

濃硫酸法による木材糖化の プロセスに関する研究

東京教育大学農学部

小林 達 吉

著者は先に⁽¹⁾比較的低温に於ける木材酸糖化に関する基礎的研究に就て報告したが、この基礎的研究によって濃硫酸糖化は反応時間を甚しく短縮する事が可能であると考えられるに到ったので、濃硫酸糖化法を実用化するために必要な各種の項目に就て研究を行い、一応研究の終了したものをここに報告する。

() 稀釈分解時に於ける硫酸濃度に就て

濃硫酸処理条件が一定であり、必要且十分であれば、木材中の繊維素はsulfolysisによって重合度を減少し稀硫酸に可溶となる。このものは、一般に 5~ 8%硫酸濃度に、100 2~ 3時間加熱すれば、加水分解を完了して殆ど定量的に単糖を得る事が出来、稀釈分解時の酸濃度を更に高くすれば、糖濃度も高くする事が出来る。廃硫酸利用の面に於ても湿式燐酸製造、石膏二水塩大型板状結晶を得るに有利となり、また、二次加水分解時間も大きく短縮され、また、一部生成する degraded cellulose の硫酸エステルの加水分解も、促進されると思われるので、稀釈分解時の硫酸濃度を 10~ 40%とし、100 に於ける二次加水分解反応完了に要する時間を測定した。糖分析法は Somogyi 法に依った。測定結果は Table 1 の様であった。液中潜在糖収量は定量的であった。なお、実験は、硫酸濃度 80%、繊維素乾量の 4 倍量の硫酸(100%基準)を使用した。

() 濃硫酸糖化に於ける使用硫酸量の減少と反応に必要な時間との関係に就て

十分多量の濃厚硫酸を使用する糖化反応の条件と、其の条件下に重合度減少反応の終る(二次加水分解に対して必要且十分な丈)速度については、前報で報告した。糖化を経済的に、有利に行うには、可及的に少量の濃硫酸を使用して、十分な効果を挙げる事が重要である。繊維素量に対する使用硫酸量が減少すれば、反応の完了が、どの位遅れるかを知るために、前報同様に、繊維素試料を、浸漬酸を使用した後、一定濃度の濃厚硫酸となして溶解せしめ、次に、所定温度となして反応の完了するまで(即ち二次稀釈分解により potential reducing sugar と等しい糖収量のあるまで)の時間を測定した。結果は Fig. 1 の通りであった。即ち、繊維素と硫酸(100%換算)の比が 0.01 より 0.625 までは、80%濃度の硫酸中で、30 で、反応を行わせるときは、p. r. s. に等しい糖収量を各対応時間の反応によって、一定の二次稀釈分解後に、得られる事を示している。比が 1となれば、反応の時間が非常に延長

し、既報の必要時間、即ち、比の値が 0.01のときの時間の 2700倍の時間に於て、稀釈分解後 p.r.s. の 80%の収量が得られるに止まる。なお、この時には、r.p.r.s. として 20%を残して居り、反応の時間を 2700倍以上に延長しても、80%以上の収量は得られず、r.p.r.s.の収量が次第に減少する結果となった。この実験は、硝子チューブと硝子棒で混合反応させたもので、機械力による強力な捏和を行わなかった。強力な捏和を、機械力によって行う場合は、2700 分の間に 80%以上の稀釈分解後の糖化率を得られない、とは断言出来ない。この種の結合の濃硫酸に於ける開裂反応は、温度と硫酸濃度の上昇によって速かになるが、この反応が糖化に好都合なまで十分終る迄の速さは、温度10 の上昇の場合と、濃度5%上昇の場合と、大凡同程度で、約 4倍位速くなると計算され、これを、Fig. 1に、相似の曲線として書き入れた。また、図中水平の破線は、80 %硫酸中に、30 で、繊維素に対応する量の葡萄糖が、若し繊維素の代りに、存在したならば、分解するであろう時間と、温度とを、計算によって算出し、記入したものである。即ち、初めから 80%硫酸中に、葡萄糖が存在しても、30 で 2700 分の後に、50%の糖が残る事を示している。繊維素の濃硫酸糖化に於ては、繊維素の重合度が減少して、低重合度の糖類となり、其の後に分解すると考えられるので、実験結果が示す様に、30 , 2700分後、糖の損失は、無視し得る程度で、糖化未了な残渣が20%得られた。但し、更に、時間が延長すれば、未糖化残渣は次第に減少し、糖収量は 80%を超えない事が、実験により判明した。但し、2700 分間に於ける捏和の影響は未解決である。

() 捏和装置による鋸屑の糖化と糖収量に関する各種の因子に就て

この事に関する研究⁽²⁾は、expeller 型の装置2種、即ち、餅練機及び肉挽機を使用したものに就ては別に報告するが、その結果の要は、Fig. 2 の通りで、乾燥鋸屑と同量の硫酸(100%換算)を使用すれば(その硫酸濃度は 85%程度)、i.p.r.s. の 90%程度の収量を期待出来る。葛岡⁽³⁾等の内面ロールに於ては硫酸使用量が更に節約出来る様である。経済的見地よりすれば鋸屑(乾物)対硫酸(100%)の比は 1.25位が有利であろう。

