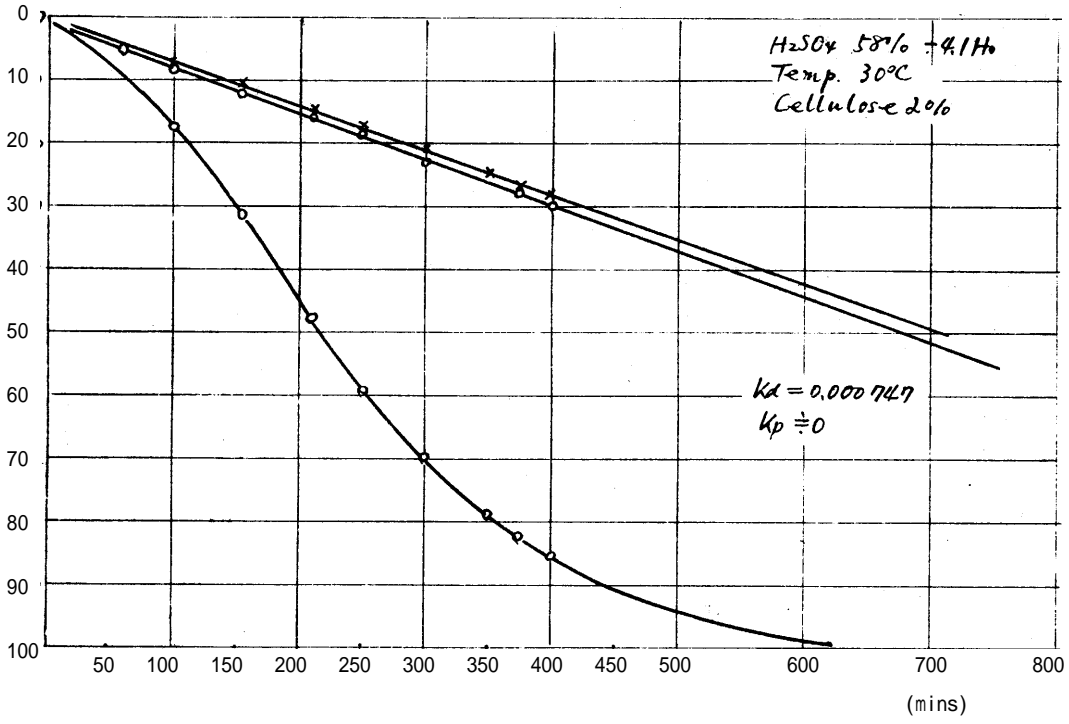


Fig. 33

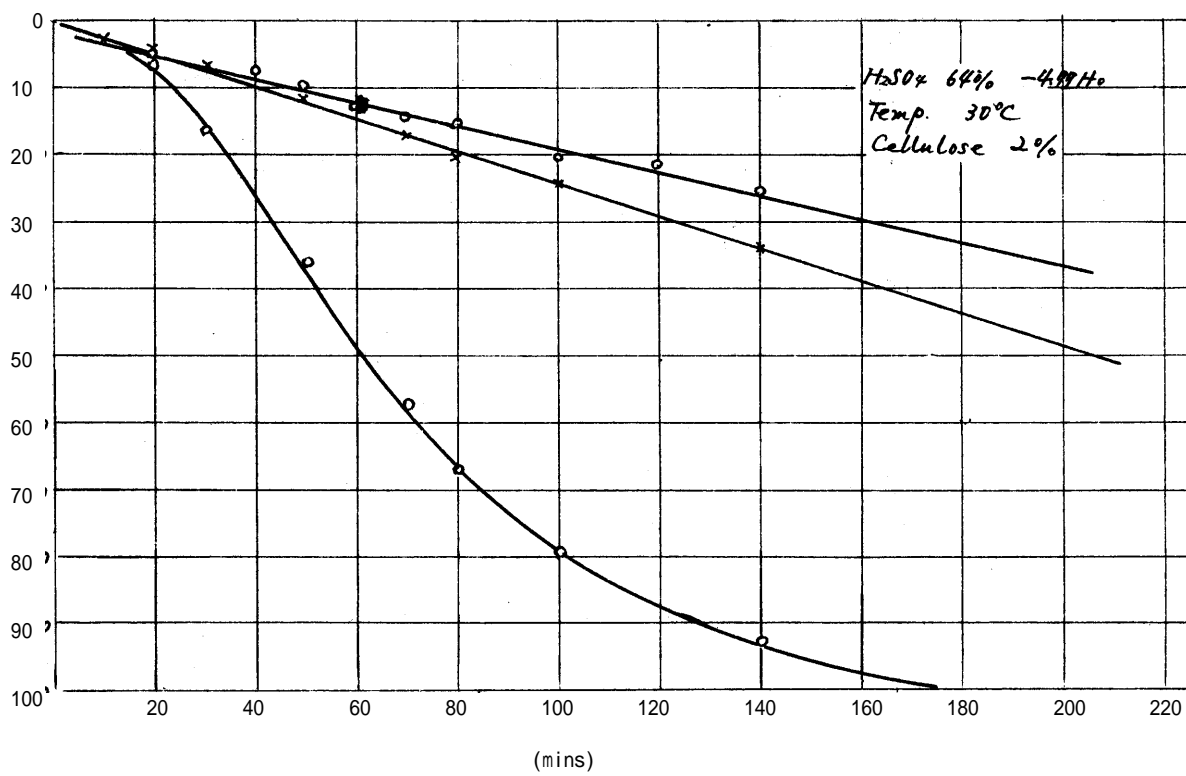
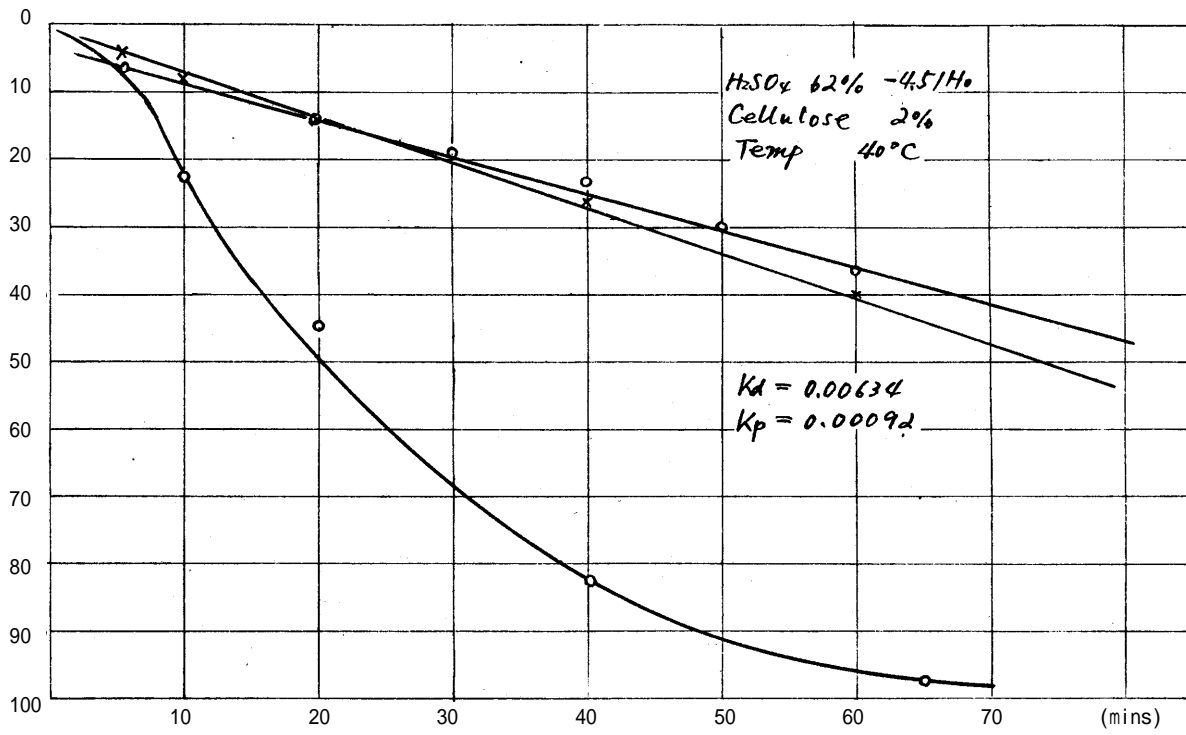


Fig. 34

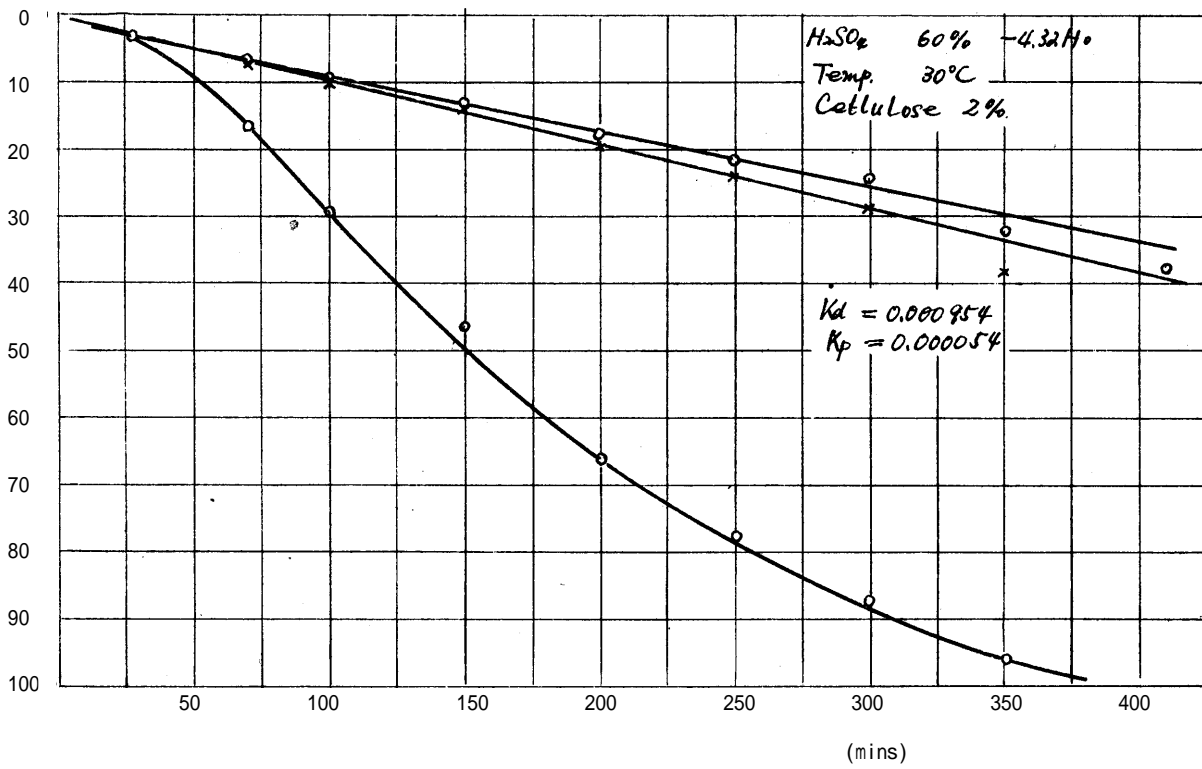
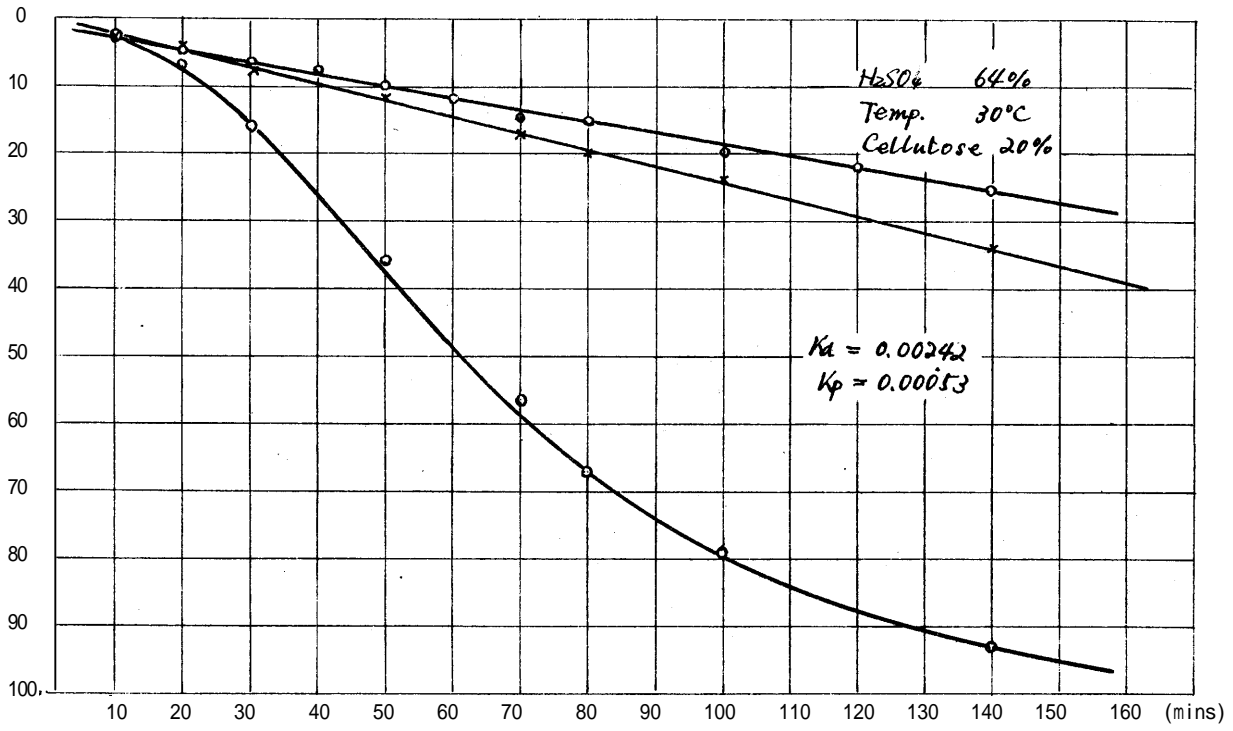


Fig. 35

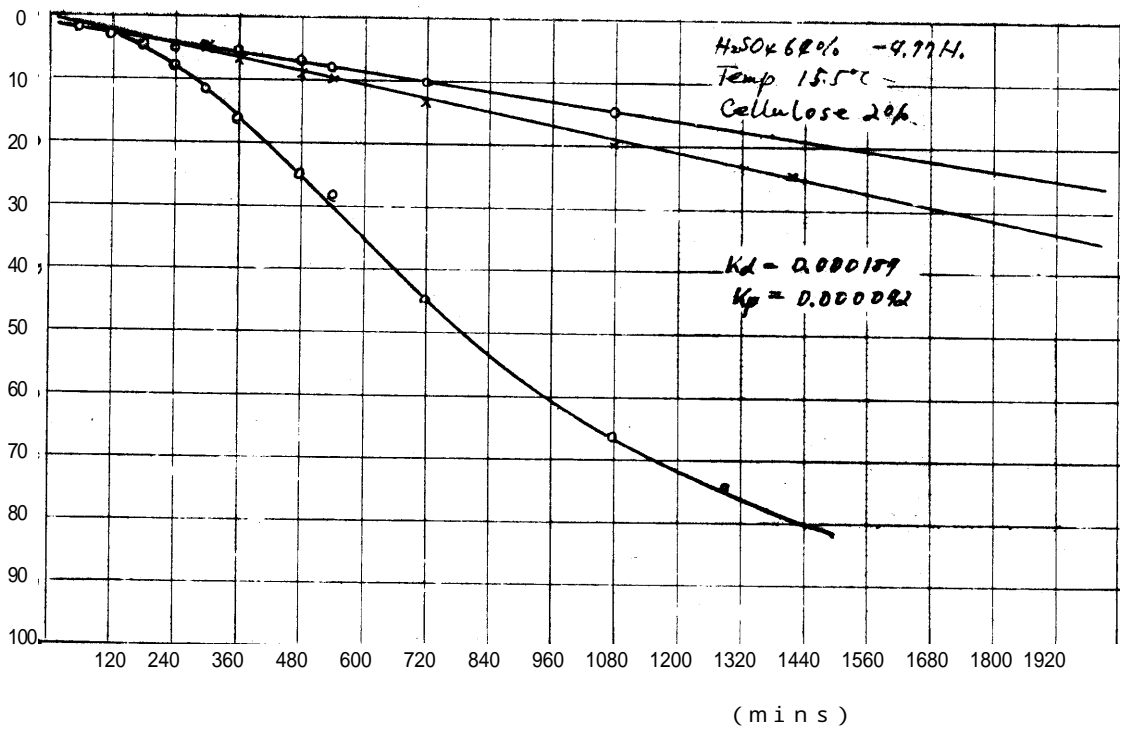
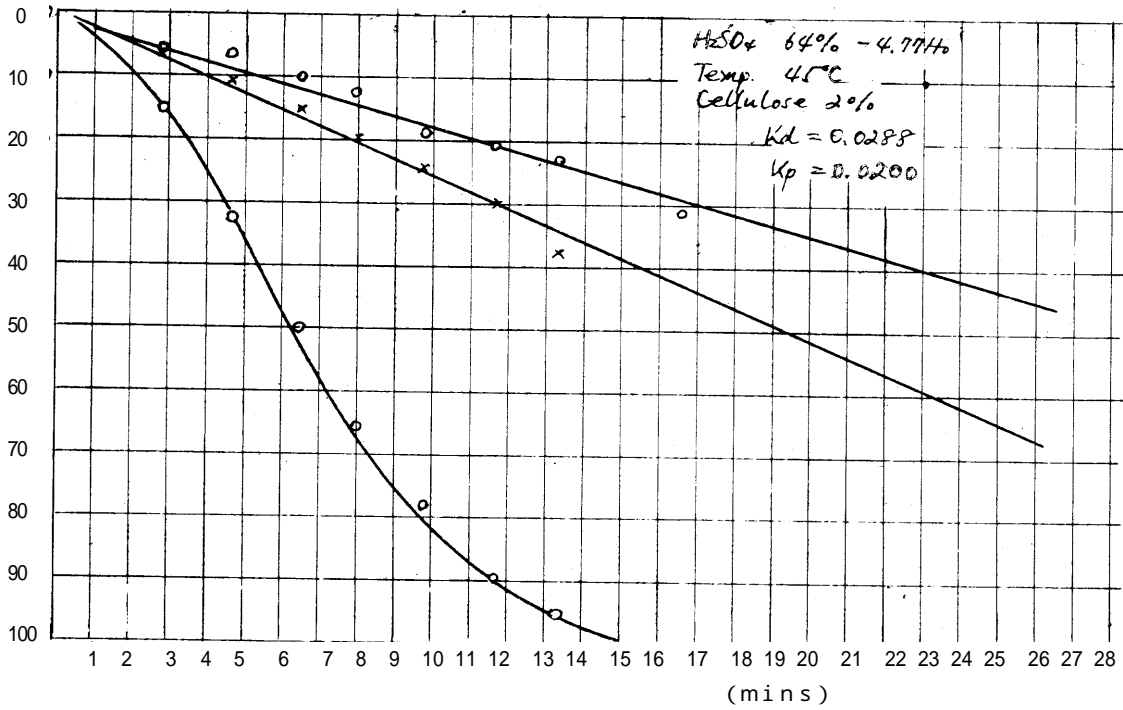


Fig. 36

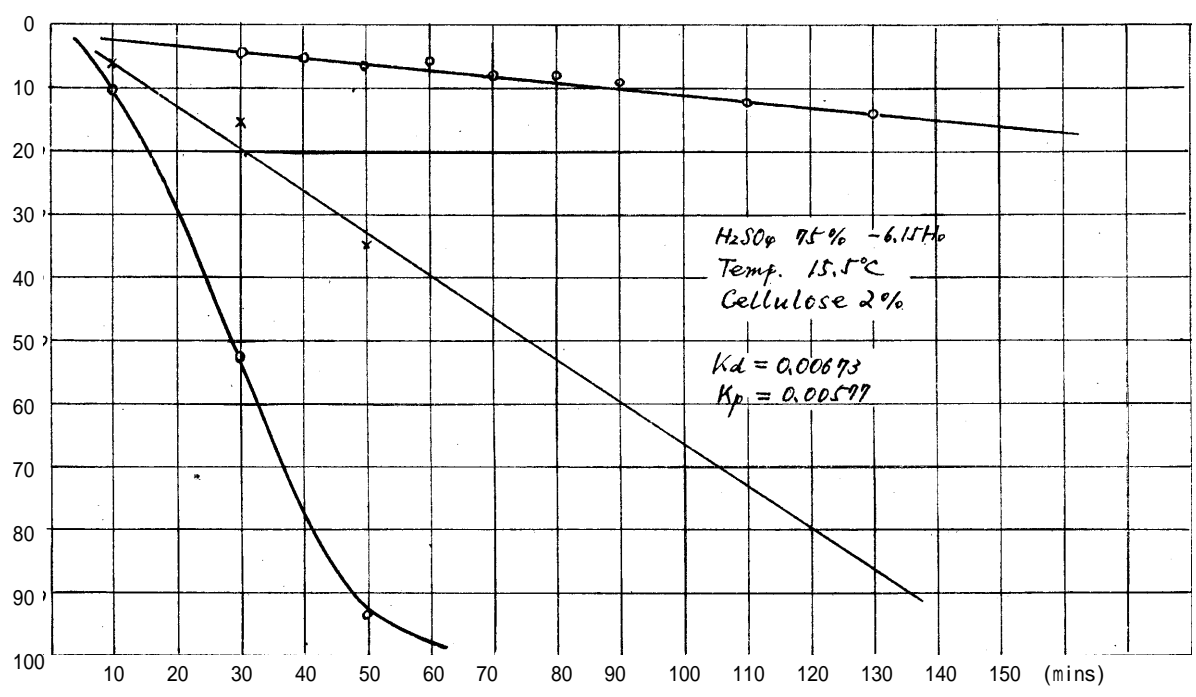
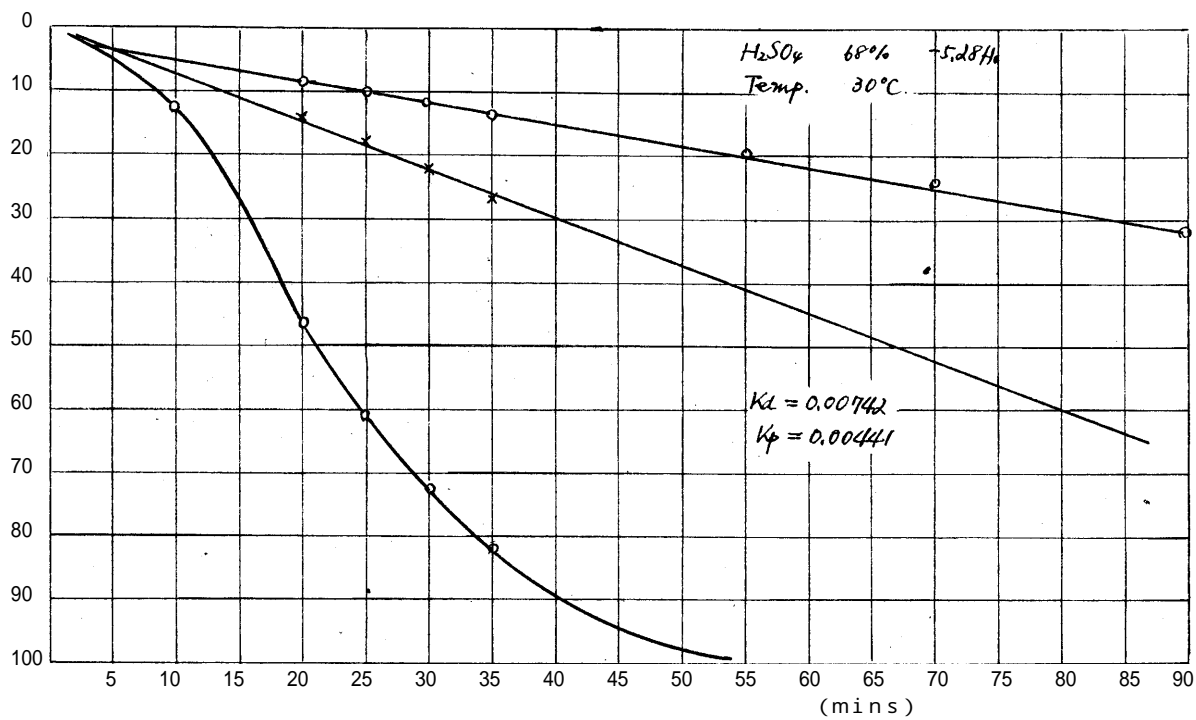