() Xylanの加水分解速度

この研究は既に「Xylanの糖化」として報告⁽⁴⁾した。

() 糖化廃硫酸の利用に就て

1日乾材 20屯処理新設工場に於ける(針葉樹鋸屑を使用し石膏を副産する場合)、酒精生産費の計算では硫酸及び中和に要する石灰の価格は(副産物収入を見込まない場合)、酒精生産費の約 33 %に当るので、此の種の糖化法に於ては、廃硫酸の利用に関する研究は、重要視される。

ここでは、副産石膏二水塩の品質を向上し、陶器等の型用石膏半水塩の原料とすれば、副産石膏二水塩の価格を向上する事が出来るので、糖化液の石灰中和による、granular gypsum

の製法を検討した。また、廃硫酸利用法として湿式磷酸製造を行い、石膏を分離後、磷酸を二石灰塩、または、磷酸三安門として糖液より分離した後、三安門を、安定な二安門にする方法を検討した。また、廃硫酸を直接硫酸として、糖液より分離する方法についても、三安門の場合と同様の方法で、可能である事を試験した。

(A) 石膏二水塩の結晶を、板状柱状の大形結晶となし、糖液より分離する方法

消石灰と硫酸とより、板状または、柱状の大形石膏二水塩の結晶を造る事に就ては、村上⁽⁵⁾等の研究があり、炭酸石灰と硫酸とではむずかしいが、消石灰と硫酸とでは、大形板状結晶として石膏二水塩を、容易に得る事が出来る、と報告されて居る。即ち、消石灰を使用する場合には、硫酸濃度約 30%、温度 80 附近で、中和を硫酸濃度 5%程度迄行えば、石膏半水塩を生じ、酸の減少と共に、中和熱によって温度が上昇するが、次第に温度を上昇して、100 位となる様にすれば、完全に、石膏半水塩のみを生ぜしめる事が出来る。次に、之に、石膏二水塩の種を加えて、約 87 位に保てば、数時間で二水塩の板状大形結晶を得る。この方法を、糖化液（石灰乳に使用する水も通算して硫酸濃度 28%）について試験を行い、大形（約 1mm 径）結晶を得た。糖化液の場合は、中和の終末を硫酸濃度約 5% に止める事が必要であって、そうでないと、二水塩を生じ、また、黒色の有機物の沈澱を生じ、石膏二水塩に混入して結晶を汚染する。なお、硫酸濃度の算定には、石灰乳の持込む水の量を算入しなければならない。なお、種として使用する石膏二水塩の結晶は、乳鉢で可及的に粉碎したものを、生成すべき石膏二水塩の 5%丈使用した。

(B) 糖化廃硫酸を磷酸塩製造に利用する場合

湿式磷酸製造法に於ては、磷鉍石を硫酸に依って分解し、石膏を副産して、磷酸を生成するのであるから、廃硫酸による磷鉍粉の分解条件下に、糖の損失が無視出来る程度のものであれば、糖化液中の硫酸を磷鉍粉との反応に依って、磷酸と置き換えることになる。そして、磷酸を含む糖液より磷酸を、有利な塩の形に於て、糖液より分離する事が出来れば、糖化廃硫酸に依る磷酸塩の製造と、糖液の分離とが、共に成立する事となる。新しい湿式磷酸の製造法は、ドル強酸法⁽⁶⁾の様に、硫酸を含む磷酸液で、磷鉍石を分解するので、この様な条件下に於ける糖の損失及び糖化の二次稀釈分解に就て検討した。この研究に就ては、別に「糖化廃硫酸と磷鉍石との反応」⁽⁷⁾として報告する。糖磷酸液より、磷酸塩と糖液との、分離に就ては、追て報告する。ここでは、これらの方法と、糖化液中の廃硫酸の利用とを、結合するために、必要と考えられた基礎的研究に就て報告する。

(1) 磷酸中に於ける糖の分解反応

稀磷酸中に於ける葡萄糖の分解反応速度は、Harris⁽⁸⁾等に依って明かにされたが、湿式磷酸製造法の条件下に相当する磷酸濃度以上に於ては、報告がなく、且つ、必要であると考え、前報⁽¹⁾と同様の方法によって実験を行い、測定結果を Fig. 3, Fig. 4に示した。80 乃至

100 ℃, 燐酸濃度 41%乃至 81%に於ける糖(葡萄糖及びキシロース)の分解反応速度恒数は, 計算の結果 Table 2 の通りである。此の分解反応速度恒数と燐酸濃度との関係は, Fig. 5の通りで, 速度恒数と絶対温度の逆数との関係は Fig. 6 の通りである。即ち, 温度

が, 上記温度範囲の附近で, 10 ℃上昇すれば, 反応速度は約 200%増加すると言える。また, 100 ℃に於ける葡萄糖の分解反応速度を, 同一酸濃度の硫酸中の恒数 $K_2 \text{ min}^{-1}$ と燐酸中の恒数 $K_1 \text{ min}^{-1}$ とで比較すれば, 糖の損失は, 燐酸中に於ては, 硫酸中に於ける損失の, 数十分の一乃至数百分の一に過ぎないと言える。Table 3 は K_1 / K_2 の値を, 各酸濃度に於て計算したもので, 45%程度の濃度に於て, 比較的, 燐酸中に於ける糖の損失が大きくなっているが, なお, 硫酸中に比し, 約 20分の 1に過ぎない。

(2) 糖化廃硫酸を燐鉍粉分解に使用した場合の予備実験

この場合は, 鋸屑の約 4倍量の濃硫酸を使用し, ビーカー中で捏和し, 濃硫酸完全糖化を行い, 二次稀釈分解時の硫酸濃度を 40%程度とし, 燐鉍粉と糖化廃硫酸の反応を, 100 ℃, 約 1時間半とし, リグニン及び副産石膏二水塩を分離し, 燐酸糖液を得る場合の物質収支を明らかにするために, Flow sheet 1, 2, 3の様な実験を行った。

なお, 燐酸糖液より, 燐酸の除去は, 燐酸二石灰として除去するのが, 最も簡単であり, 生成燐酸二石灰の純度を高くし, フルオロアパタイトの再生を防止するためには, 公知方法である次の方法に依ればよい。即ち, 燐酸糖液中の燐酸が完全に燐酸一石灰となるまで石灰乳中和を行い, 此の際生ずる Al 及び Fe 及び F 化合物の沈澱を除去した後, 更に, 石灰乳で酸性側で中和を終えれば, 燐酸二石灰を得られる。本実験では, 単に, 燐酸の除去のみを目的としたので, 燐酸生成後, 直ちに, 石灰乳で中和し濾過した実験も行った。

これらの実験の結果は, 硫酸(100%換算)に対し 125%の燐鉍粉(フロリダ 100メッシュ)を使用し, 100 ℃, 1.5時間の反応で, 燐酸糖液に於て, 鋸屑の p.r.s. の 92%, 燐鉍中の potential H_3PO_4 の 94%を分離し得た理で, よい成績と言えよう。

なお, 糖の濃度に就ては, 鋸屑と硫酸の比率が 1 : 4 であったため, 糖濃度が稀薄であるが, 応用的には 1 : 1 で十分であるので, 糖濃度は 10%を優に, 越える事が出来る。なお, 濾過前に中和した場合, 糖収量は p.r.s. の 79% に止ったが, これは, 残渣の量が多いため, 残渣中に相当量の糖が, 損失したのであって, 逆流洗浄を, 有効に行うことにより, 更に

回収率は, 向上するものと考えられる。なお, 燐酸除去後の糖液は, 酵母による資化性や, 醗酵性は極めて高く, 何等の阻害作用も認められなかった。

(3) アンモニア溶液中に於ける葡萄糖の分解に就て

含糖燐酸液より, または含糖硫酸液より, 糖液を回収する他の方法として, 0 ℃近くの低温で, アンモニア強アルカリ性下, 約15%(燐酸三安門)乃至約 34%(硫酸)のアンモニア

り、夫々アンモニウム塩の形で、完全に除去する事が出来る。磷酸三安門を除去するには、不純物として存在する Fe, Al や弗硅酸の分離を、中和の途中で行う必要があり、これらの不純物を、公知の方法で除去後、過剰中和と、温度を下げる事により、糖の損失を無視して、磷酸三安門の結晶の分離が出来る。此の事に就ては追て報告する。磷酸三安門は不安定で、アンモニヤ及び水分を分離するので、これらを蒸発回収して、安定な磷酸二安門を得るか、硫酸を添加して乾燥し、硫磷安とする事もできよう。この様な、廃硫酸回収の方式では、含糖アンモニヤ溶液を生じ、これより、アンモニヤを蒸溜によって、回収する必要を生じ、その際の糖の損失を知る必要があるので、アンモニヤ水中に於ける糖の損失を測定した。

アンモニヤ濃度を、 NH_3 として 1乃至 24%の範囲で、温度 60 , 80 , 100 に於て 4%濃度の葡萄糖の分解状況を測定した。

実験方法：前報⁽¹⁾ に於て、稀硫酸中に於ける葡萄糖の損失を、経時的に、測定した場合と同様にして行った。但し、糖の定量法に於ては、アルカリ性銅塩による糖の定量法では、アンモニヤの量が糖量以上に存在するときは、アンモニヤが妨害を行うので、これを除くため、 NH_3 , KH_2PO_4 , MgSO_4 が夫々 1mol 宛反応して、 $(\text{NH}_4)_2\text{MgPO}_4$ の不溶性沈澱を作る事を利用し、 NH_3 を除去した後、糖定量を行った。即ち、糖アンモニヤ溶液に、 KH_2PO_4 を計算量より多めに加え、次いで、Phenolphthalein を指示薬として、赤色を呈するまで 3N NaOH を加え、次に、 MgSO_4 を計算量加え、再び、3N NaOH で、赤色を呈するに到らしめて、生じた沈澱を濾過し、洗浄して、濾液と洗液と合せて一定量となし、糖定量に供した。 MgSO_4 は 2mol 溶液を、 KH_2PO_4 は液量を多くしないため、固体のまま使用した。