Fig. 37

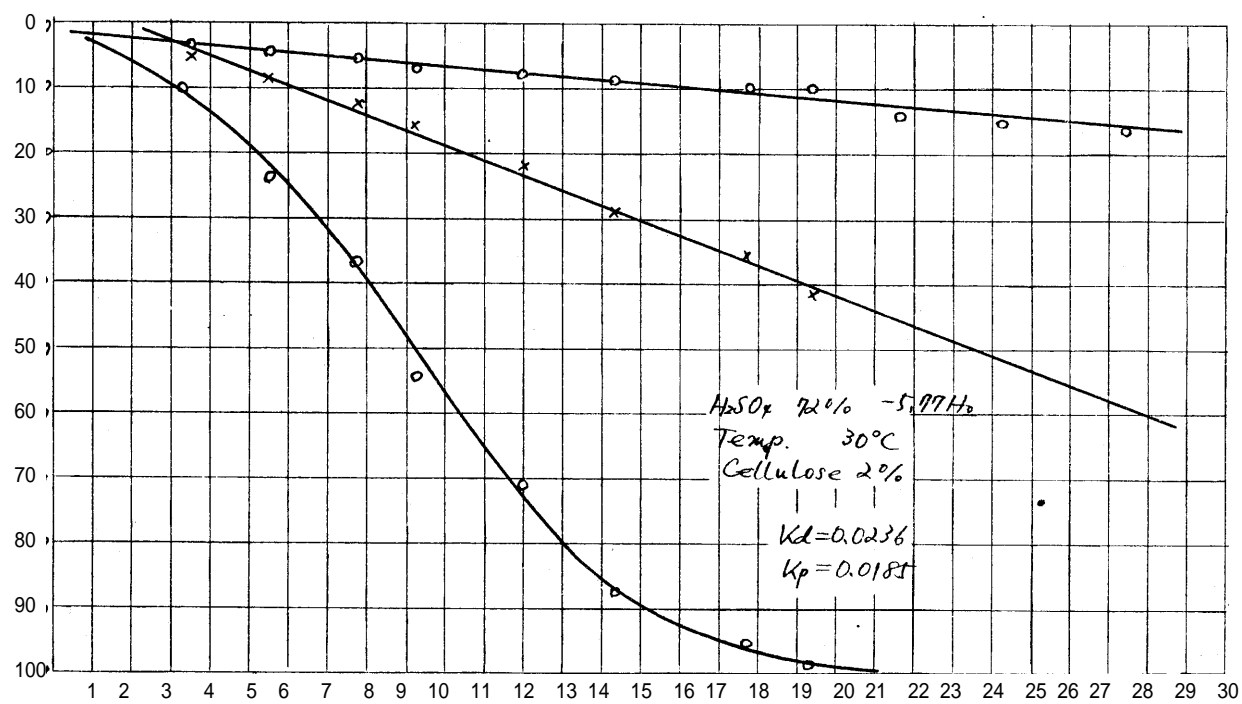
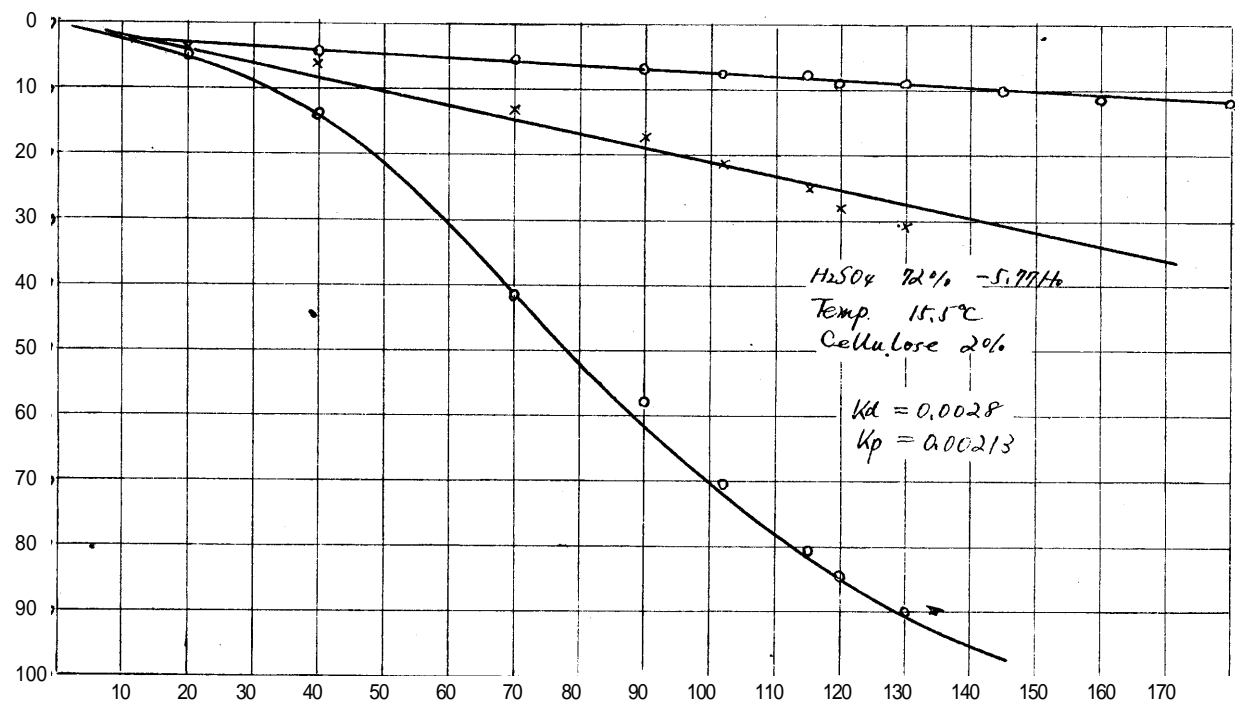


Fig. 38

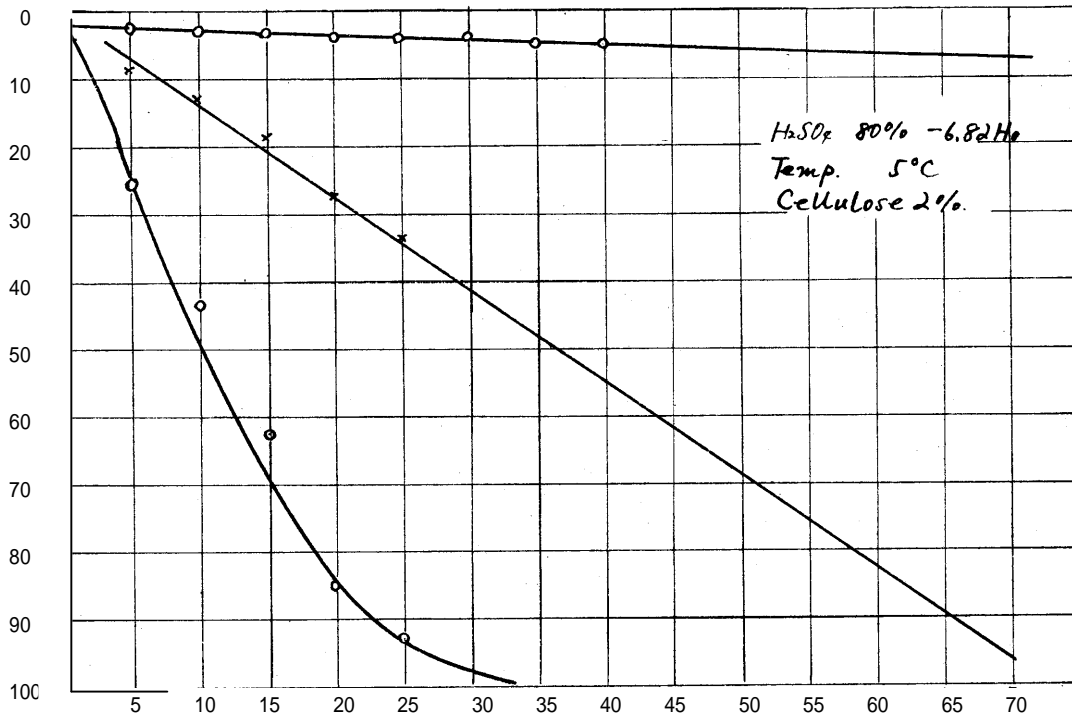


Fig. 39

Hydrolysis of Cellulose

Temp. °C	H ₂ SO ₄		Reaction Constant K ₁ /min.	Half Life mins.	Whole Life mins.	
	%	H ₂ O				
0	80	14.1	-6.84	0.00529	27.5	85
	75	12.83	-6.16	0.00115	144	390
	72	12.01	-5.78	0.000264	640	1700
	68	11.05	-5.28	0.0000555	3600	8100
15.5	72	12.01	-5.78	0.0025	73	180
	68	11.05	-5.28	0.000725	232	620
20	68	11.05	-5.28	0.00125	120	360
30	62	9.64	-4.58	0.00194	87	232
	51	7.35	-3.34	0.000227	696	1980
45	51	7.35	-3.34	0.0025	73	180
80	62	9.64	-4.58	0.00156	450.9	
90	62	9.64	-4.58	0.00561	125	
	56	8.35	-3.9	0.00193	364	
	56	8.35	-3.9	0.00599	117	
100	46	(6.45)	-2.82	0.00162	428	
	32	(3.94)	-1.685	0.000406	1760	
	16	(1.82)	-0.61	0.000147	4690	
	32	(3.94)	-1.685	0.00289	240	
120	16	(1.82)	-0.61	0.000824	841	
	8	(0.86)	0	0.000309	2240	
	16	(1.82)	-0.61	0.00473	147	
135	8	(0.86)	0	0.00152	456	
	4	(0.42)		0.000781	1140	
	8	(0.86)	0	0.00848	122	
150	4	(0.42)		0.00403	175	
	2	(0.22)		0.00200	346	
	1			0.000787	894	

Fig. 40

Hydrolysis of Cellulose()

H ₂ SO ₄ Concn. %	Temp. °C	Reaction Constant K ₁ /mins.	av. D. P. K/min.	K _p /min.
51	30	0.000221	0.00027	0
51	45	0.00288	0.0028	0.00086
58	30	0.000747	0.000742	≠ 0
64	40	0.0117	0.00823	0.00375
68	30	0.00742	0.00377	0.00441
62	40	0.00663	0.0062	0.00062
75	15.5	0.00673	0.00107	0.00577
64	30	0.00242	0.00191	0.00053
60	30	0.000954	0.00089	0.000104
64	45	0.0288	0.0176	0.0094
64	15.5	0.000187	0.000131	0.000041
72	15.5	0.00245	0.000633	0.00174
72	30	0.0236	0.0061	0.00185
80	5	0.0118	0.00057	0.00112

Fig. 41

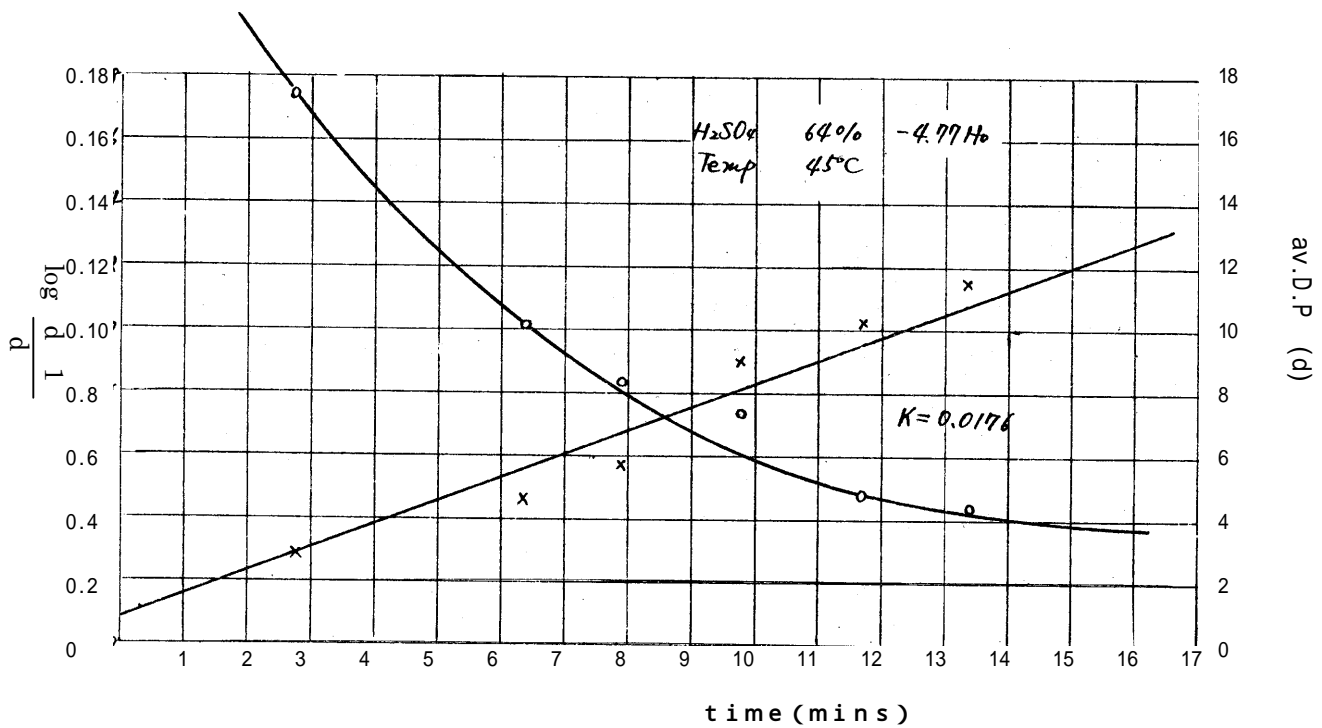
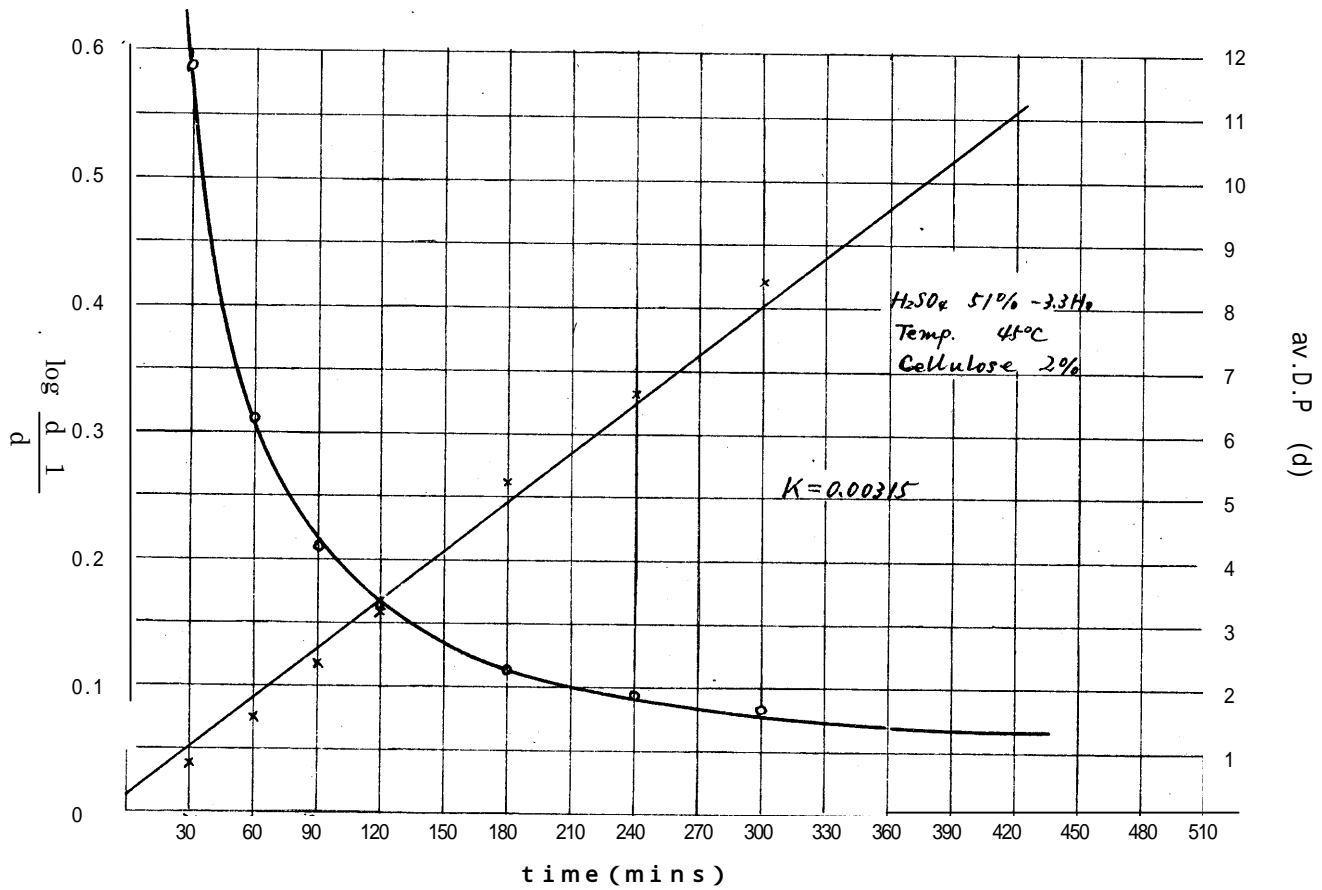


Fig. 42

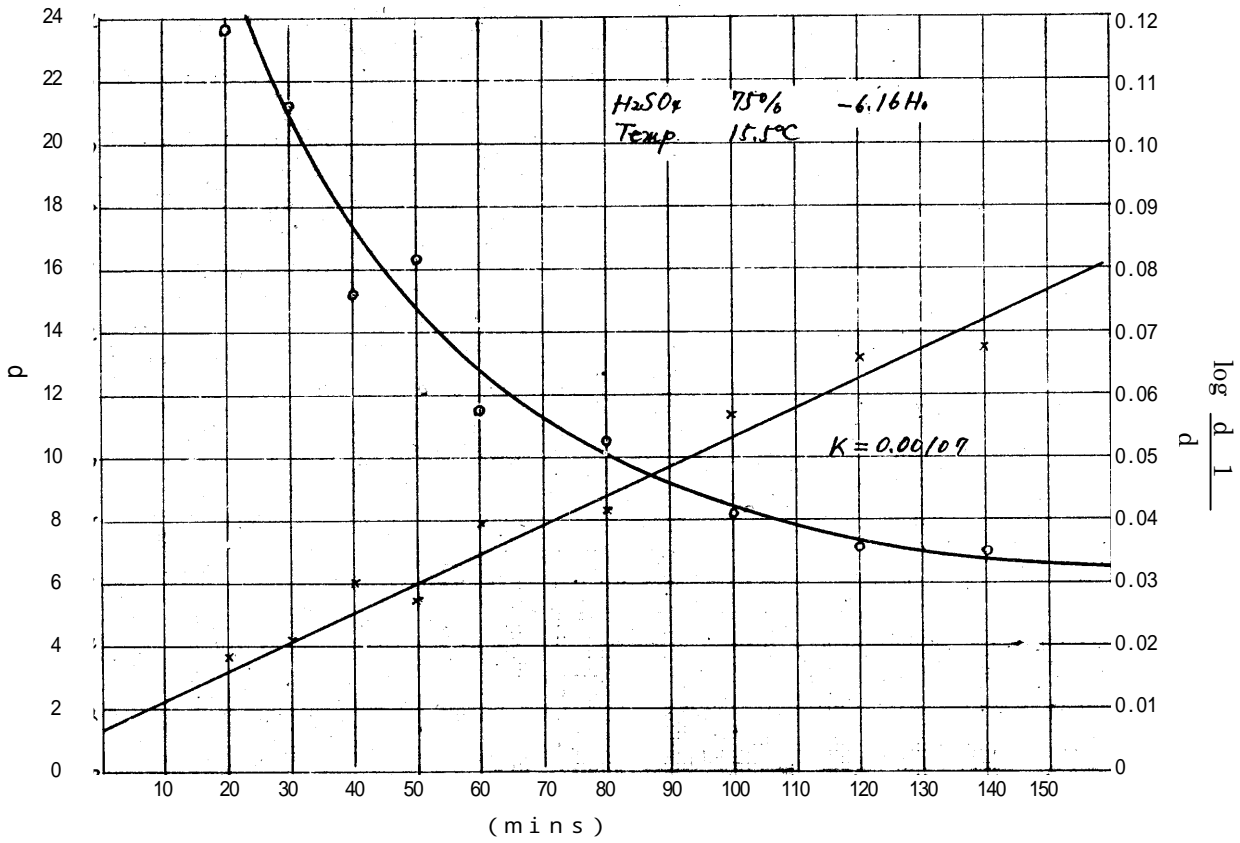
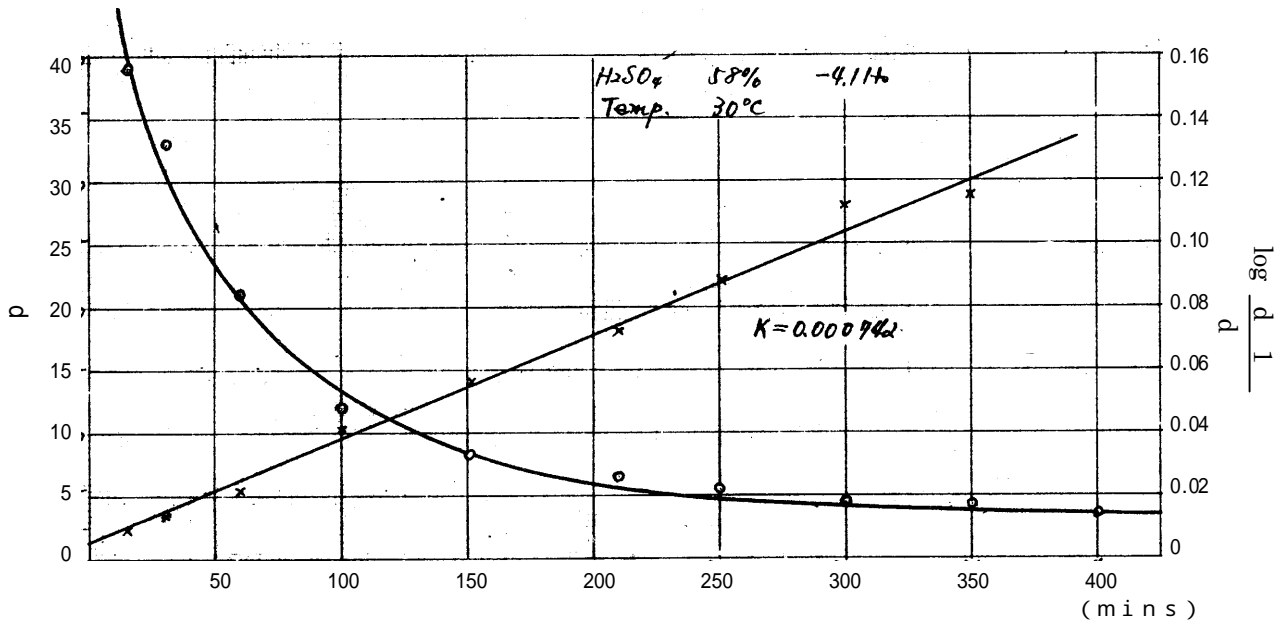


Fig. 43

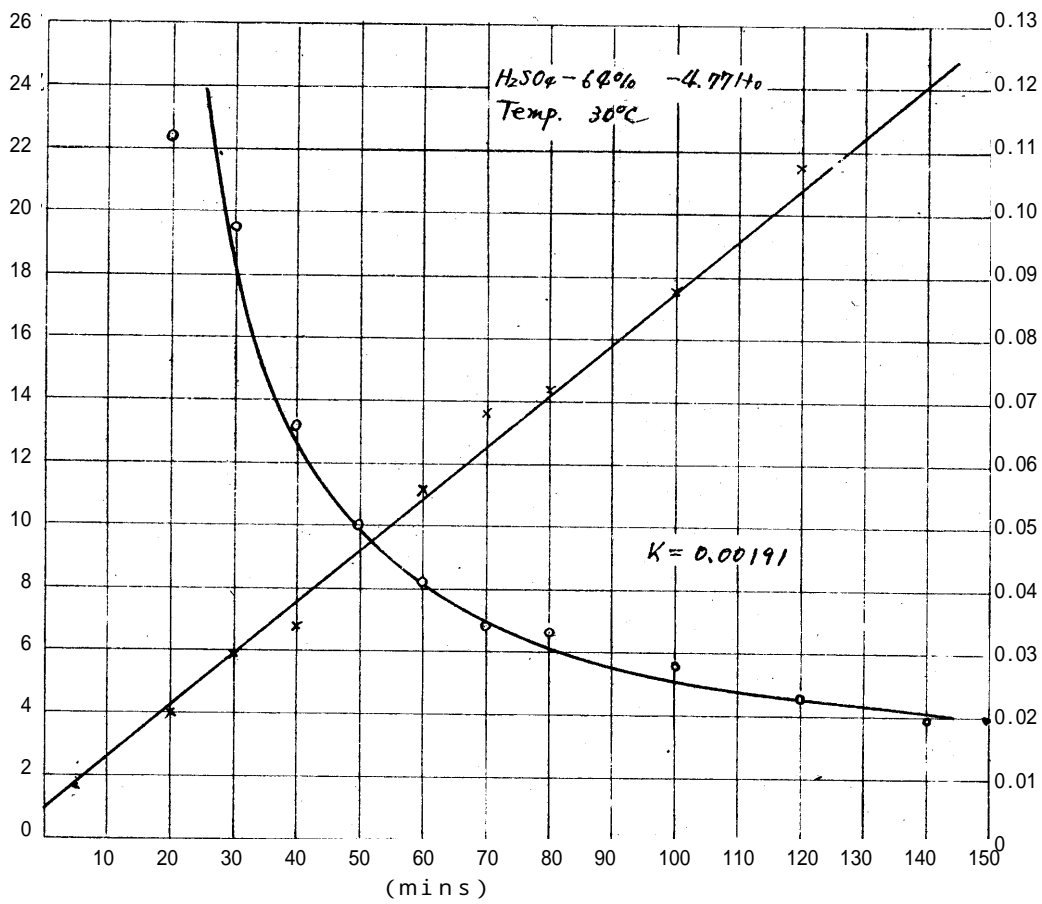
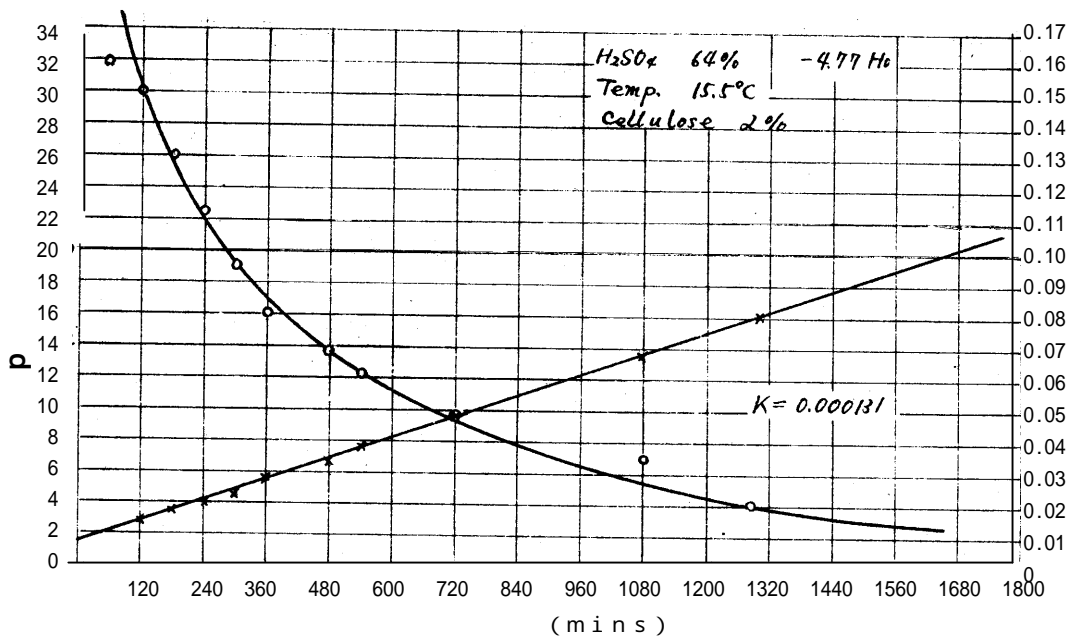


Fig. 44

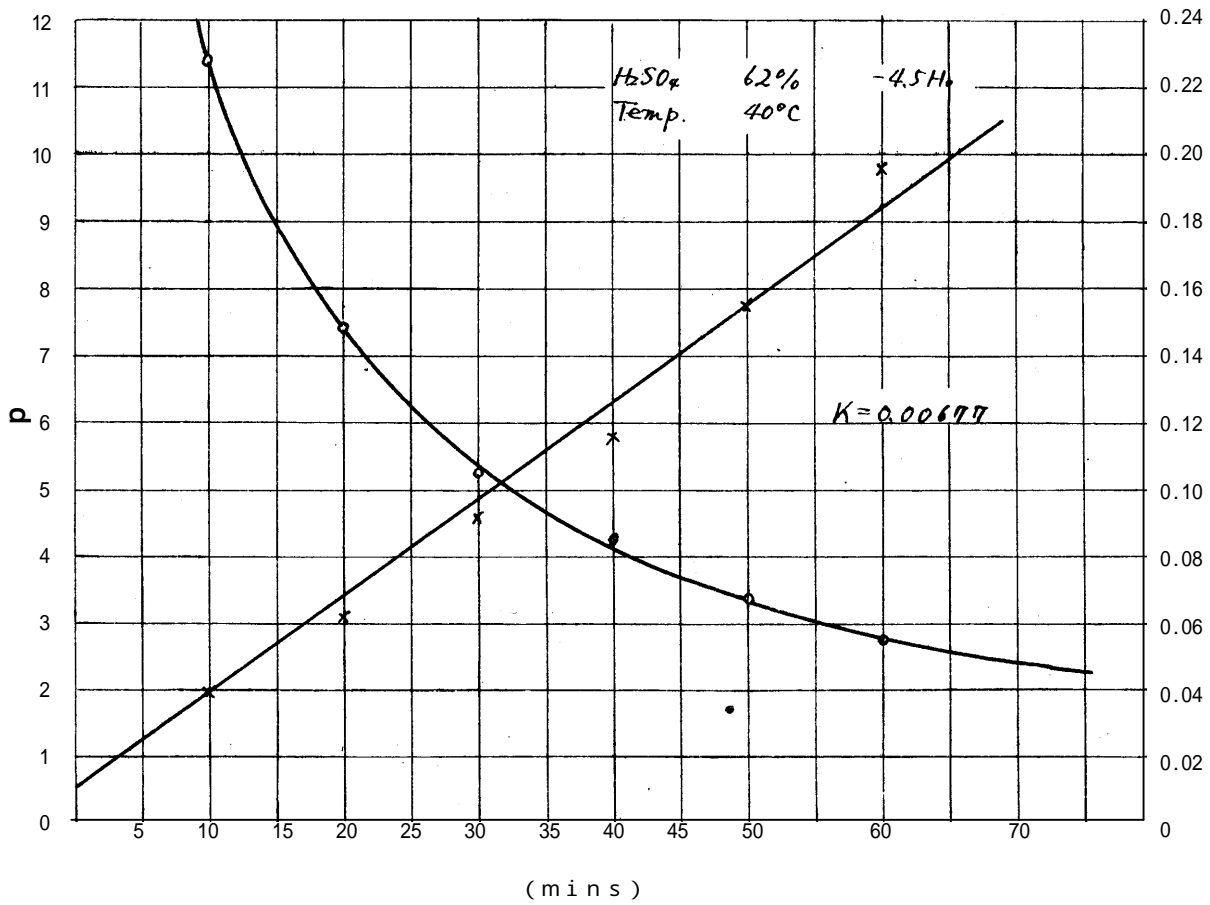
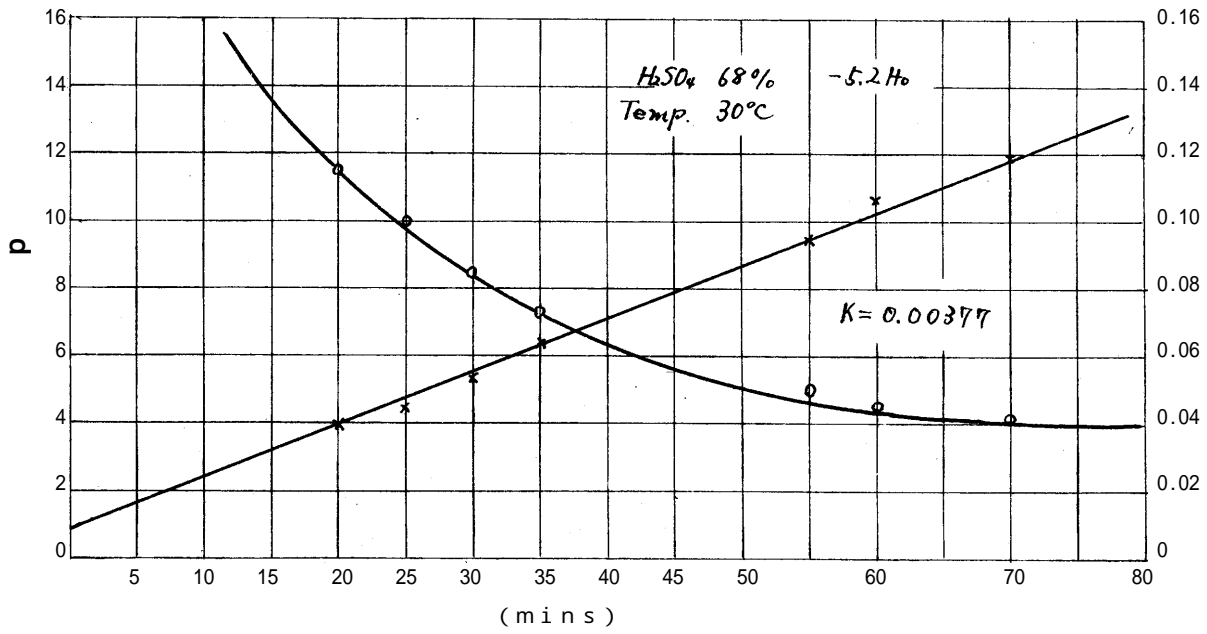


Fig. 45

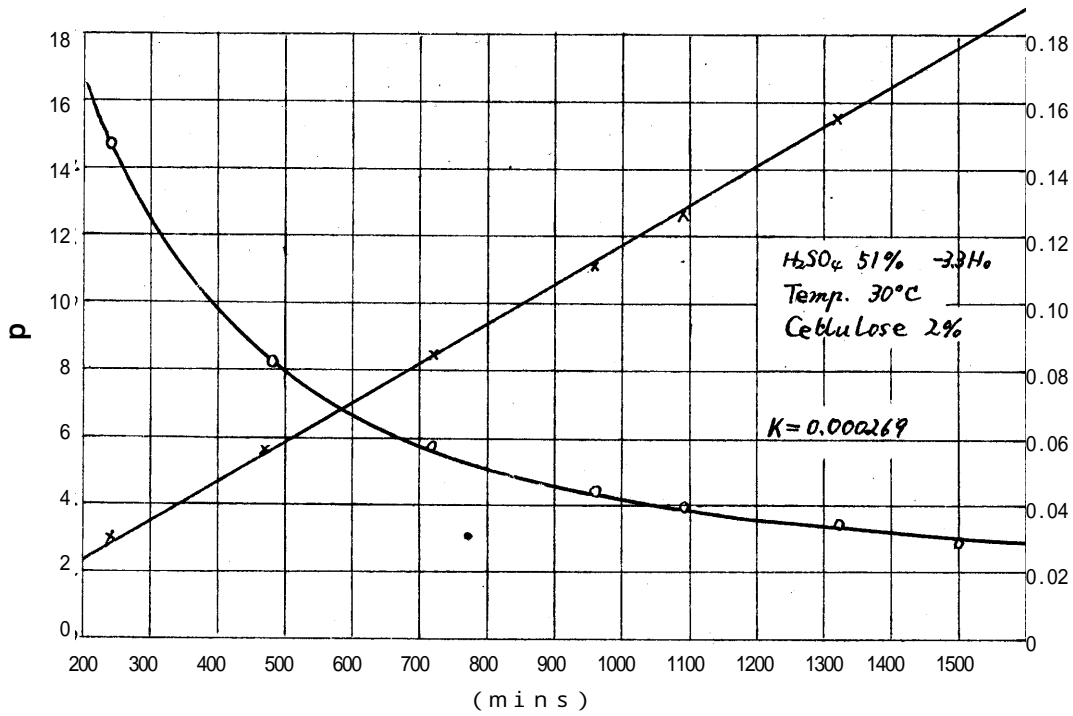
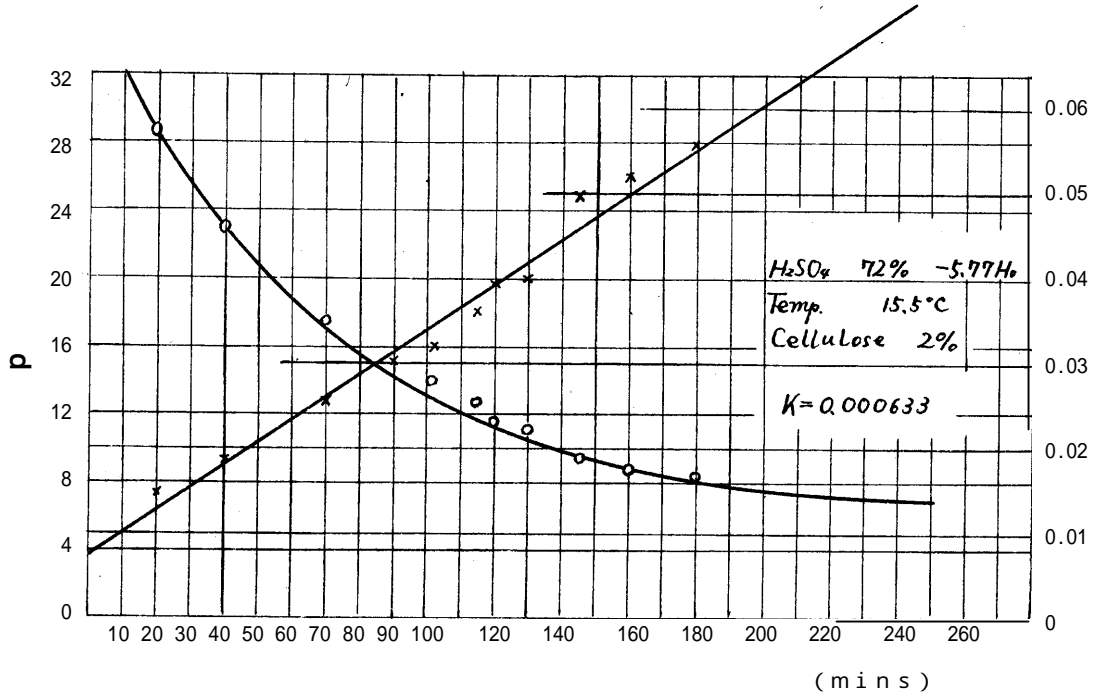


Fig. 46

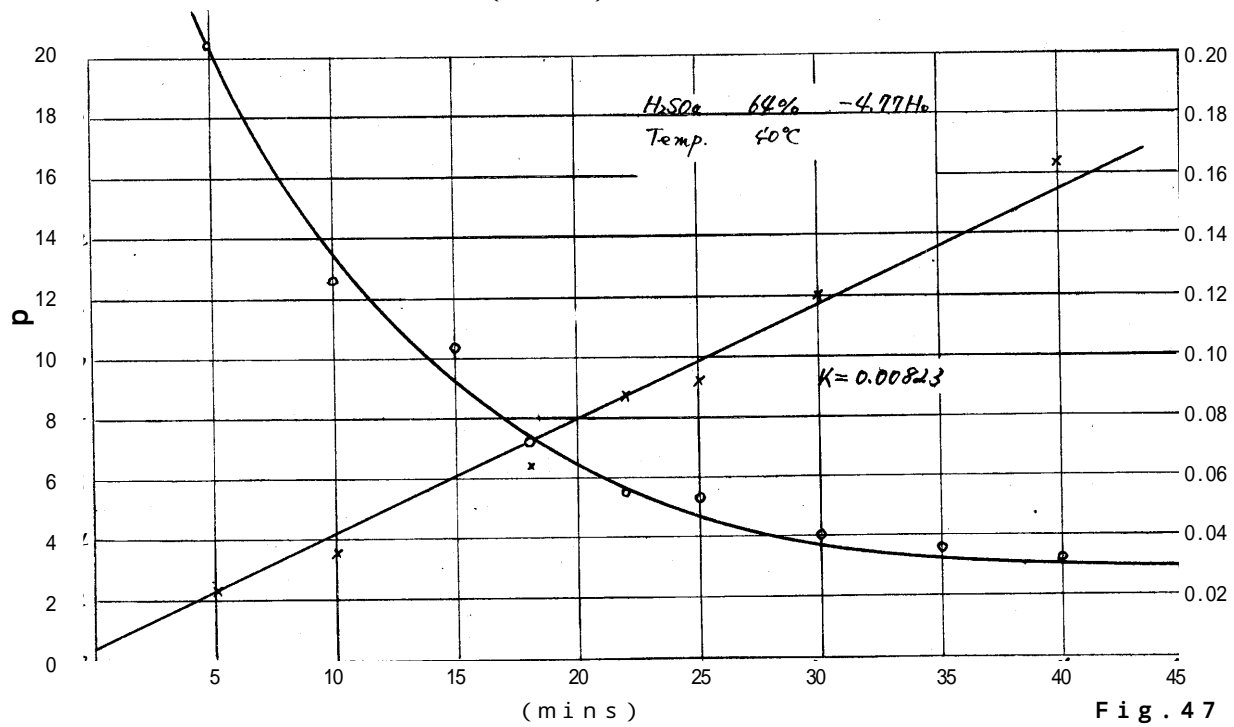
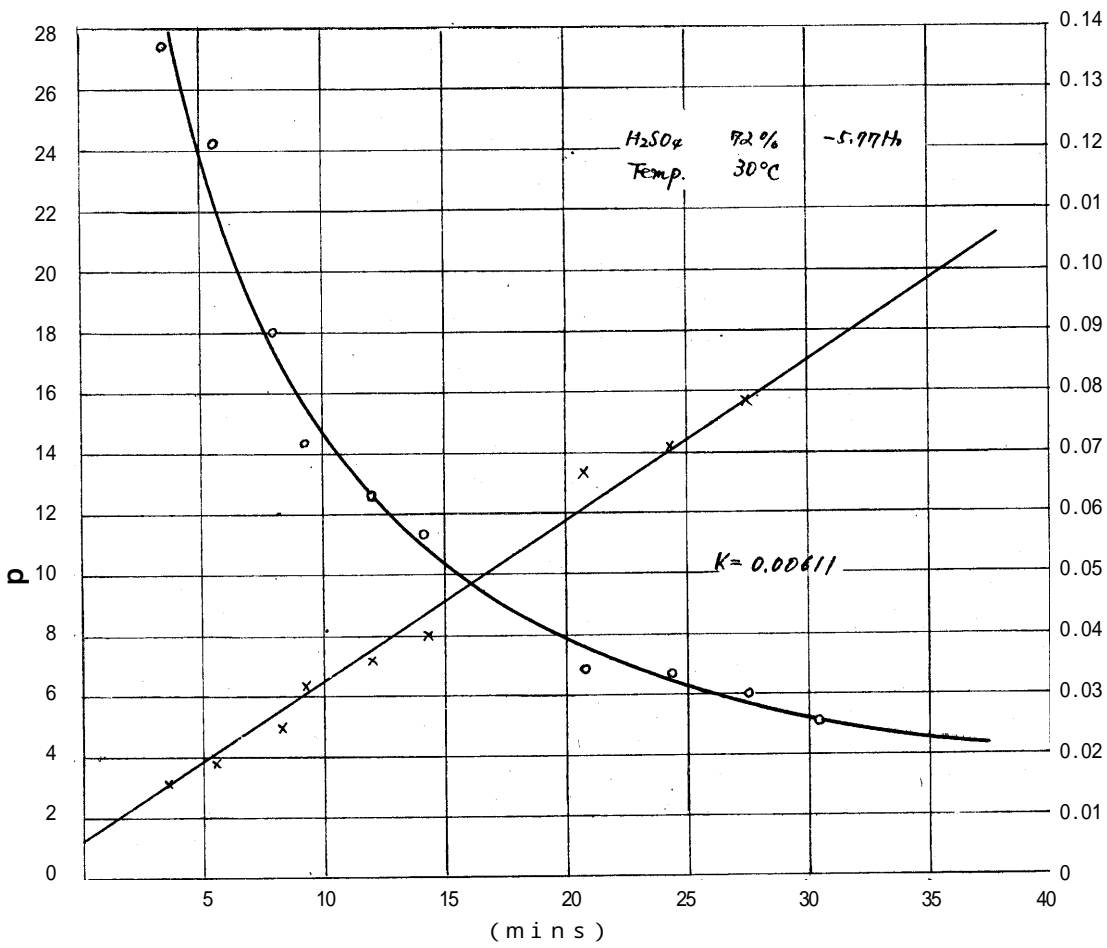