実験結果：結果は Fig . 7, 8, 9の通りであった。即ち、3%以上のアンモニヤ濃度では、糖の損失は殆ど同様であるが、温度の上昇は、甚しく損失を増すことが判明した。

この結果より、アンモニヤ-水系の組成と、其の蒸気組成の性質⁽¹⁰⁾ より、温度 60 以下で糖の損失を無視して、アンモニヤの蒸溜回収をする事は可能と考えられる。なお、アンモニヤ回収後の糖液は、酵母によって、常法と同様に資化、醗酵する事が出来た。

終りにのぞみ研究費の御援助をいただいた北海道庁林務部梶木部長、林業指導所小林次長及び終始御世話下さいました国策パルプ小滝木材部長、林業試験場安倍部長ならびに御指導をいただきました東工大内田教授、東大坂口、朝井、右田各教授に感謝し、夫々実験の一部をやっていたいただいた渡辺、永野、中村、露崎の諸君に謝意を表す。

文 献

- (1) 小林：木材糖化審議会報告1, 1 (1952) .
- (2) 小林, 伊藤：次報告
- (3) 葛岡：本報告p. 1 .
- (4) 小林, 渡辺：日本農芸化学会誌27, 314 (1953) .
- (5) 村上：石膏3, 14 (1951) . 4, 20 (1951) .
- (6) Atwell, J. : Ind. Eng. Chem. 41, 1318 (1949) .
- (7) 小林, 酒井：本報告p. 49 .
- (8) Harris, E. E. and Lang, B. G. : J. Phys. & Colloid Chem. 51, 1430 (1947) .
- (9) Waggaman, Wm. H. : Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers (1952) p. 229 .
- (10) D'Ans, J., und Lax, E. : Taschenbuch für Chemiker und Physiker, s. 894 (1949) .

Table 1 . Relation between Concentration of Sulfuric Acid and Optimum Retention Time at 100 . in the Case of Post Hydrolysis

Concn. of Sulfuric Acid %	Opt. Retention Time min.
40	15
20	50
10	150

Table 2 . Decomposition of Sugars in Strong Phosphoric Acid .

Temp. °C	Concn. of H ₃ PO ₄ %	First-order Reaction Constant K ₂ /min. - ¹	
		Xylose	Glucose
100	75		0.0020
90	75		0.00058
80	75		0.00020
100	81		0.0050
90	81		0.0023
80	81		0.00055
100	66	0.0063	0.00077
100	56.3	0.0019	0.00040
100	45.6		0.00022

Table 3 . Comparison of Reaction Rate, K₂/min. -¹, in Sulfuric Acid and Reaction Rate, K₂ /min. -¹, in Phosphoric Acid .

Acid Concn. %	Ratio of Reaction Rate, K ₂ /min. - ¹ , to Reaction Rate, K ₂ '/min. - ¹	
	Glucose	Xylose
80	280	—
75	220	—
65	54	95
55	40	63
45	18	—
40	16	32
30	8	16

Flow Sheet 1. Extraction of Phosphoric Acid from Phosphate Rock with Waste Sulfuric Acid in Wood Hydrolyzate.

- 1) : MIXING 10MIN .
- 2) : MIXING 20MIN .
- 3) : MIXING
 - MAX . TEMP . 40 30MIN .
 - MIN . TEMP . 30 30MIN .
- 4) : AGITATION
- 5) : TEMP . 100 TIME 20MIN .
- 6) : MIXING , GAS
- 7) : TEMP . 100 TIME 90MIN .
- 8) : BUCHNER FUNNEL (VACUUM Hg 400mm)

F . (1)

SP . GR .	1.204
VOL .	740
WEIGHT	890
ACIDITY SOL . P	5.85N
AS H ₃ PO ₄ CONCN .	197 22.1%
RED . SUGAR CONCN .	51.2 5.75%

F . (2)

SP . GR .	1.194
VOL .	293
WEIGHT	350
ACIDITY SOL . P	5.04N
AS H ₃ PO ₄ CONCN .	72.5 20.7%
RED . SUGAR CONCN .	19.9 5.7%

F . (3)