Fig. 47

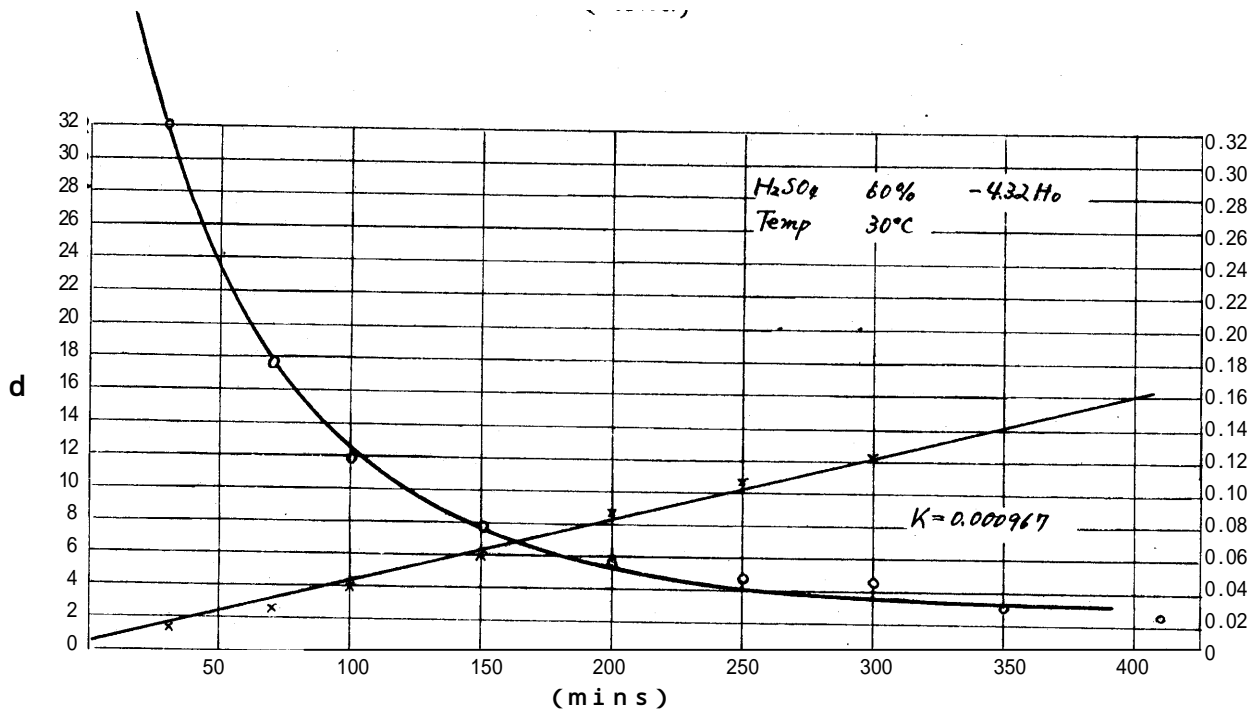
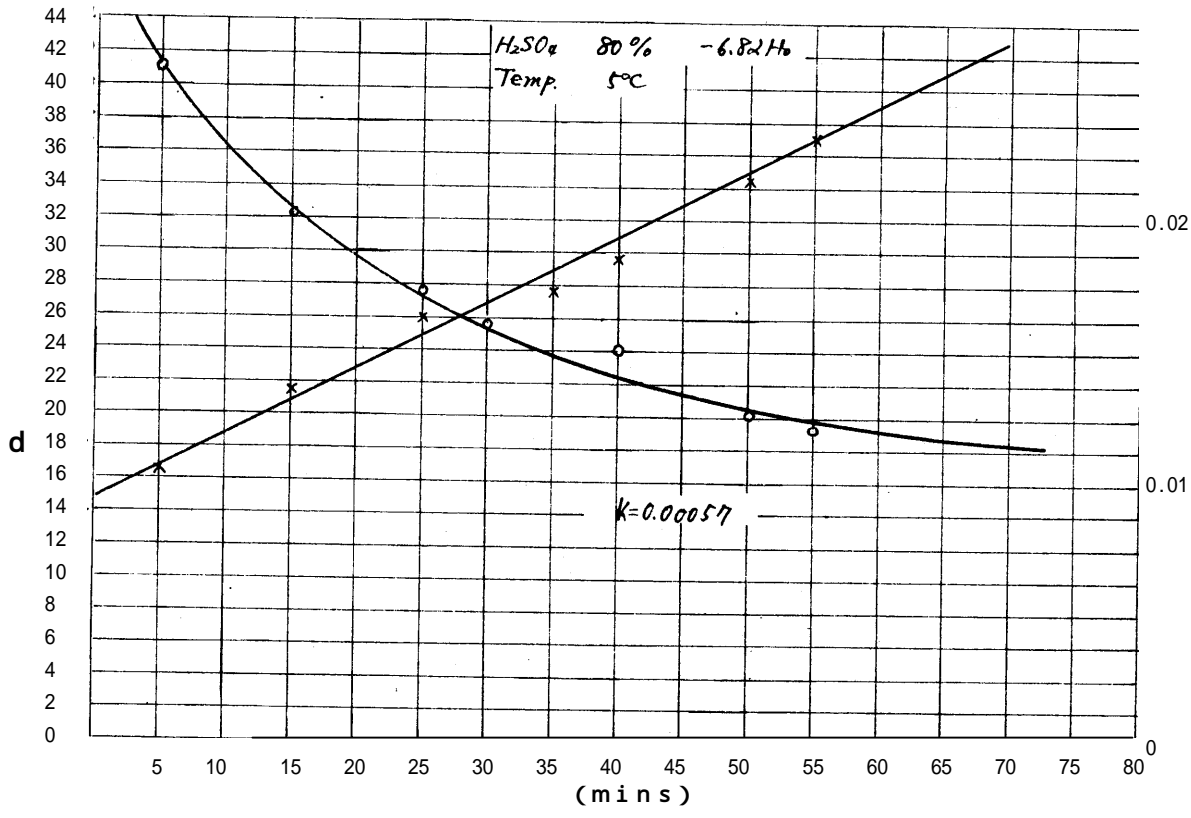


Fig. 48

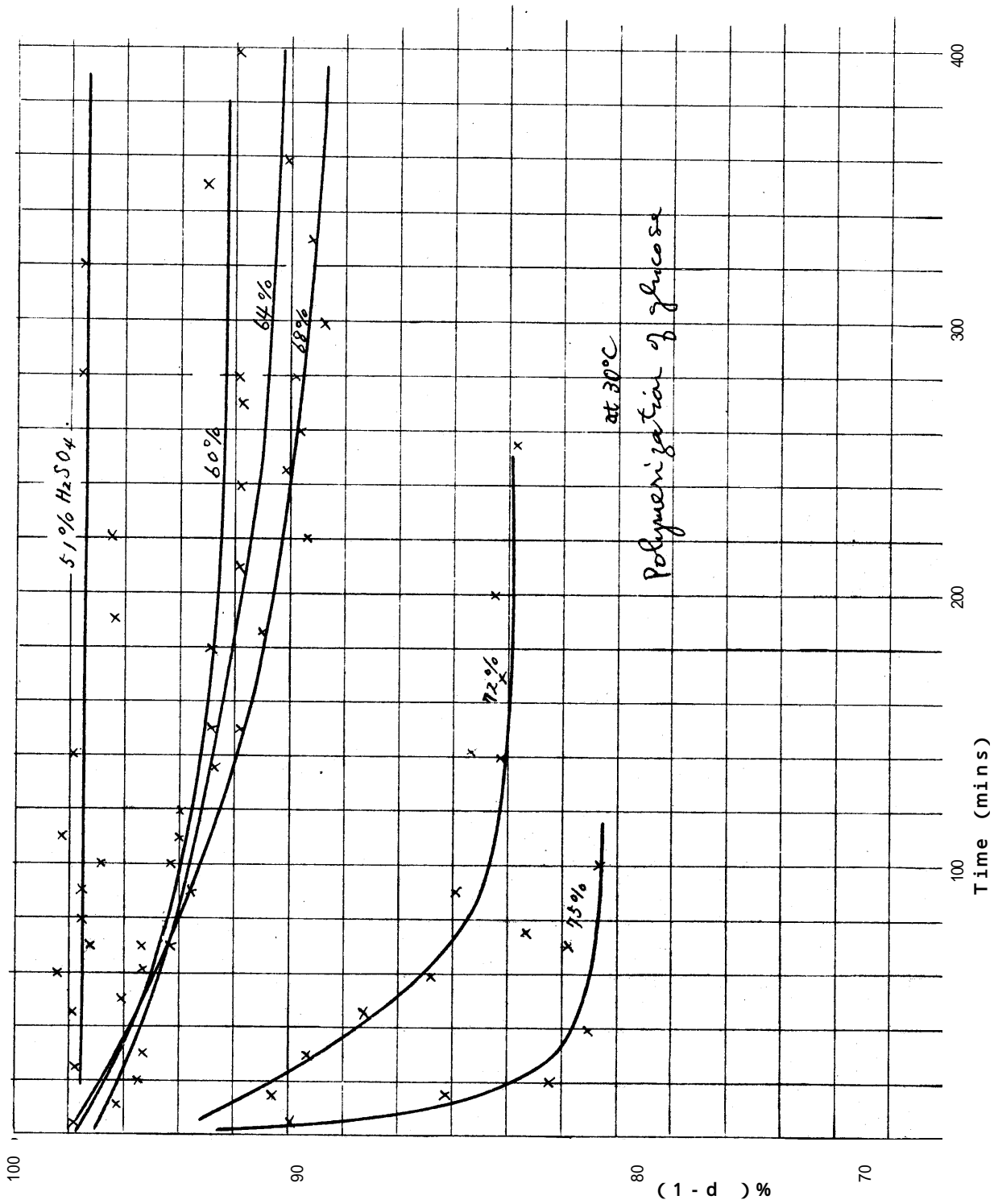


Fig. 49

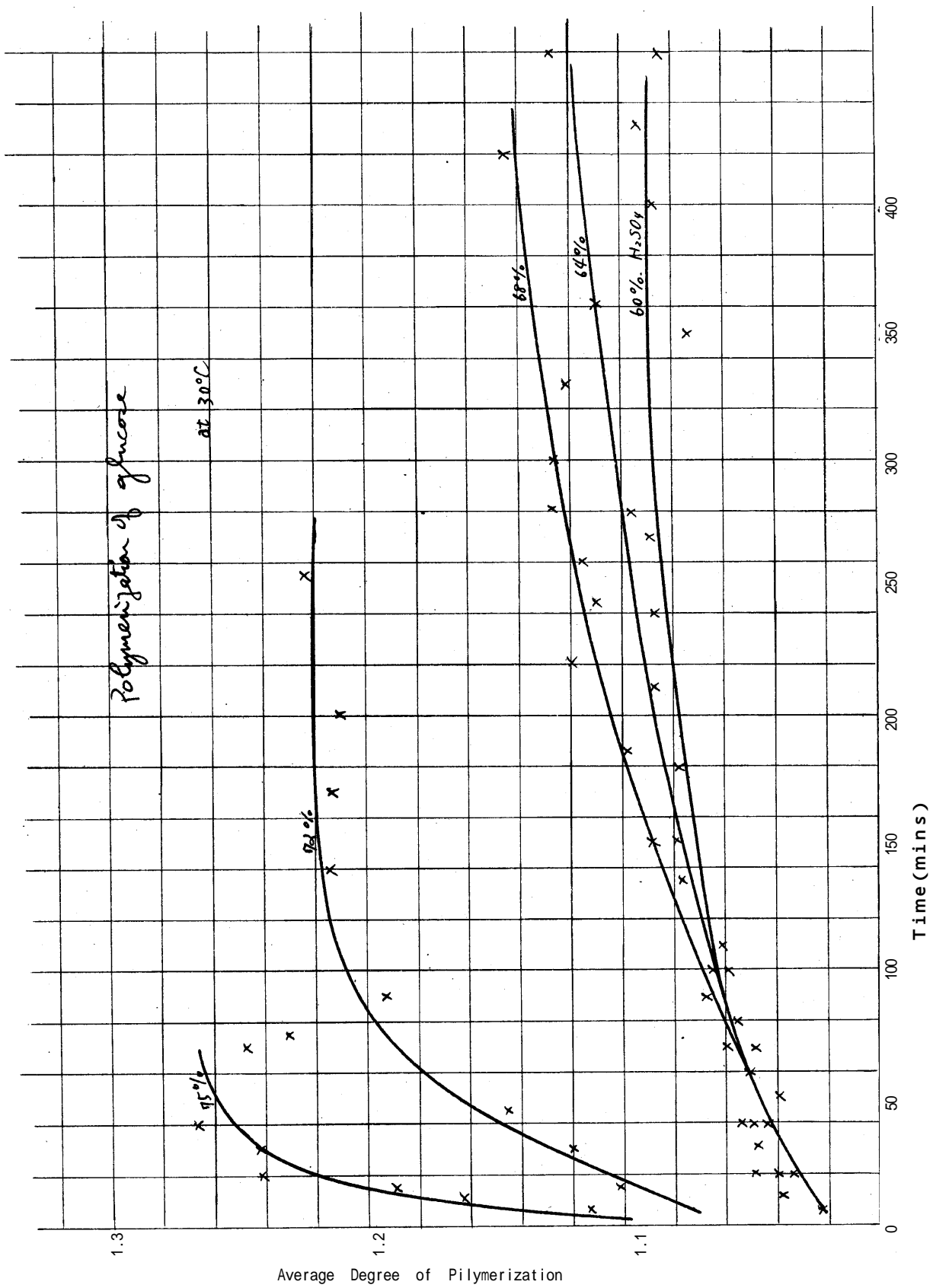


Fig. 50

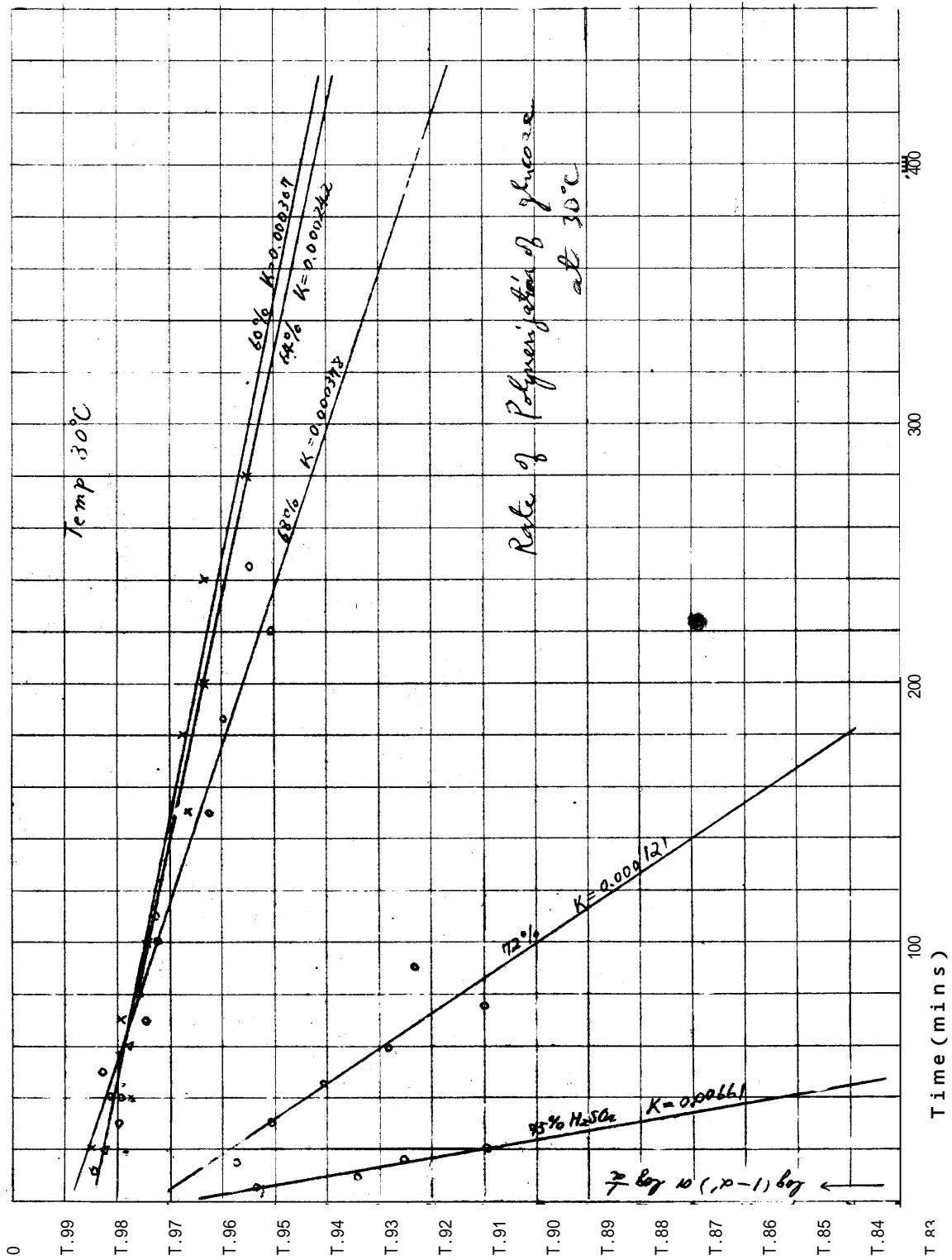


Fig. 51

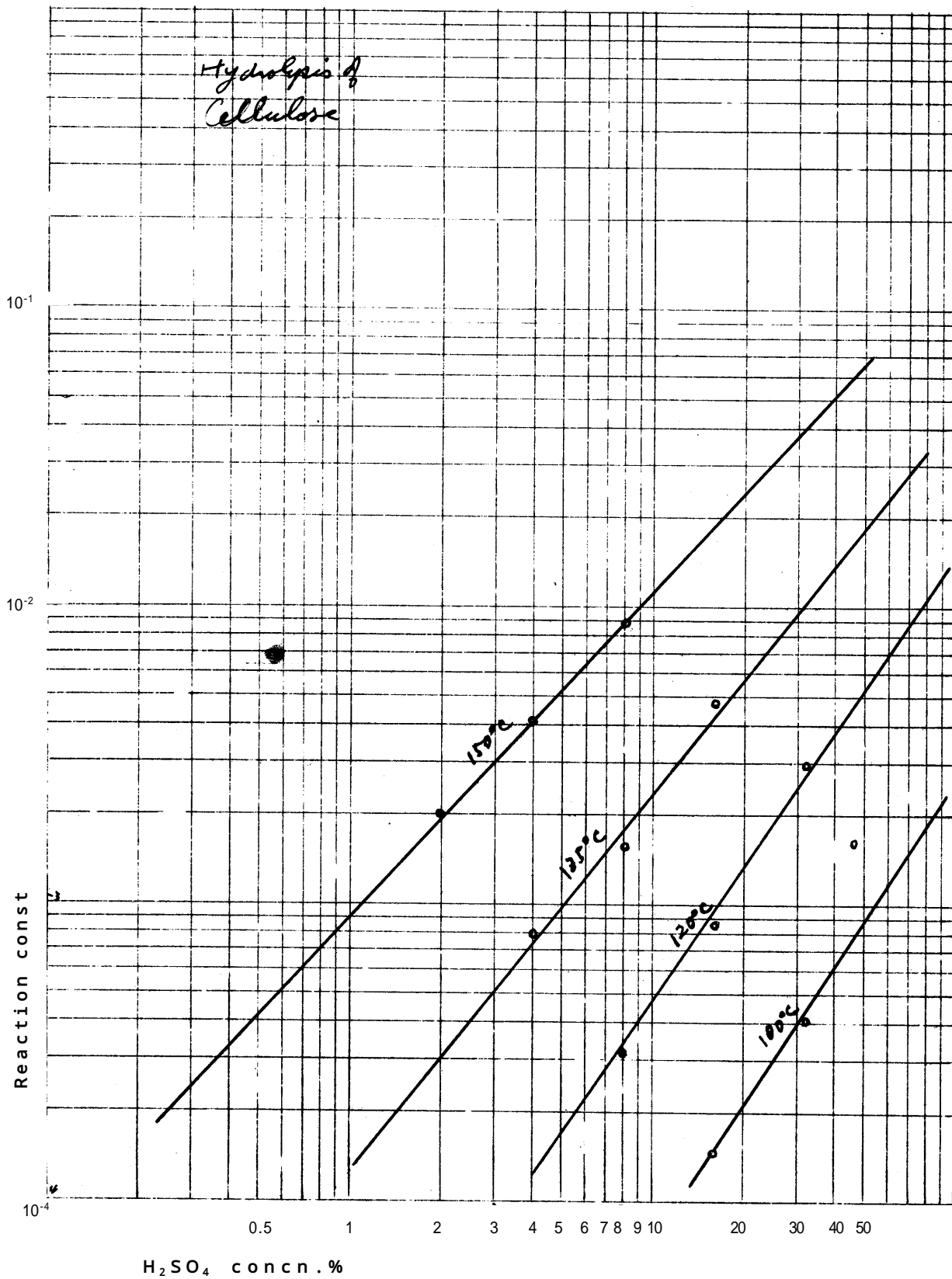


Fig. 52

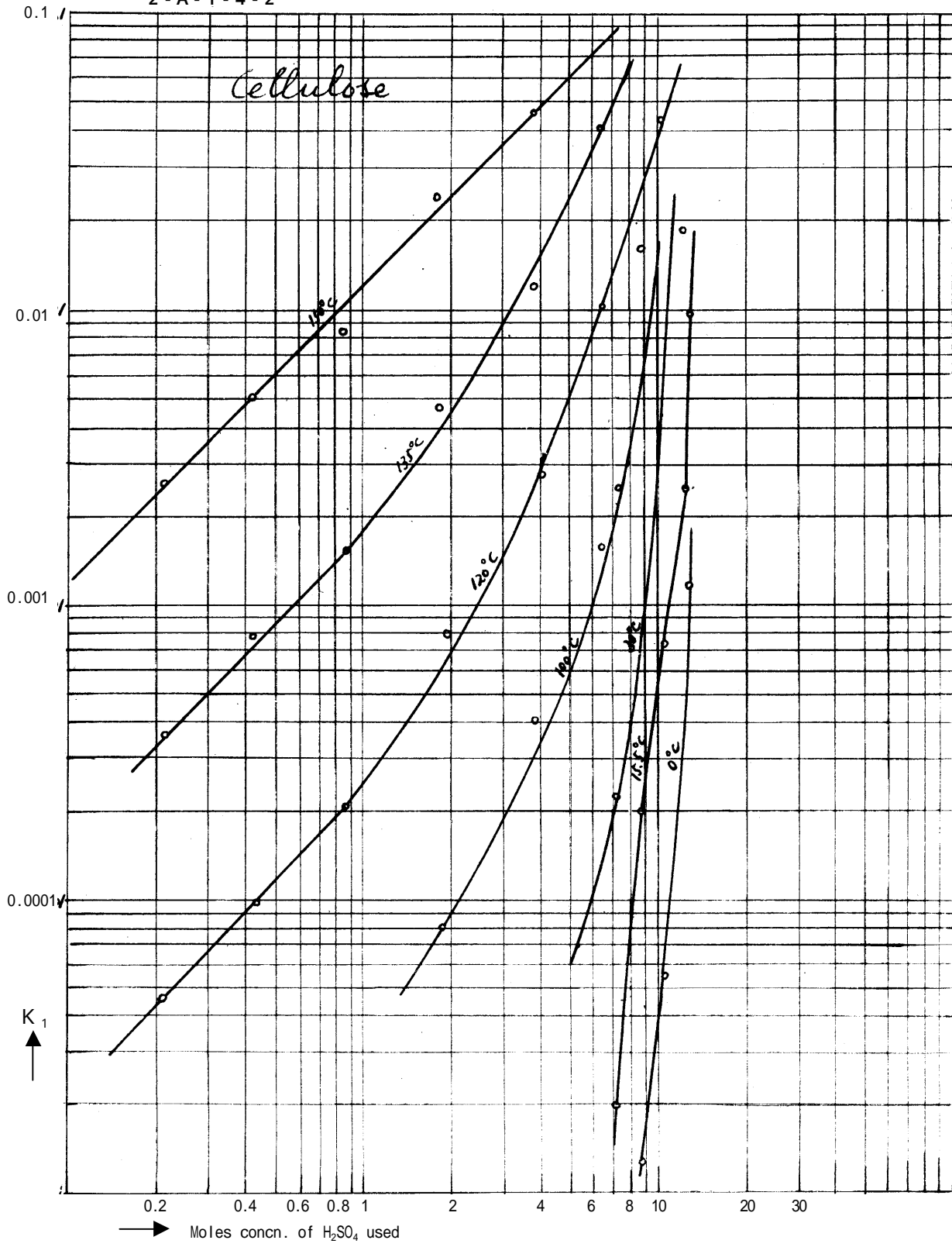


Fig. 53

Fig. a

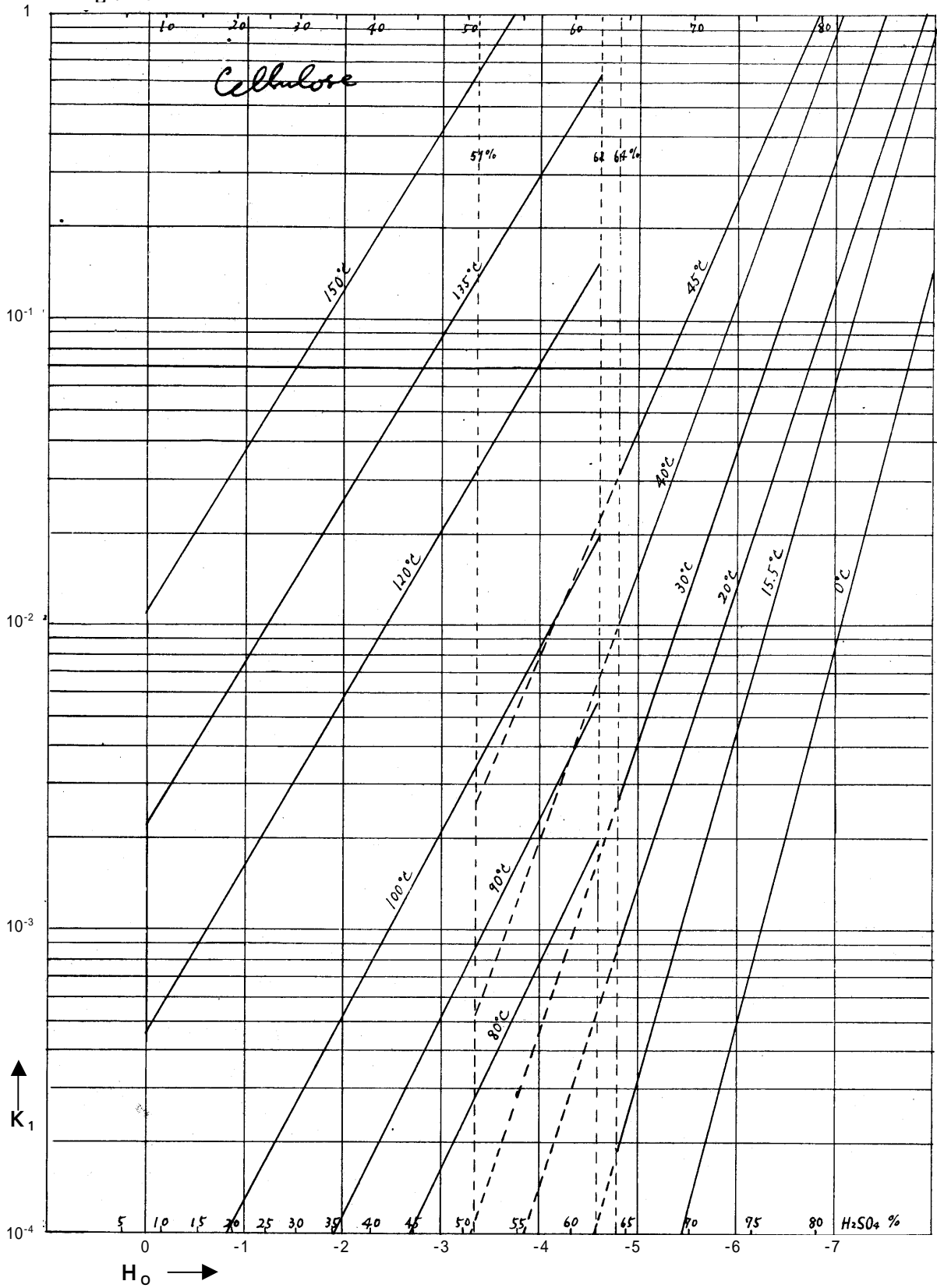


Fig. 54

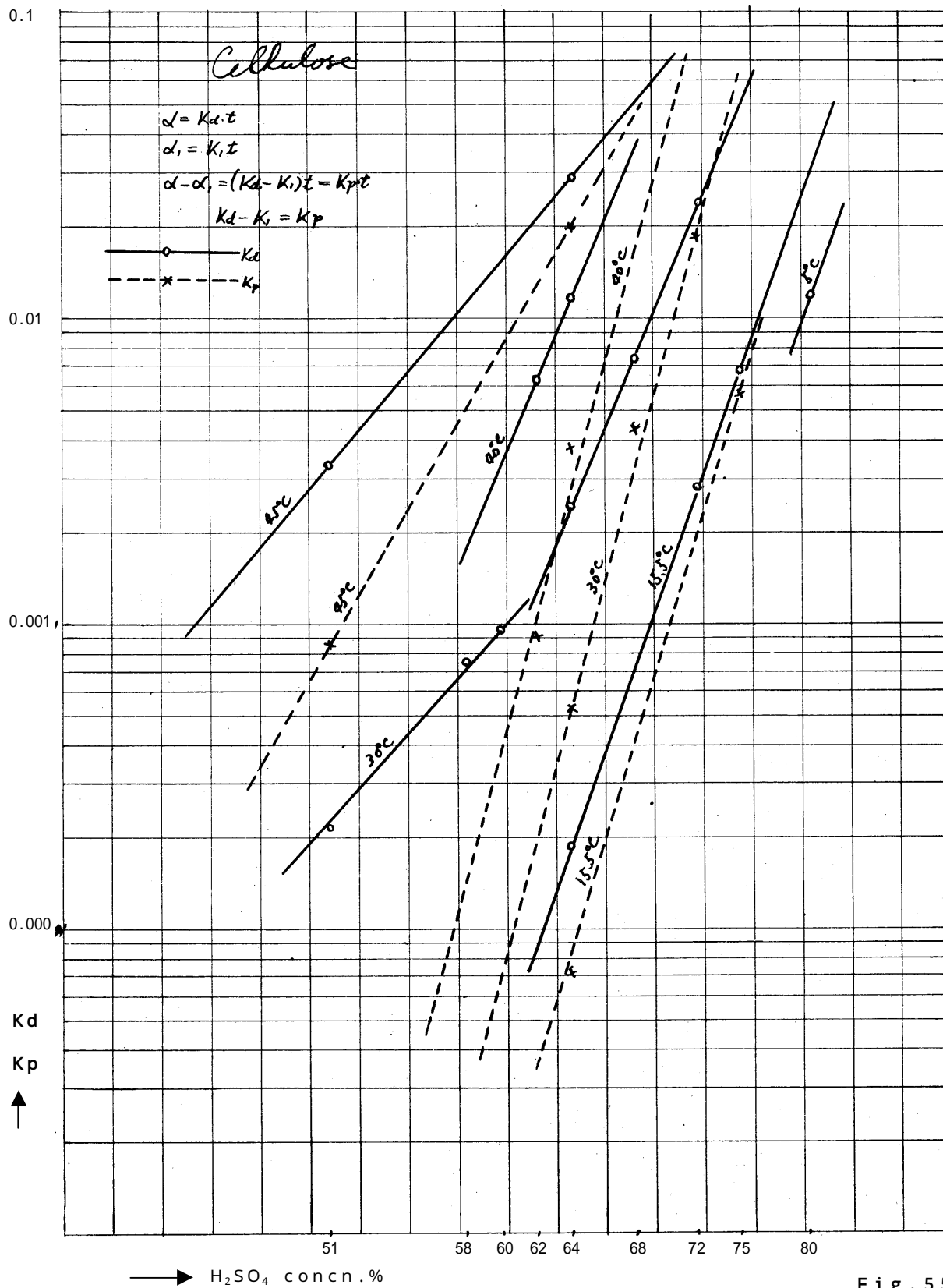


Fig. 55

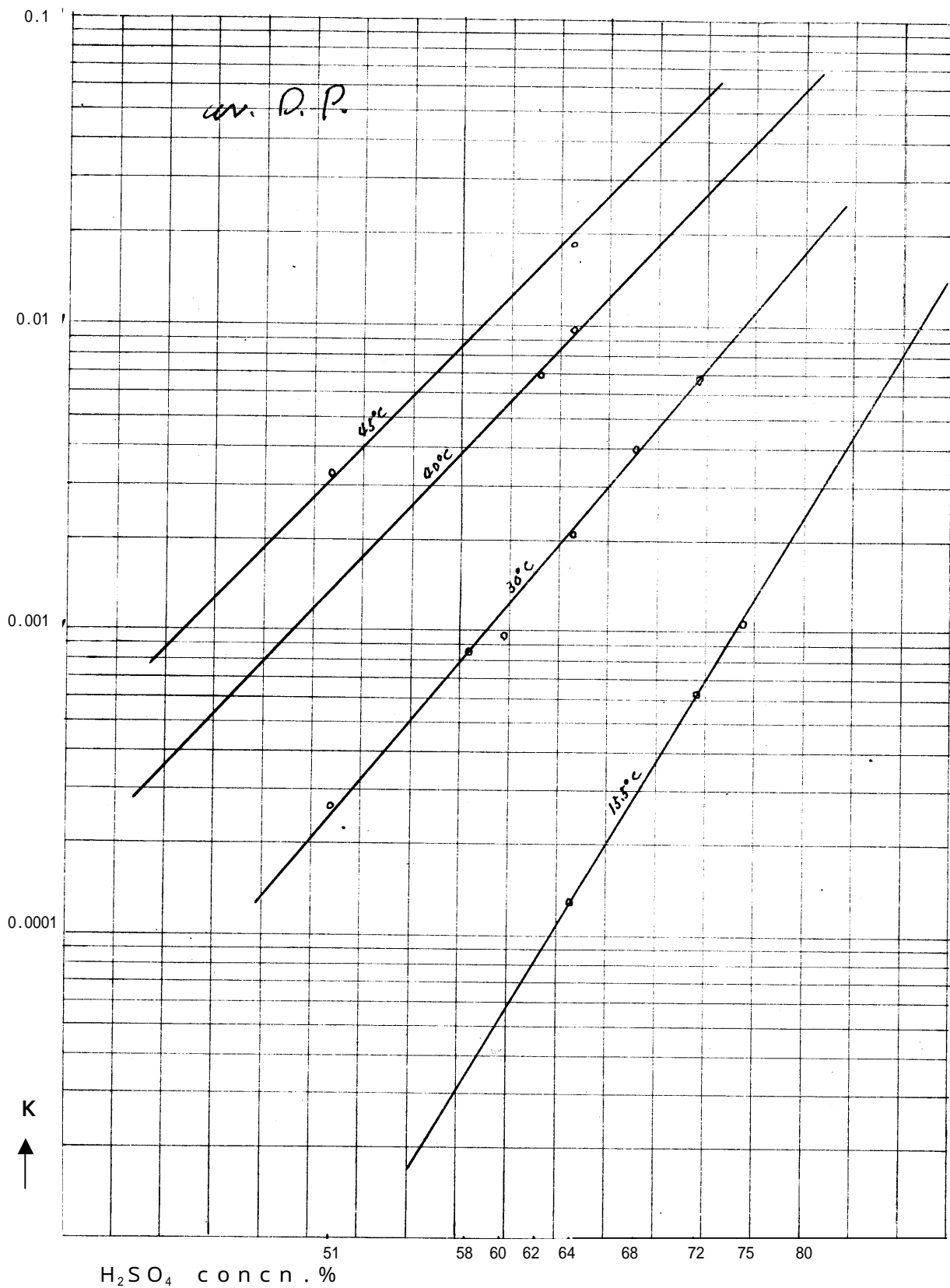


Fig. 5.6

Cellulose

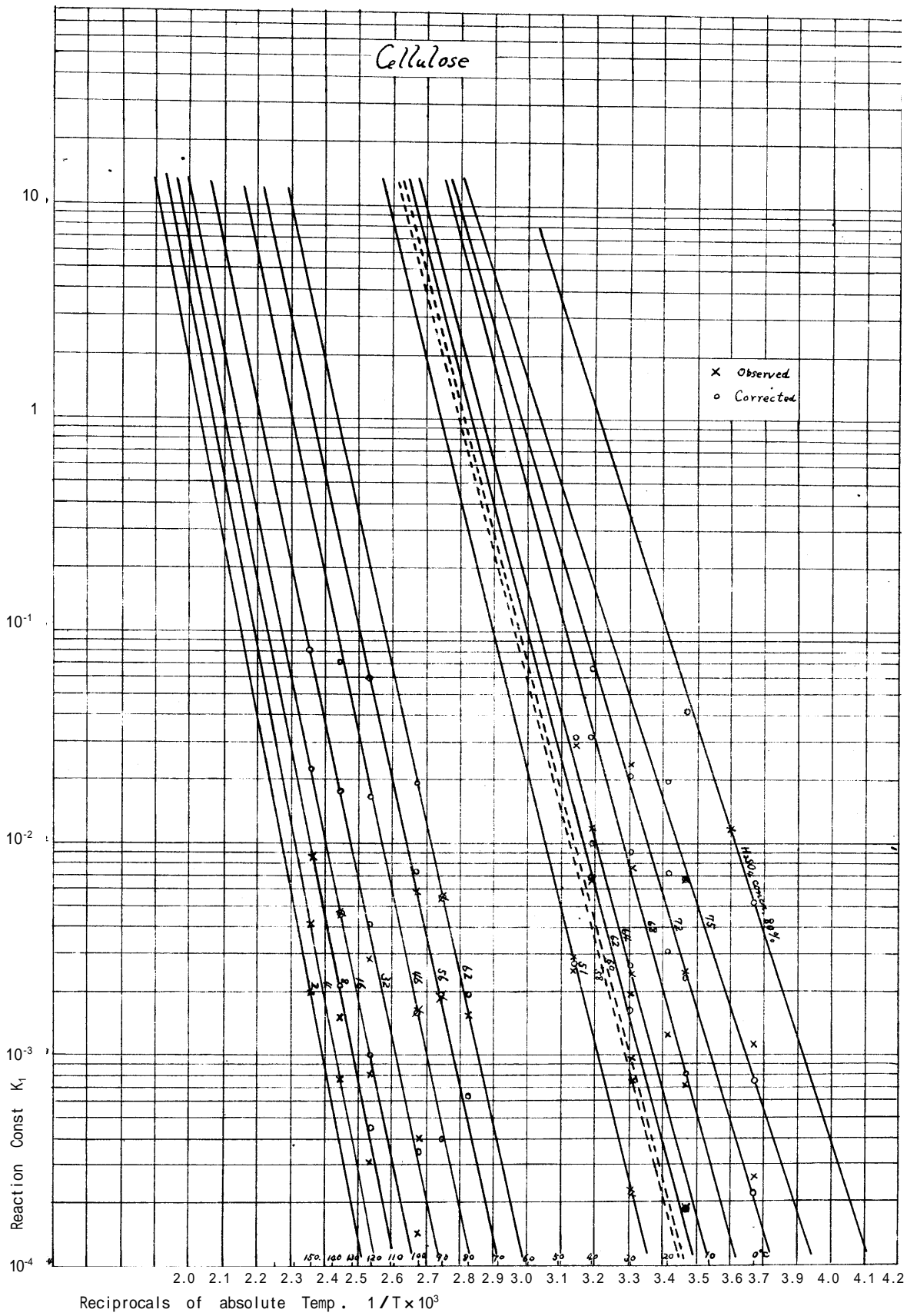


Fig. 57 - 58

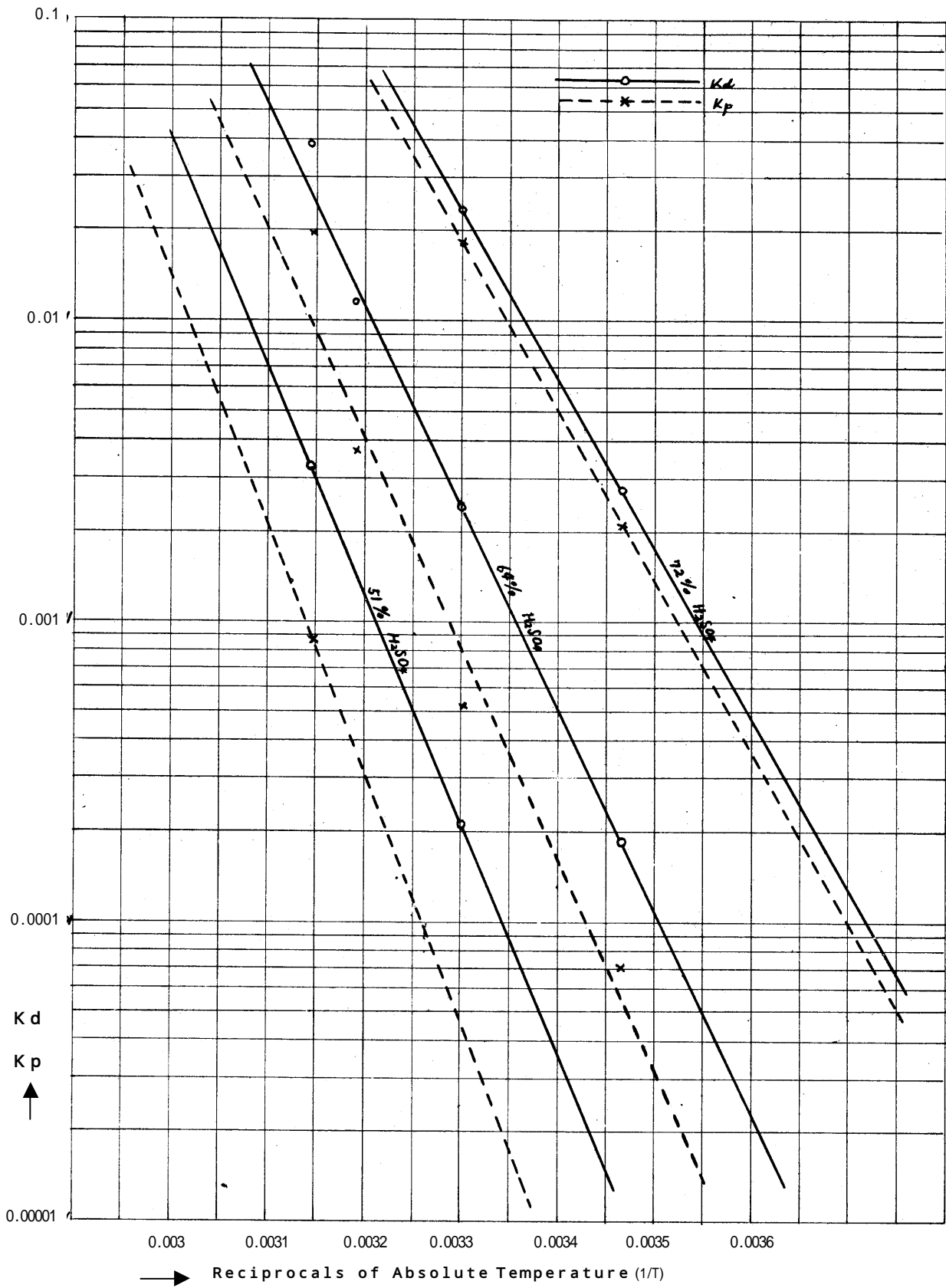


Fig. 59