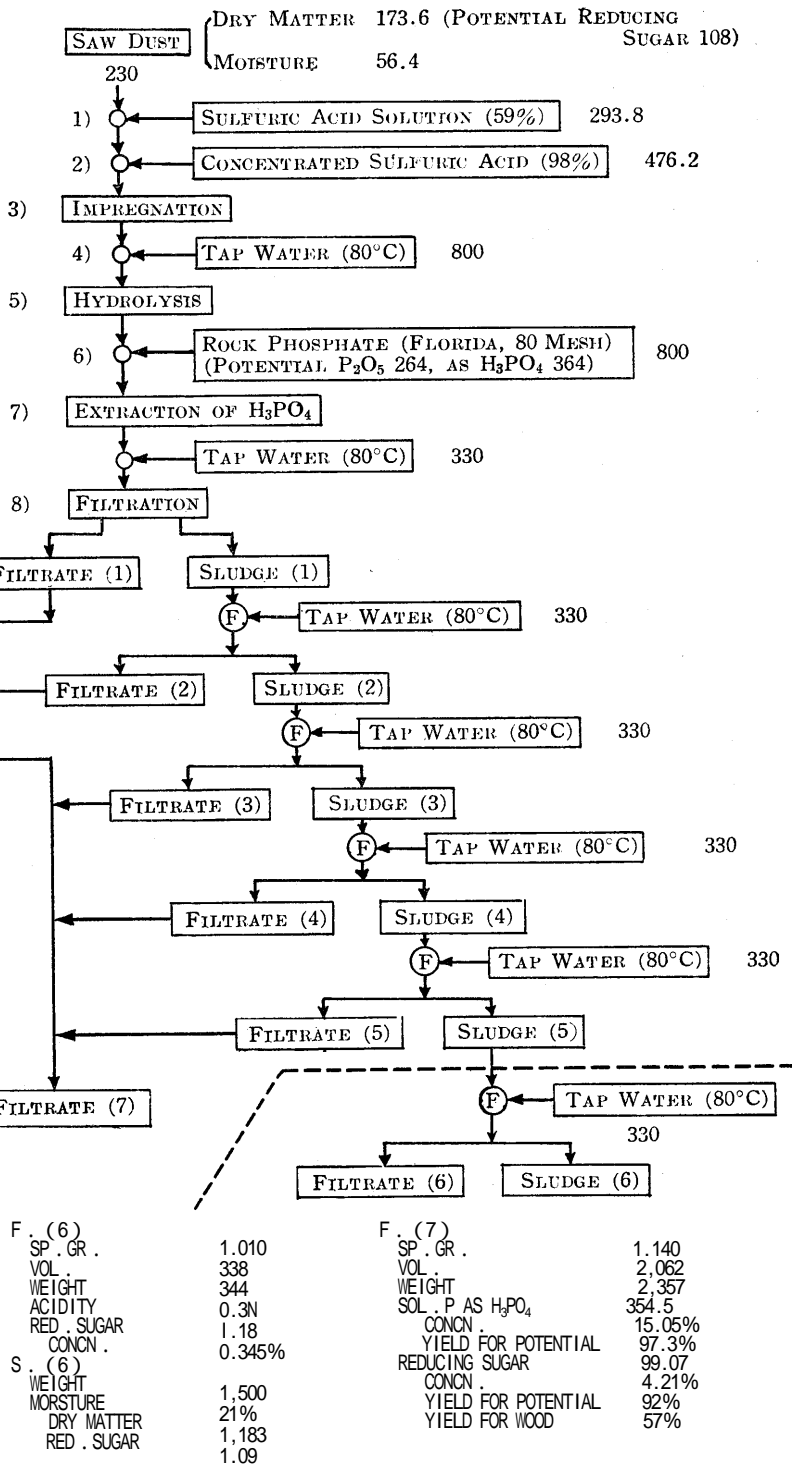
SP . GR .	1.148
VOL .	322
WEIGHT	381
ACIDITY SOL . P	4.16N
AS H ₃ PO ₄ CONCN .	48.8 12.8%
RED . SUGAR CONCN .	16.6 4.35%

F . (4)

SP . GR .	1.074
VOL .	367
WEIGHT	395
ACIDITY SOL . P	1.87N
AS H ₃ PO ₄ CONCN .	25 6.33%
RED . SUGAR CONCN .	8.3 2.1%

F . (5)

SP . GR .	1.044
VOL .	330
WEIGHT	341
ACIDITY SOL . P	0.555N
AS H ₃ PO ₄ CONCN .	11.2 3.29%
RED . SUGAR CONCN .	3.07 0.895%