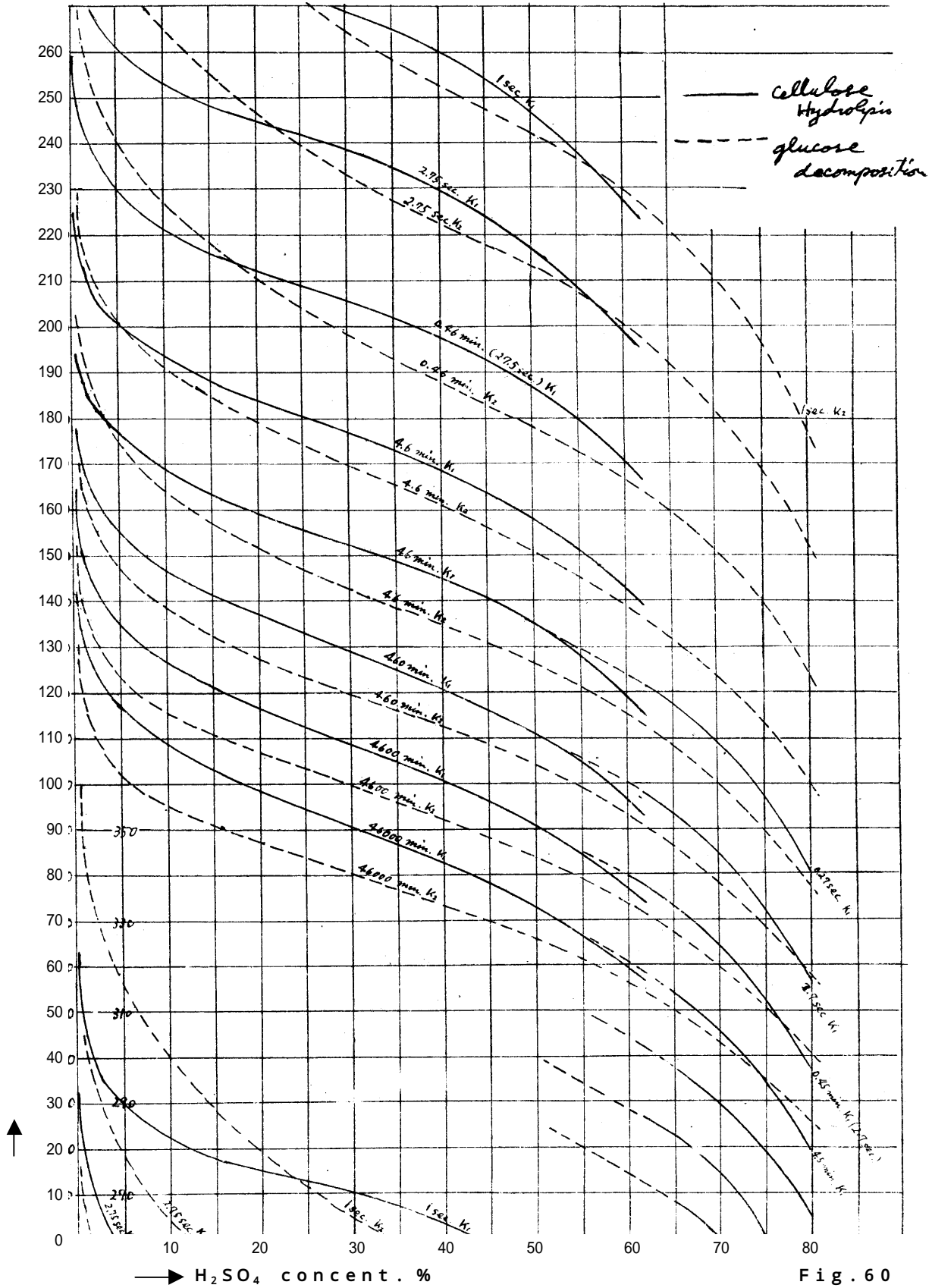


Fig. 60

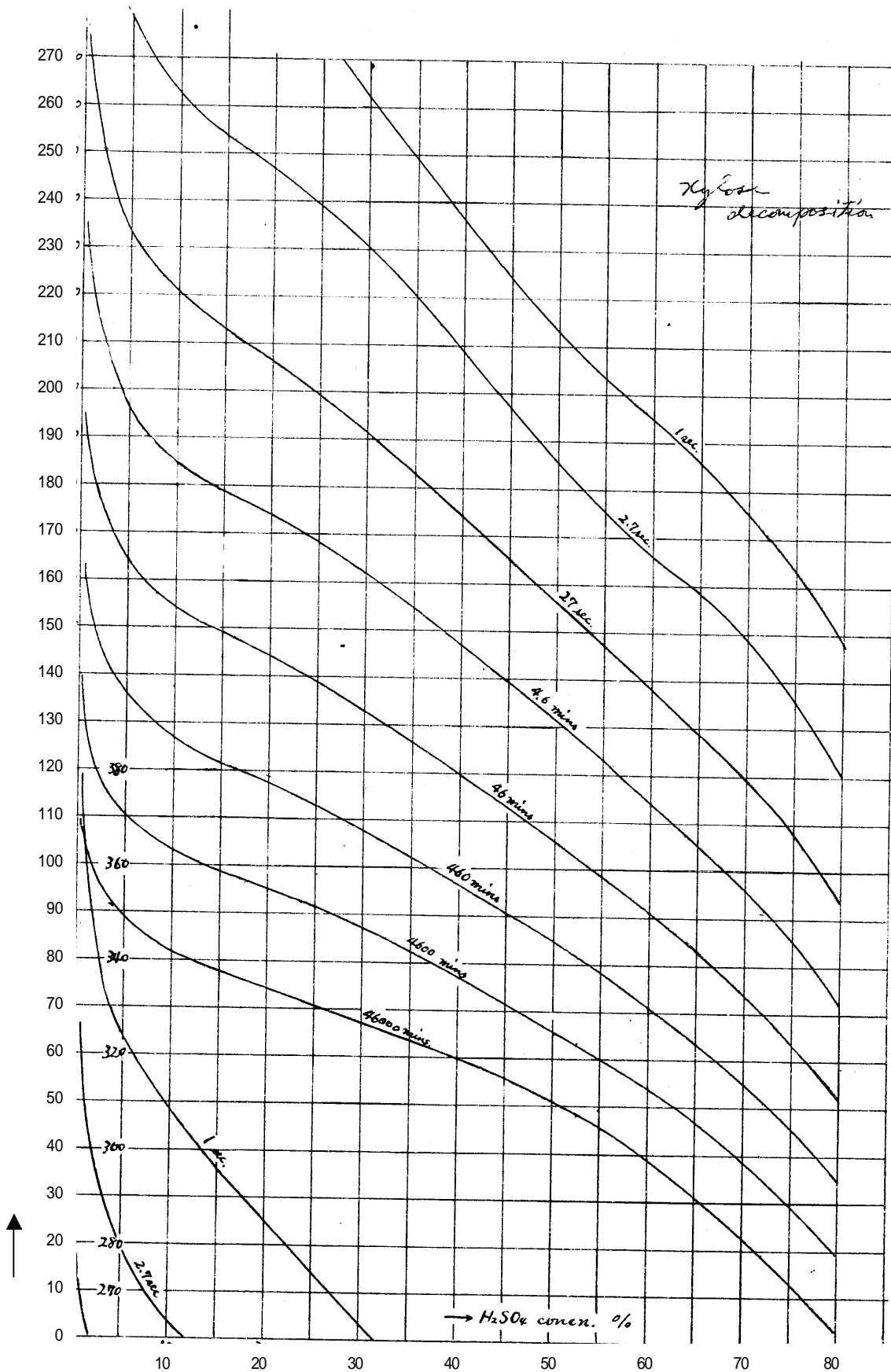


Fig. 61

Effect of Glucose on Degradation of Cellulose
in Concentrated Sulfuric Acid at 0

H₂SO₄ concn. 86.4% 36g
Cellulose 1.8g
Glucose(added)

36g
28.8
18.0
10.8

$K_1 = 0.045$

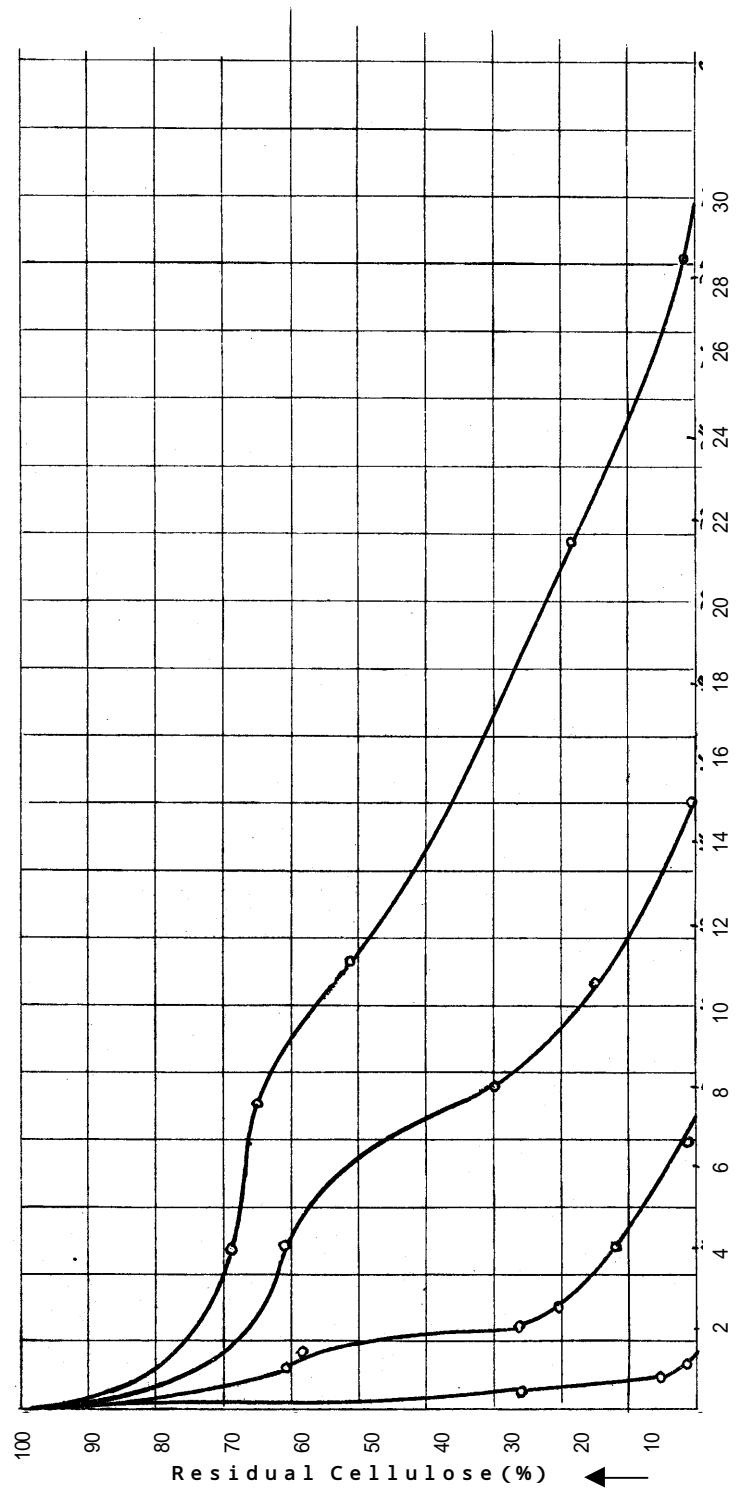


Fig. 6.2

Effect of Glucose on Depolymerization
in strong Sulfuric Acid
at 60 for 10 mins

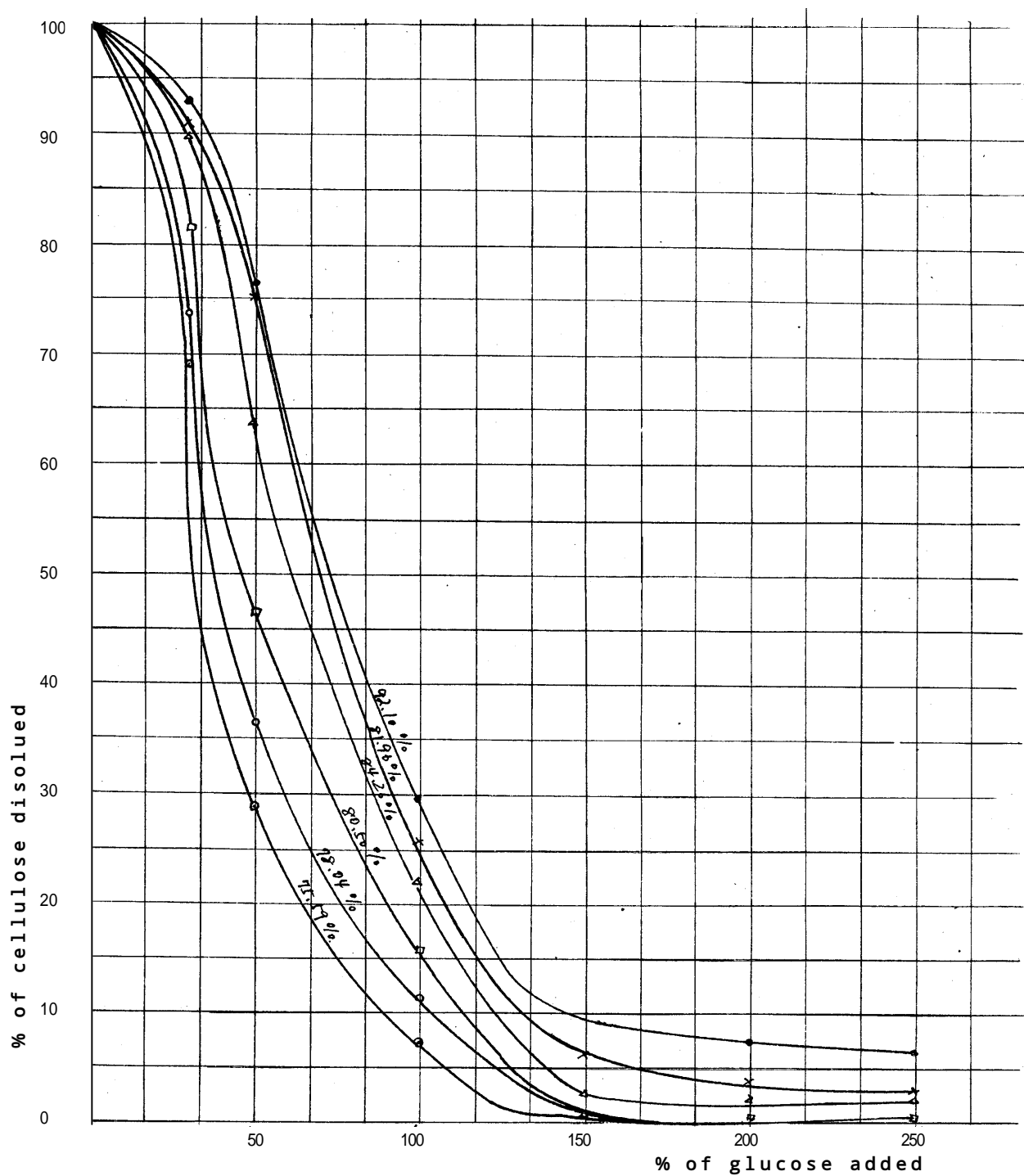


Fig. 63

Effects of Starck and Glucose Concn on Degradation of Cellulose in Concn Sulfuric Acid.
at 60 for 10 mins

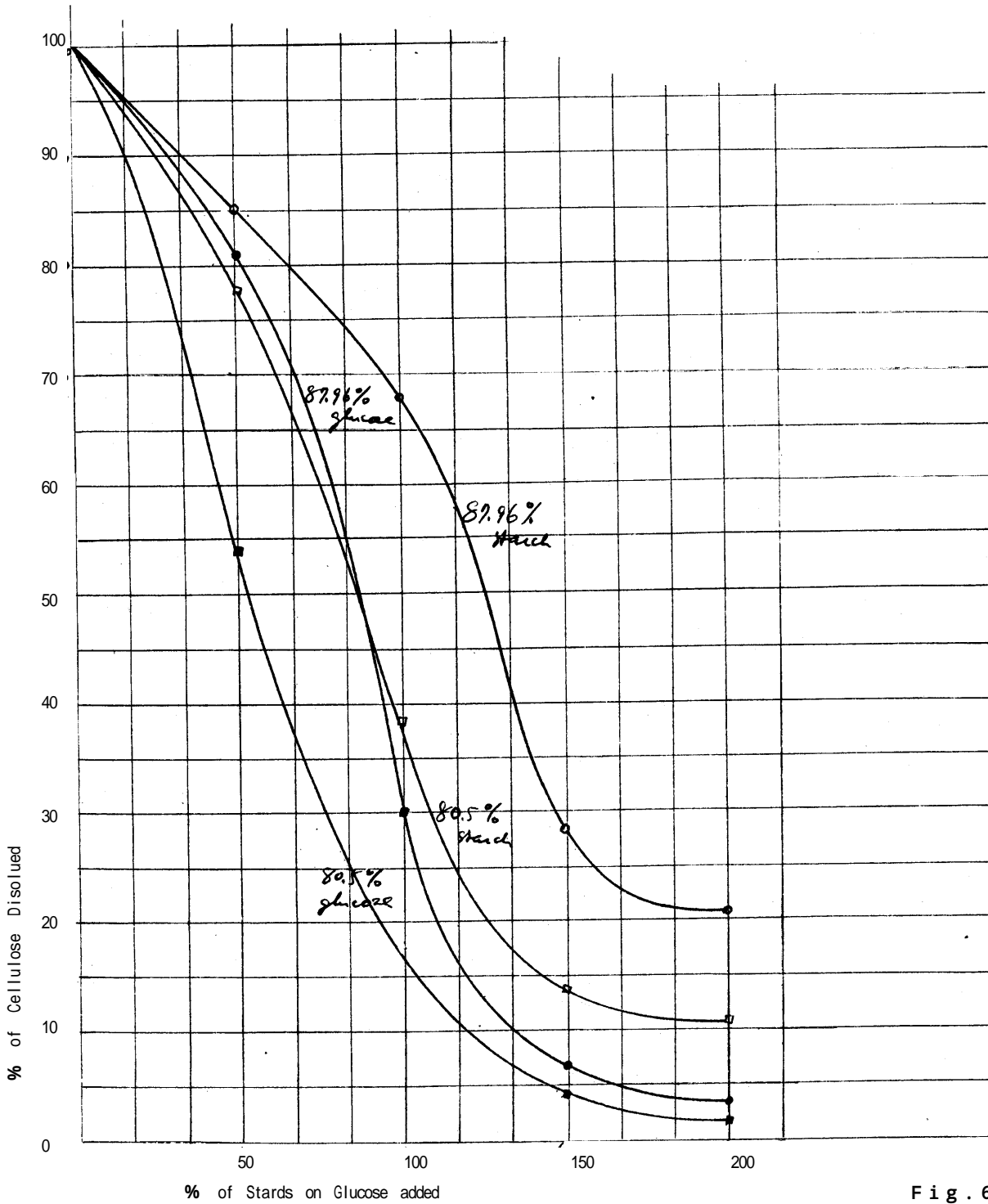


Fig. 64

Apitong

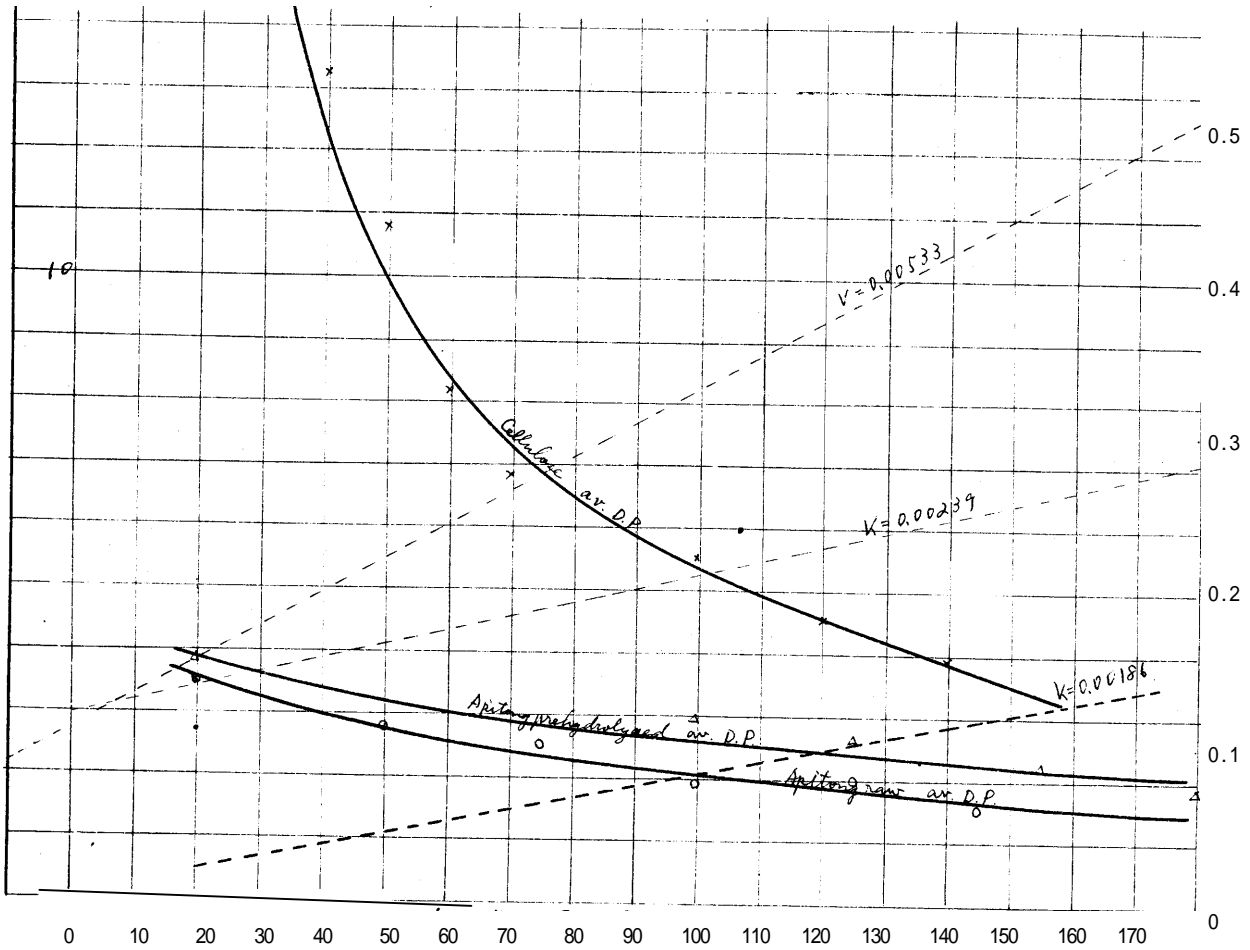
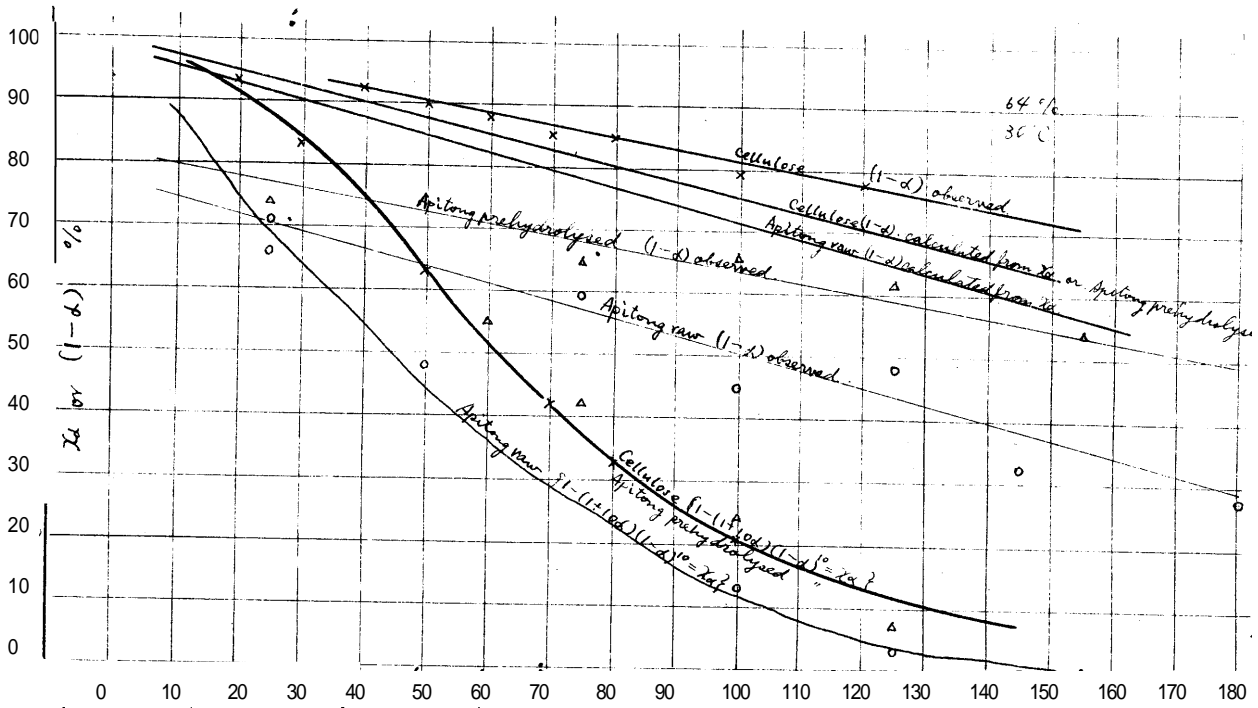


Fig. 65

SUGI

H₂SO₄ concn. 64%
Temp. 30°C

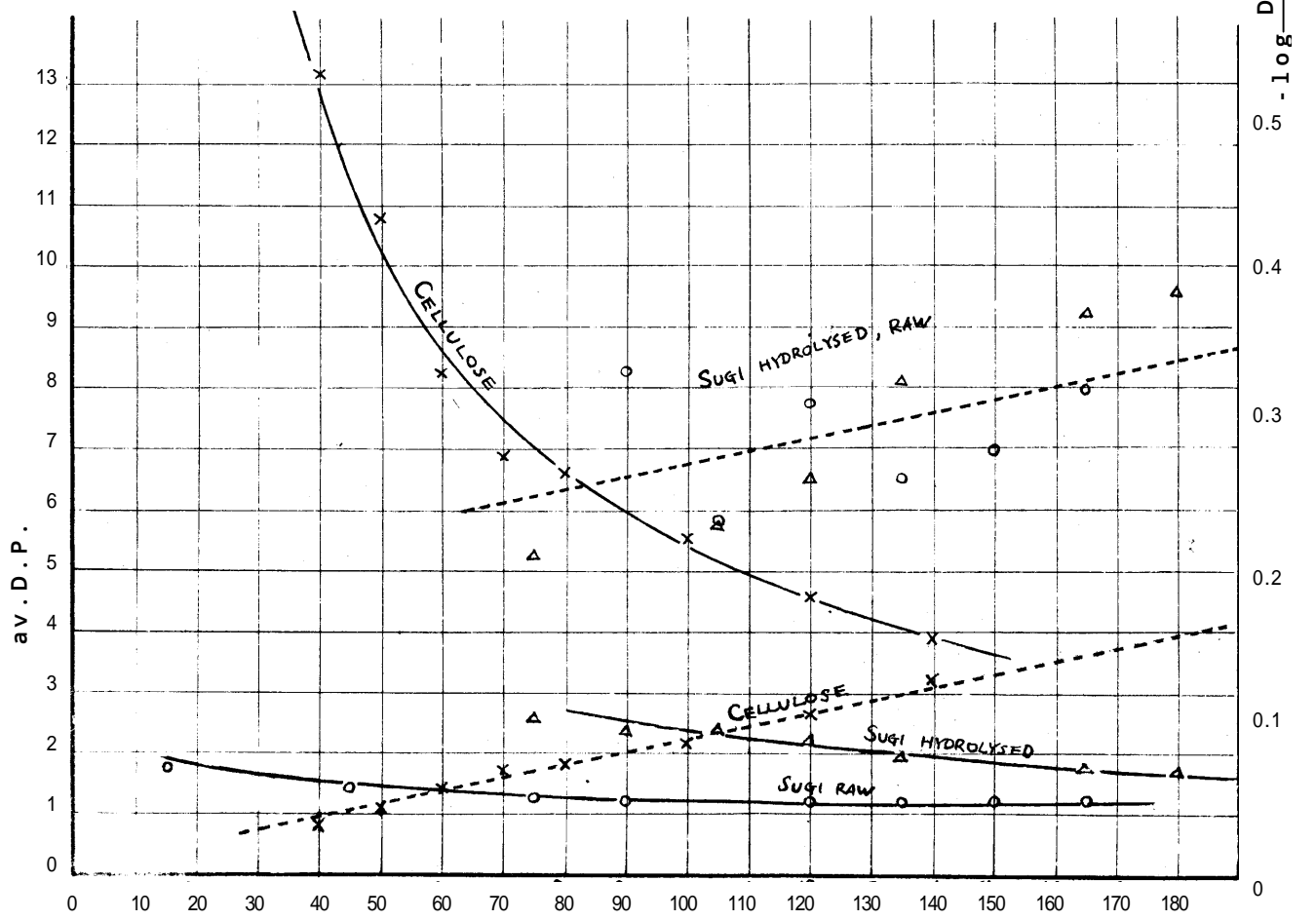
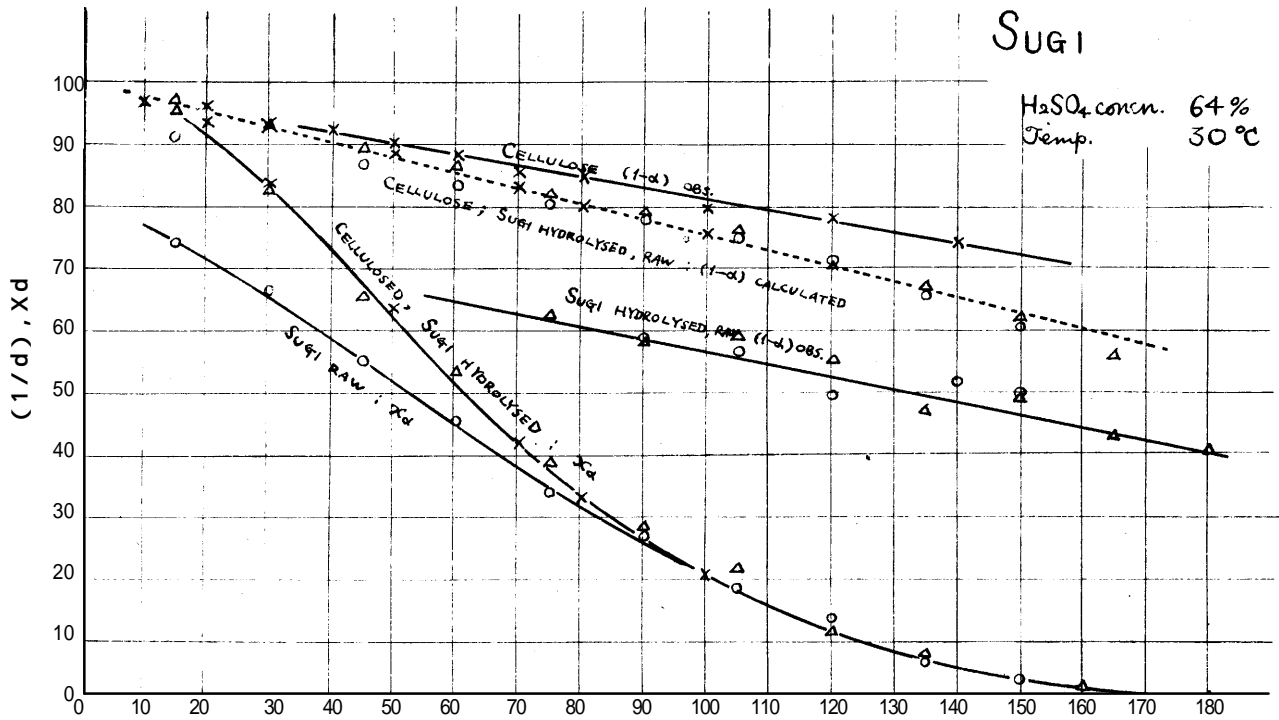


Fig. 66

Himekomatu

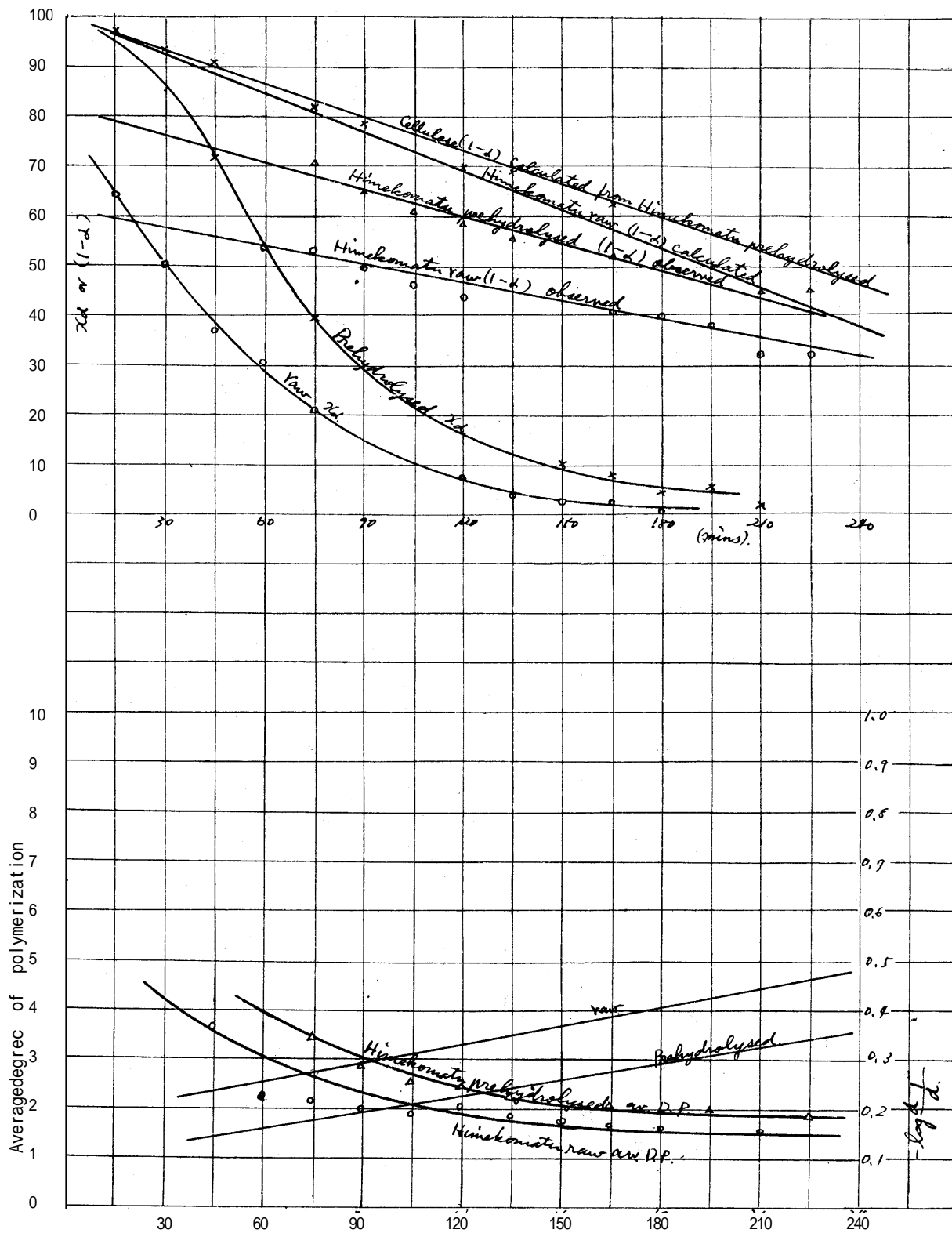


Fig. 67

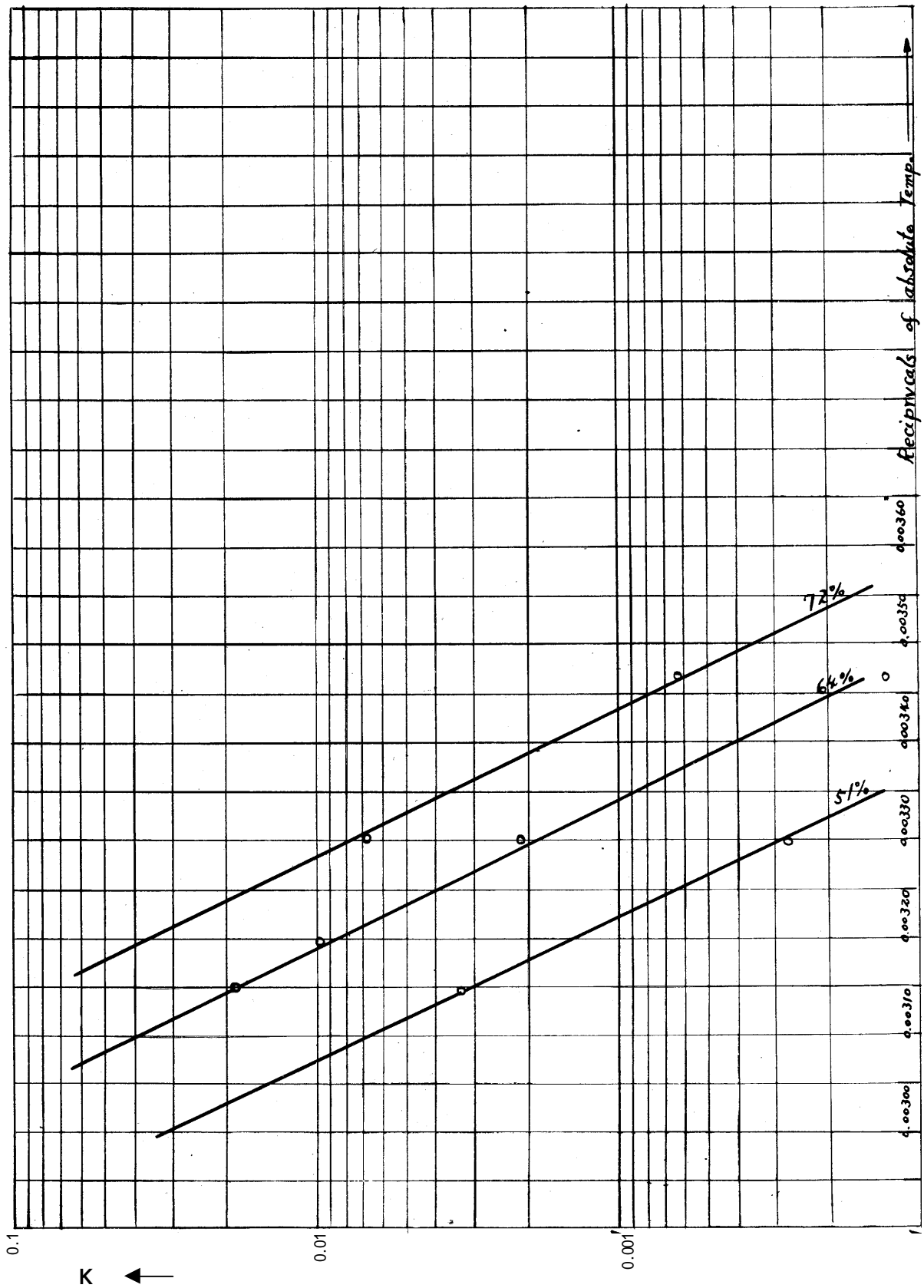
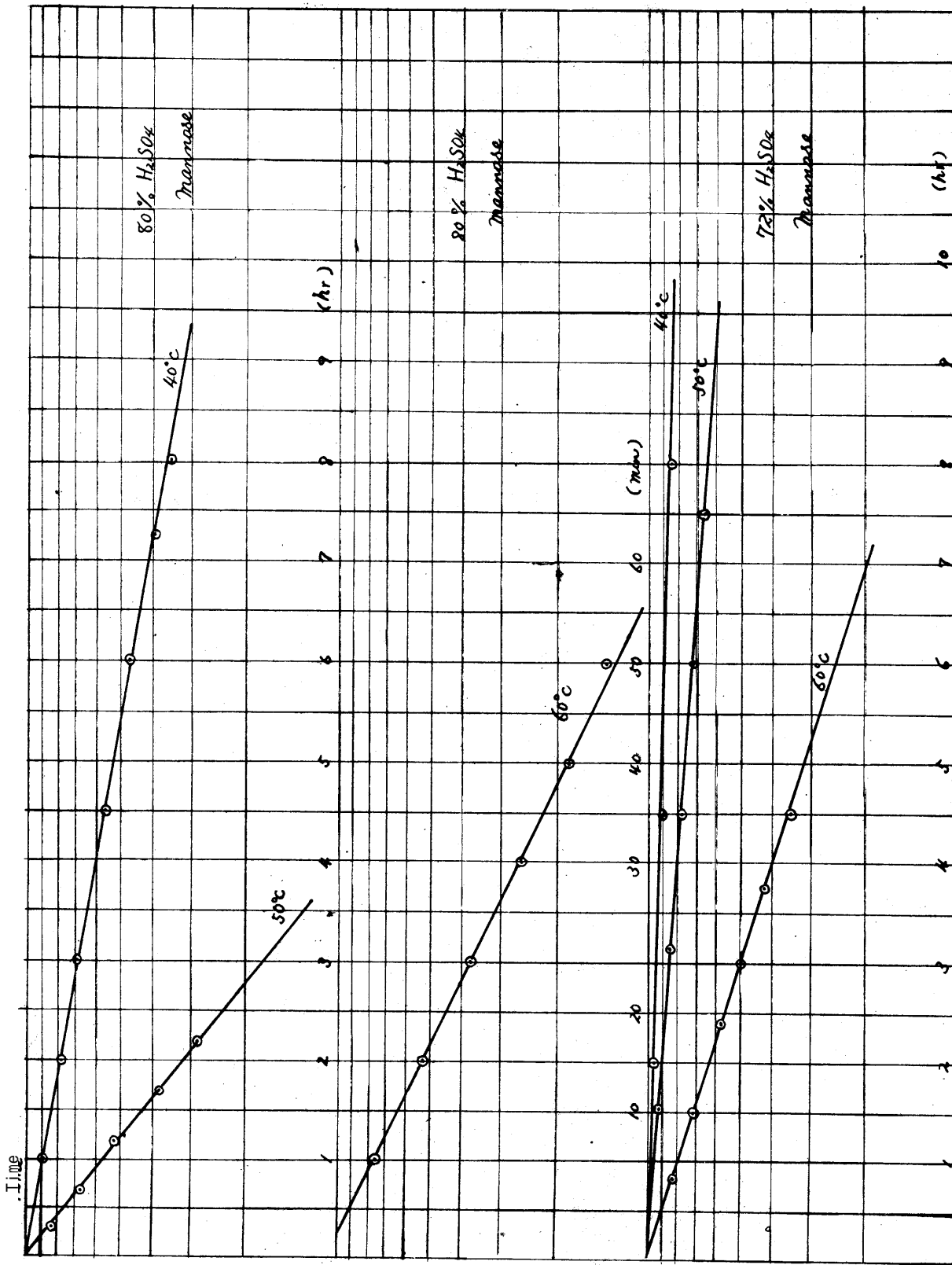


Fig. 68



Residual Reducing Sugar (%)