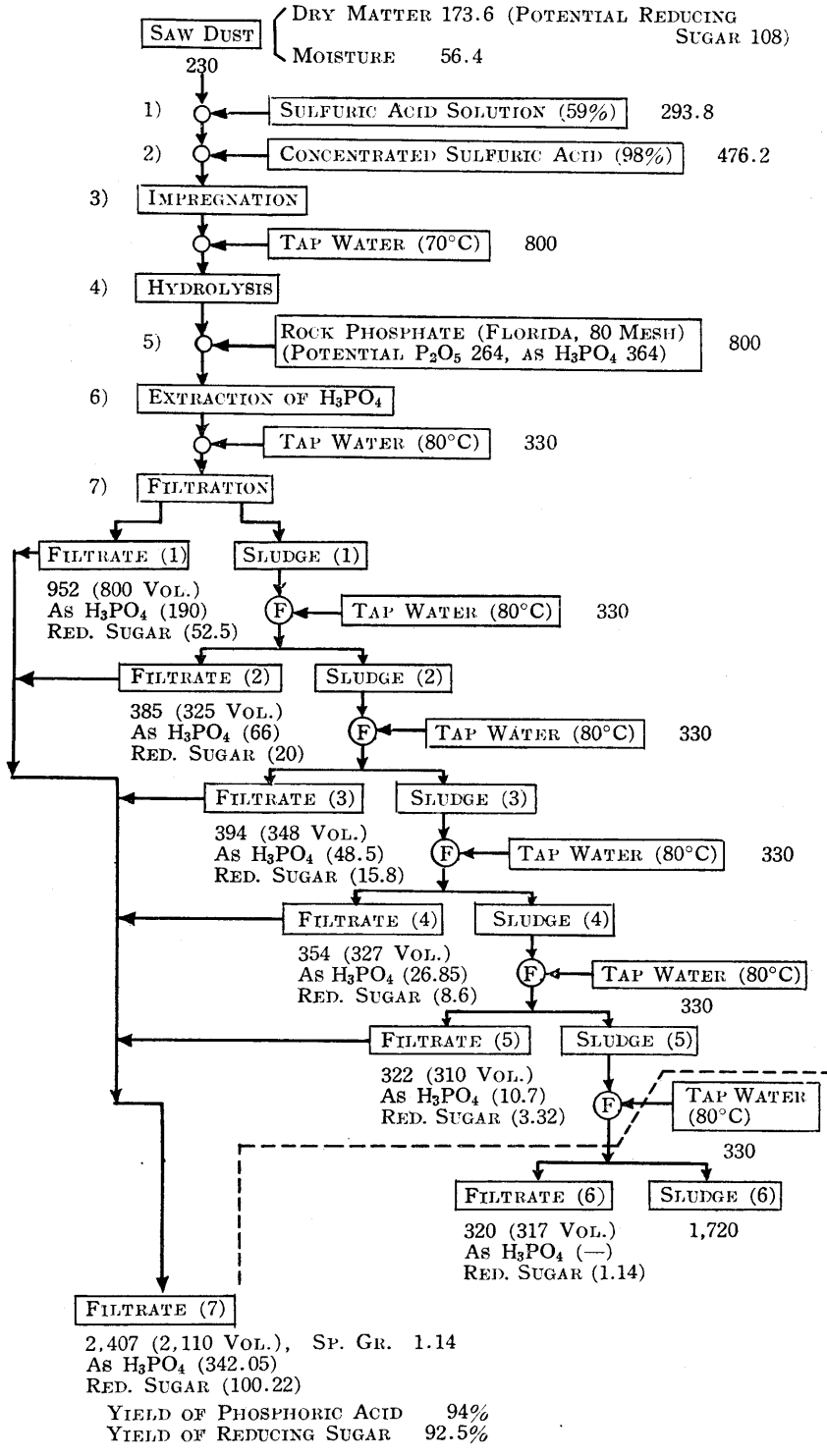


N . B . WEIGHT BASIS

1) , 2) , 3) , COOLING WAS NECESSARY

Flow Sheet 2. Extraction of Phosphoric Acid from Phosphate Rock with Waste Sulfuric Acid in Wood Hydrolyzate .

- 1) : MIXING 15 MIN .
- 2) : MIXING 20 MIN .
MAX . TEMP . 40 .
MIN . TEMP . 30 .
- 3) : CONCN . OF H_2SO_4 IN LIQ . PHASE ($H_2O - H_2SO_4$)
77.5%
TEMP . 30 .
TIME 30 MIN
- 4) : CONCN . OF H_2SO_4 IN LIQ . PHASE
39.4%
TEMP . 100 .
TIME 20 MIN
- 5) : MIXING 10 MIN
- 6) : TEMP . 100
- 7) : BUCHNER FUNNEL (VACUUM Hg 400 mm)