Fig. 69

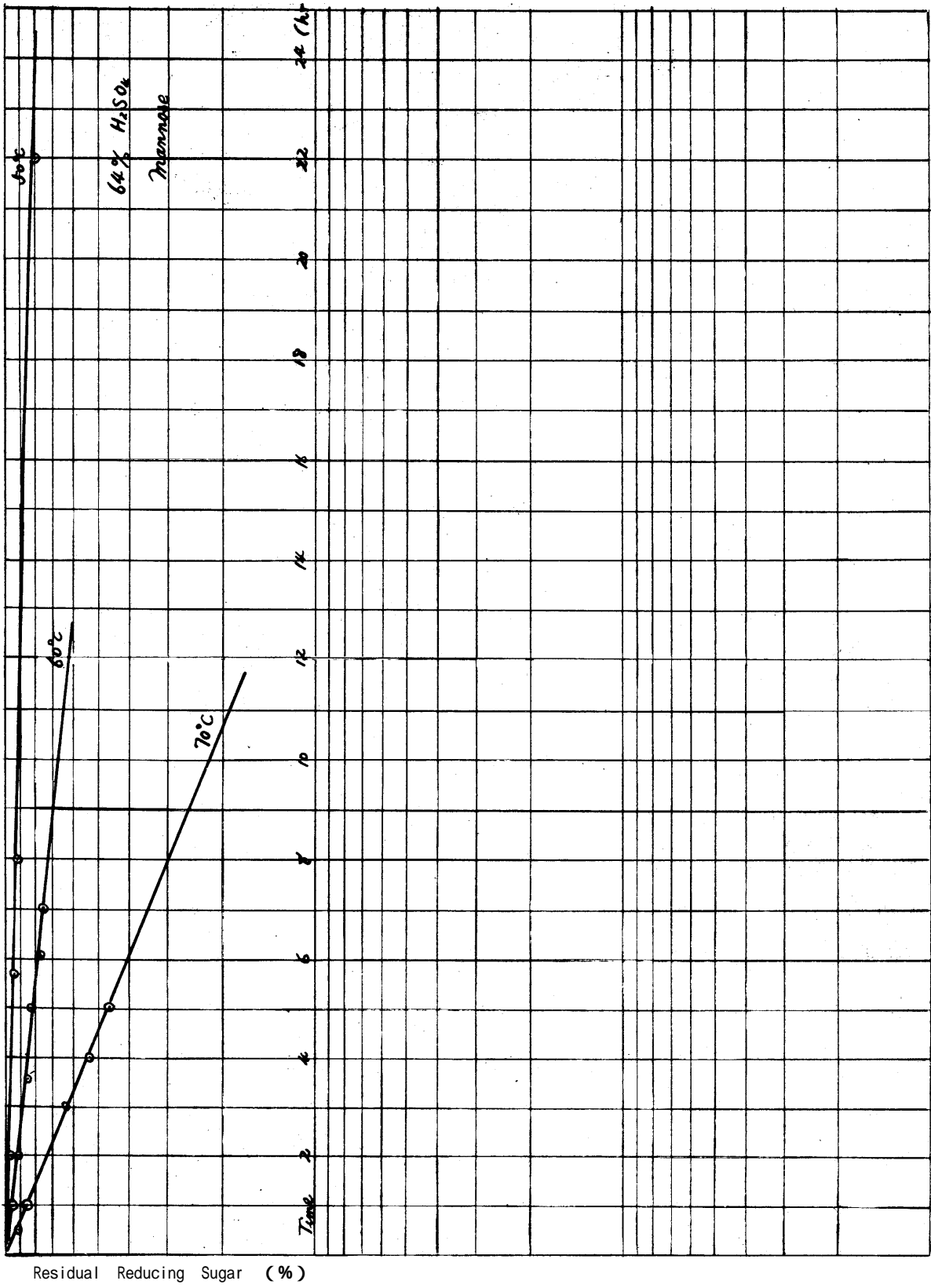
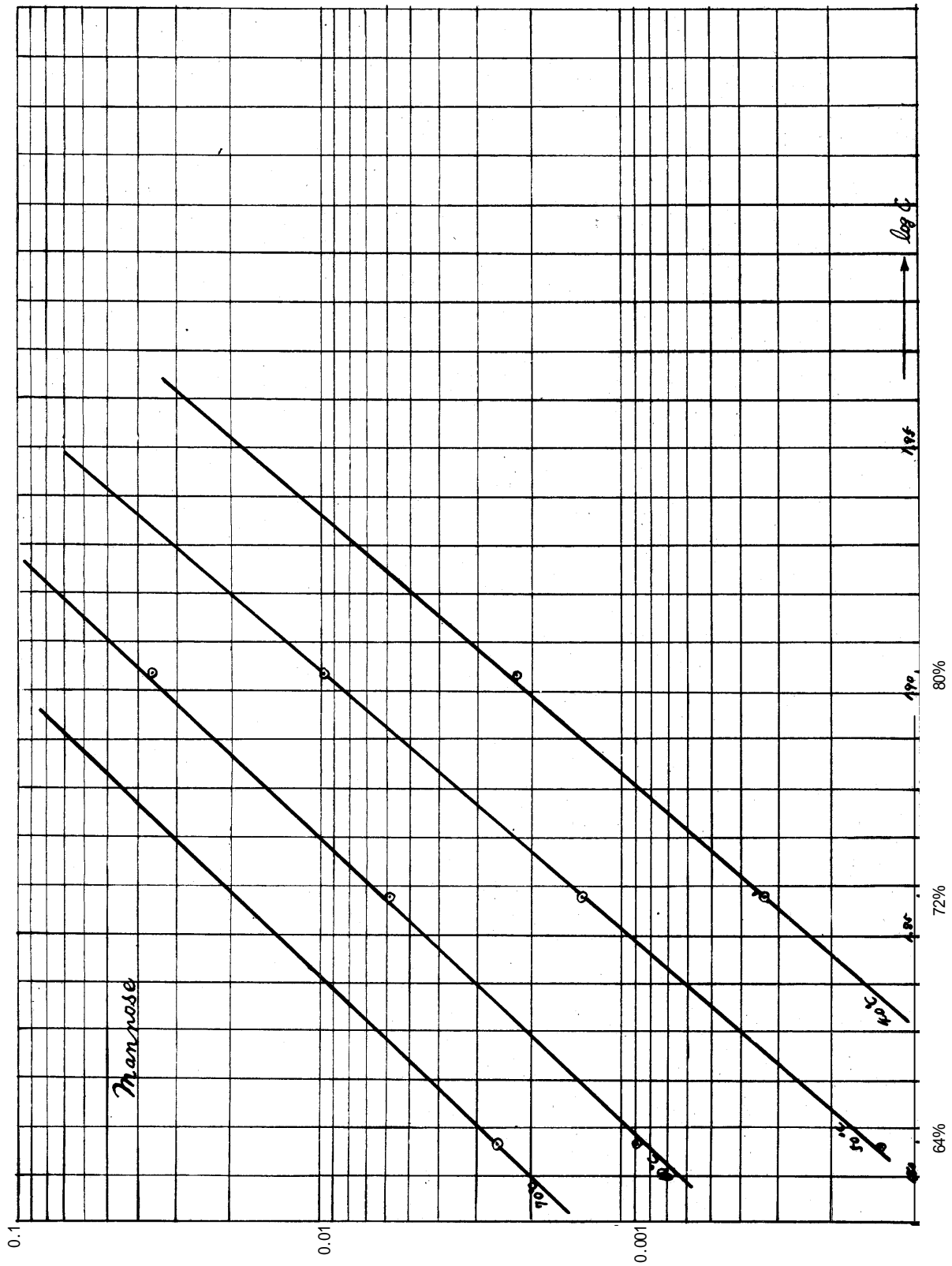


Fig. 70



K₂ ←

Fig. 71

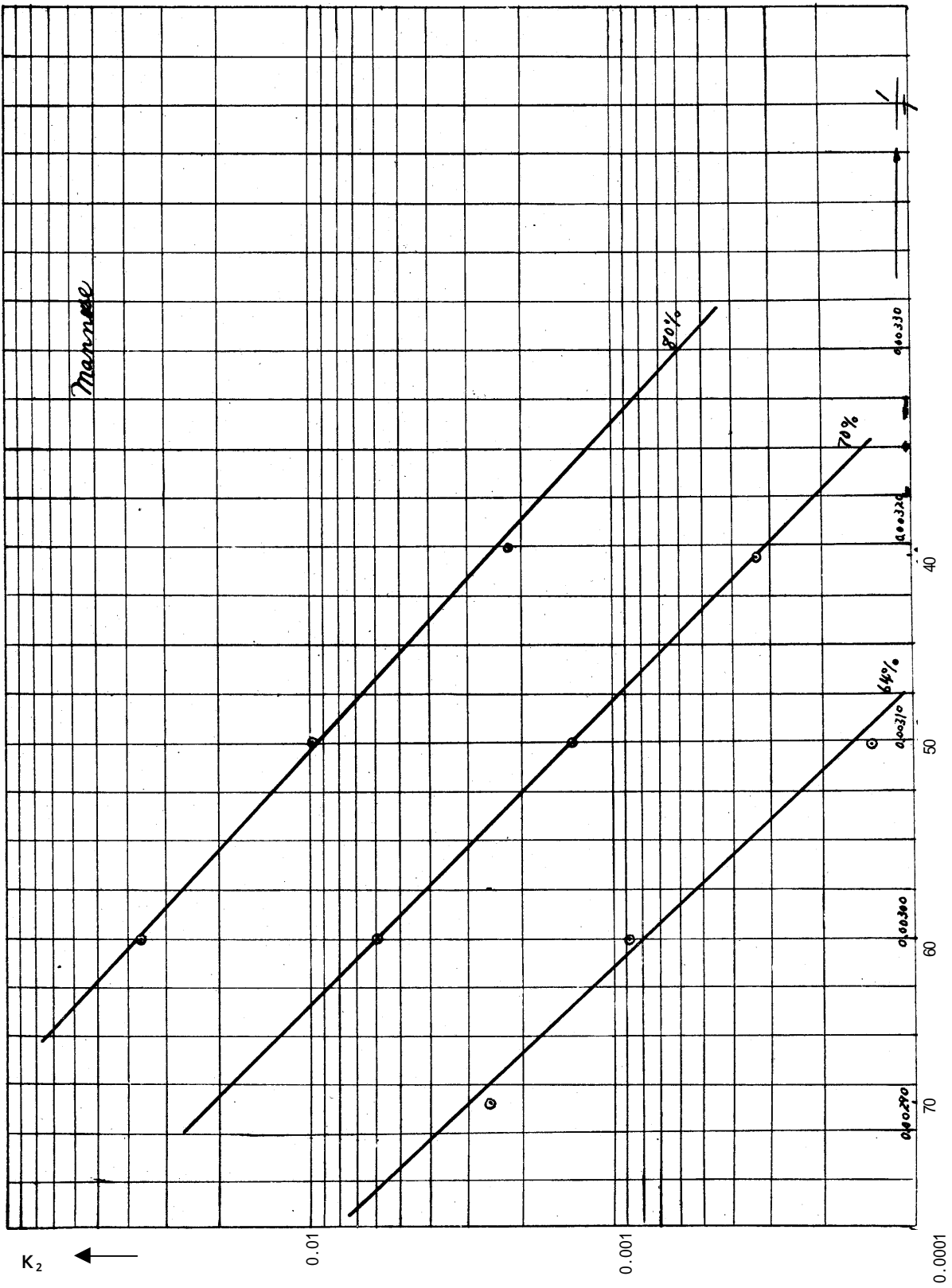


Fig. 72

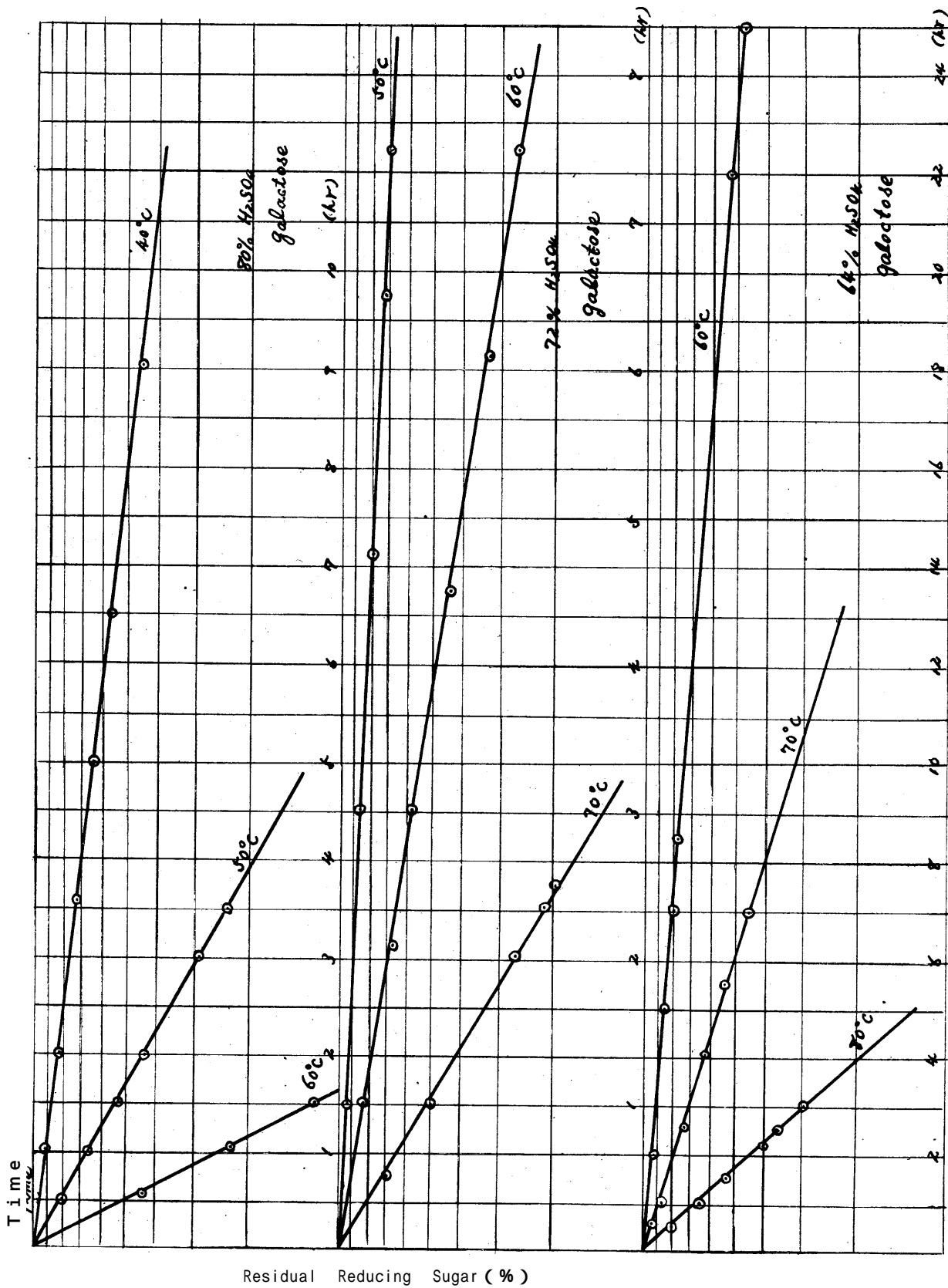


Fig. 73

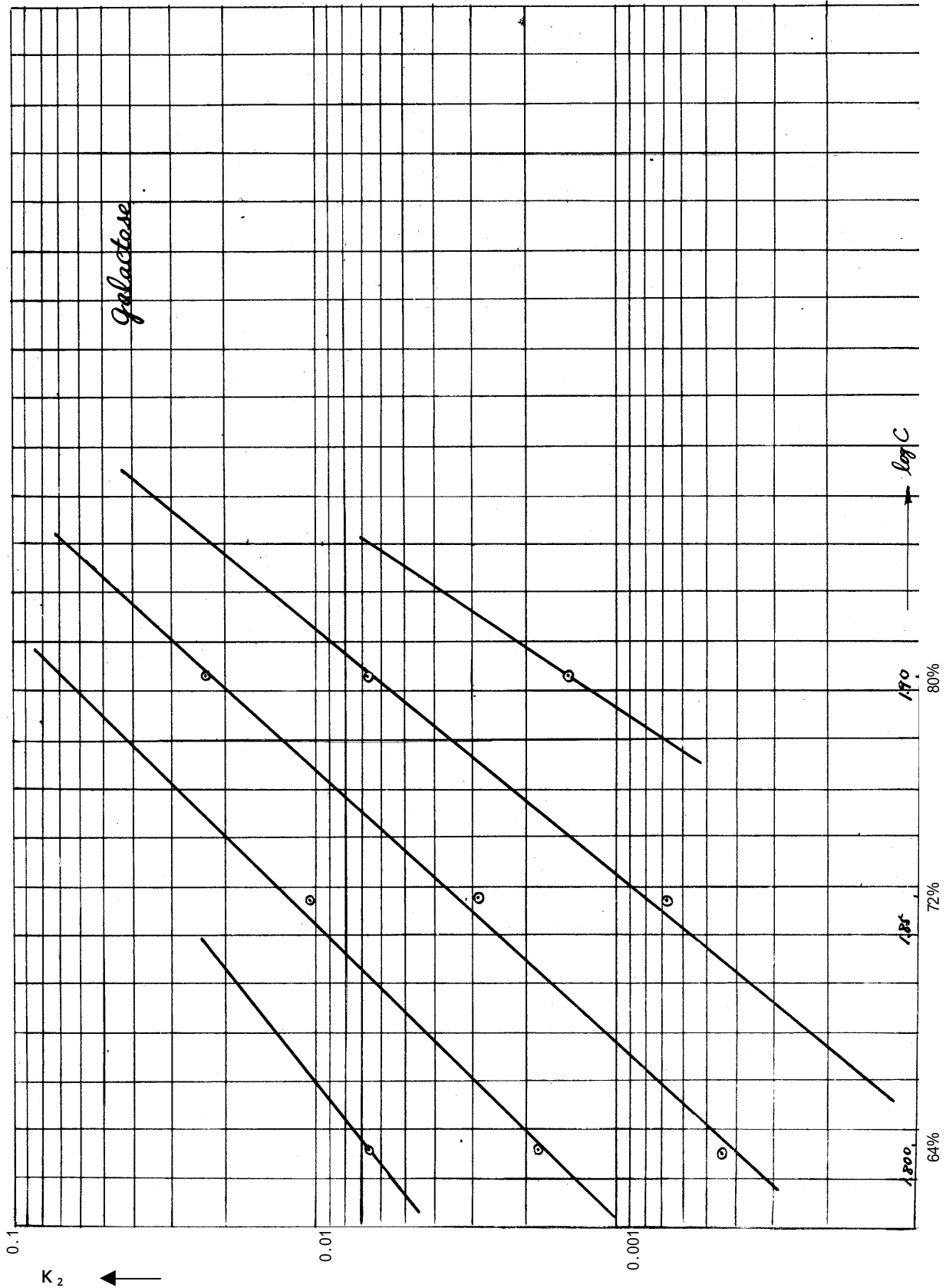


Fig. 74

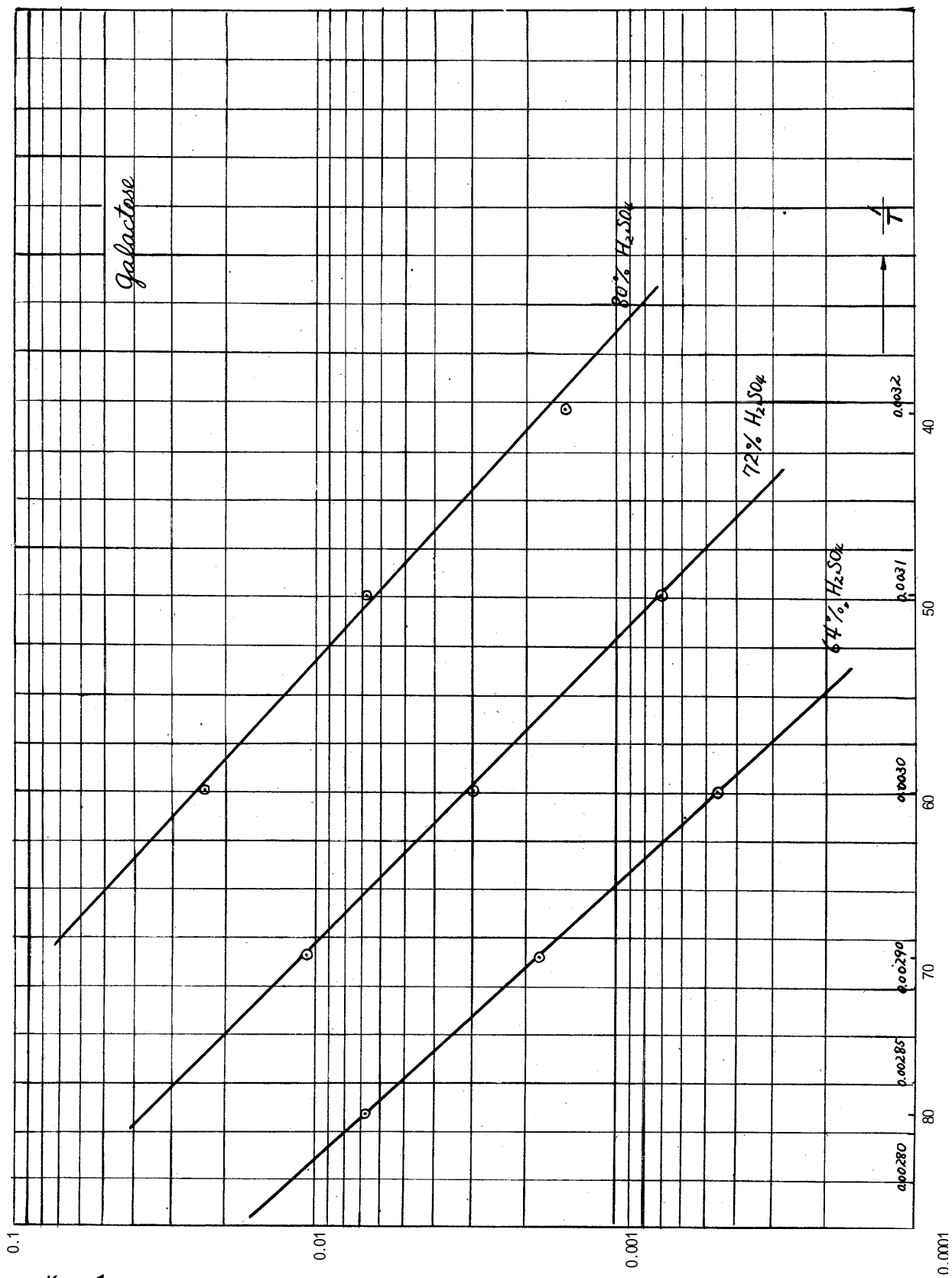


Fig. 75

Decomposition of Mannose

H ₂ SO ₄ Concn. %	Reaction Constant K ₂ /min.
64	0.0001394
64	0.00088
64	0.00253
72	0.0003324
72	0.001345
72	0.00583
80	0.00223
80	0.00973
80	0.0353

Decomposition of Galactose

H ₂ SO ₄ Concn. %	Reaction Constant K ₂ /min.
64	0.000458
64	0.001815
64	0.00678
72	0.000712
72	0.002945
72	0.010478
80	0.001477
80	0.00678
80	0.02303

Fig. 76