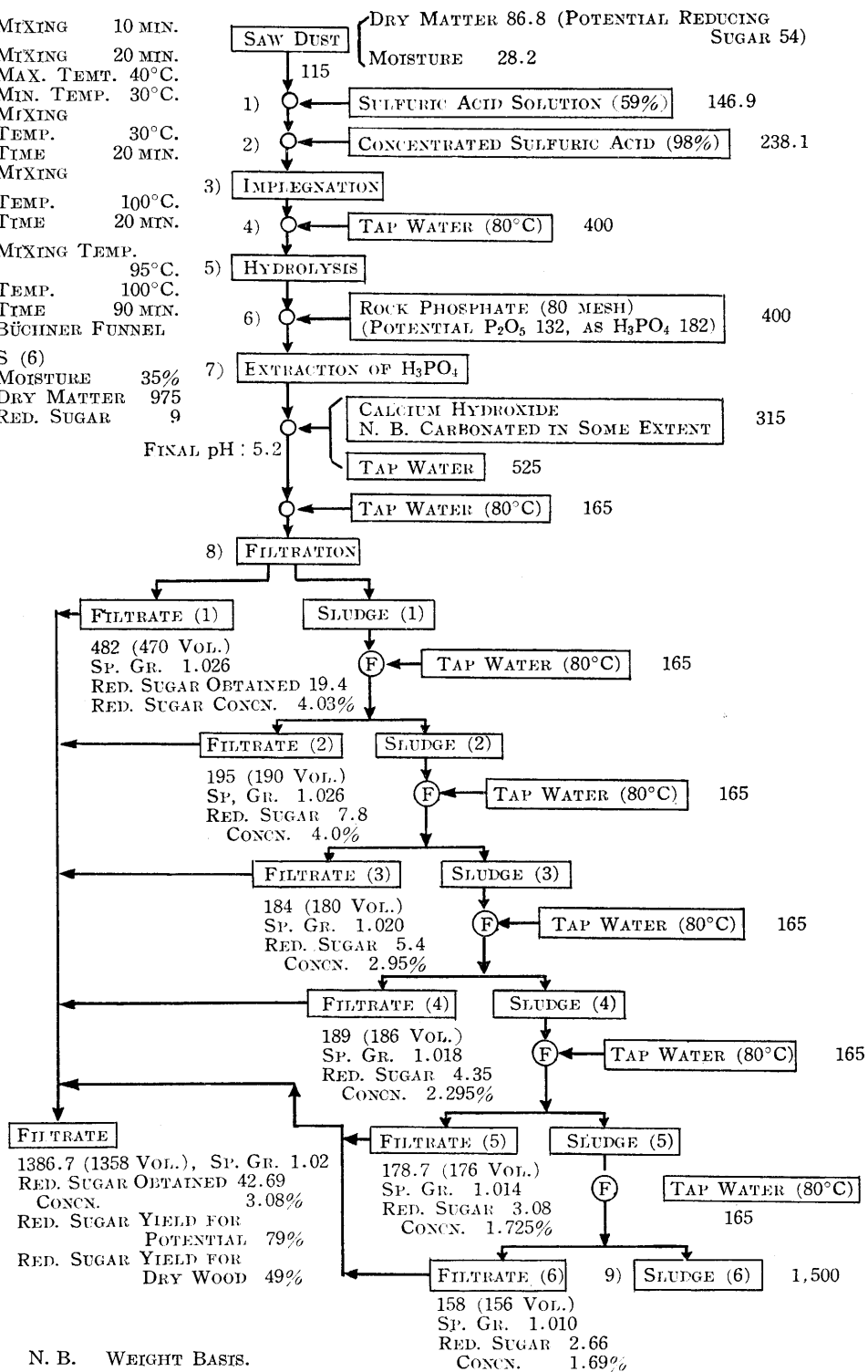
- F. (1)
 SP. GR. 1.191
 H_3PO_4 20%
 (23.8%/LIQ. VOL.)
 ACIDITY 5.4N
 RED. SUGAR 5.5%
- F. (2)
 SP. GR. 1.182
 H_3PO_4 17.4%
 ACIDITY 5.12N
 RED. SUGAR 5.22%
- F. (3)
 SP. GR. 1.131
 H_3PO_4 12.3%
 ACIDITY 3.56N
 RED. SUGAR 4.01%
- F. (4)
 SP. GR. 1.082
 H_3PO_4 7.57%
 ACIDITY 2.14N
 RED. SUGAR 2.44
- F. (5)
 SP. GR. 1.038
 H_3PO_4 3.33%
 ACIDITY 0.897N
 RED. SUGAR 1.03%
- F. (6)
 SP. GR. 1.011
 H_3PO_4 —
 ACIDITY 0.165N
 RED. SUGAR 0.32%
- S. (6)
 MOISTURE 25%
 DRY MATTER 1,290
 H_2O 430

N. B. WEIGHT BASIS .

1) , 2) , 3) , COOLING WAS NECESSARY

Flow Sheet 3. Extraction of Phosphoric Acid from Phosphate Rock with Waste Sulfuric Acid in Wood Hydrolyzate .

- 1): MIXING 10 MIN.
- 2): MIXING 20 MIN.
MAX. TEMP. 40°C.
MIN. TEMP. 30°C.
- 3): MIXING
TEMP. 30°C.
TIME 20 MIN.
- 4): MIXING
- 5): TEMP. 100°C.
TIME 20 MIN.
- 6): MIXING TEMP. 95°C.
- 7): TEMP. 100°C.
TIME 90 MIN.
- 8): BÜCHNER FUNNEL
- 9): S (6)
MOISTURE 35%
DRY MATTER 975
RED. SUGAR 9



N. B. WEIGHT BASIS.

1), 2), 3), COOLING WAS NECESSARY

Fig. 1 . Sufficient Retention Time in Strong Sulfuric Acid (to Obtain Max . Reducing Sugar) and Ratio of Cellulose to Sulfuric Acid .

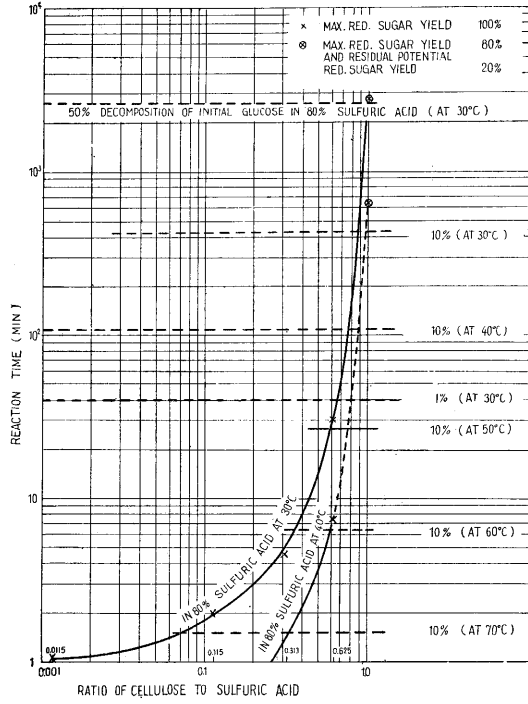


Fig. 2 . Reducing Sugar Yield and Ratio of Sulfuric Acid to Saw Dust .

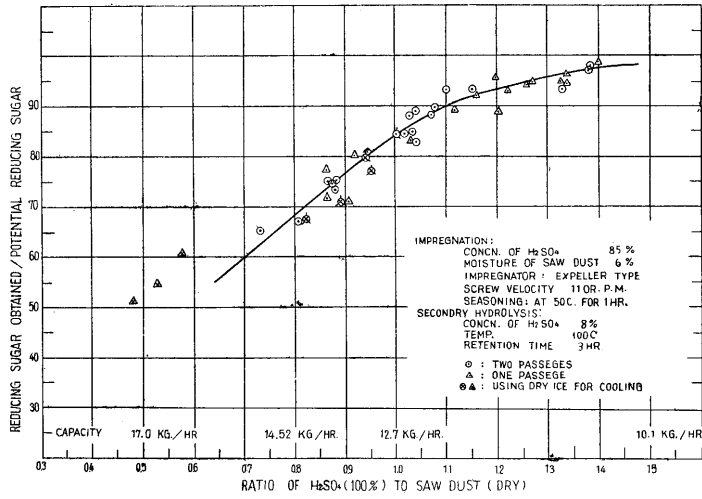


Fig. 3. Decomposition of Glucose in Strong Phosphoric Acid.

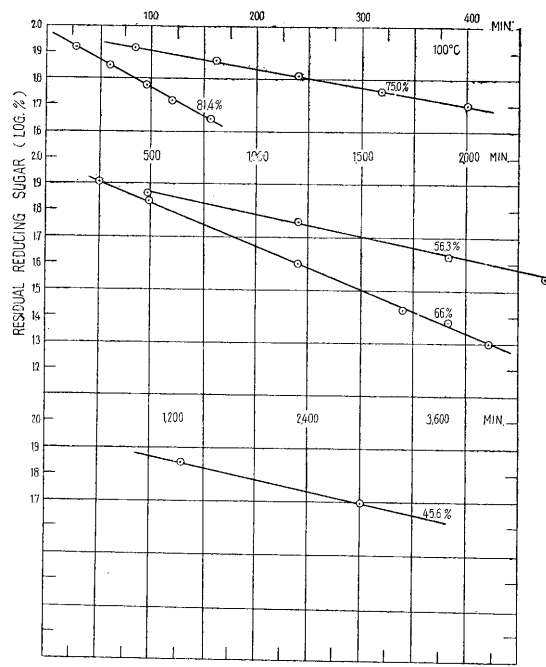


Fig. 4. Decomposition of Glucose in Strong Phosphoric Acid.

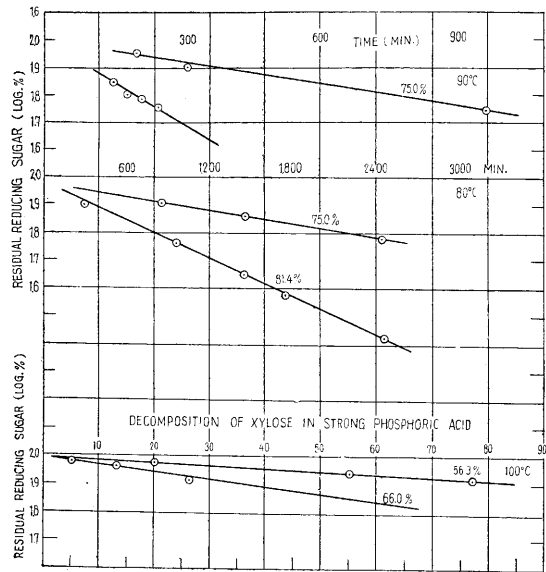


Fig. 5. Decomposition of Glucose in Strong Phosphoric Acid .

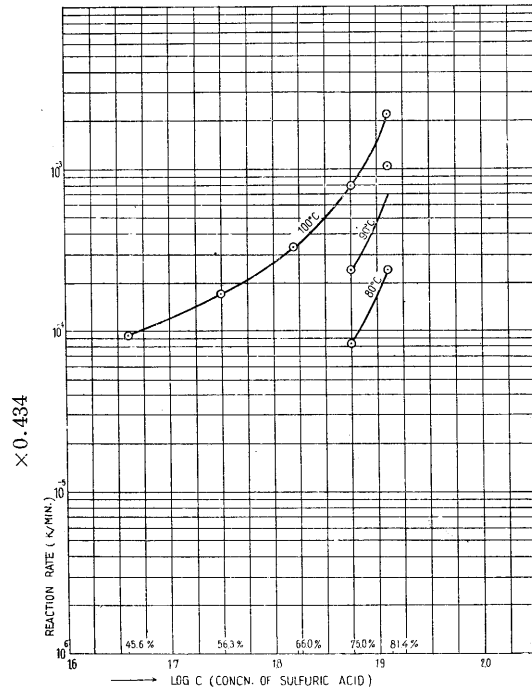


Fig. 6. Decomposition of Glucose in Strong Phosphoric Acid .

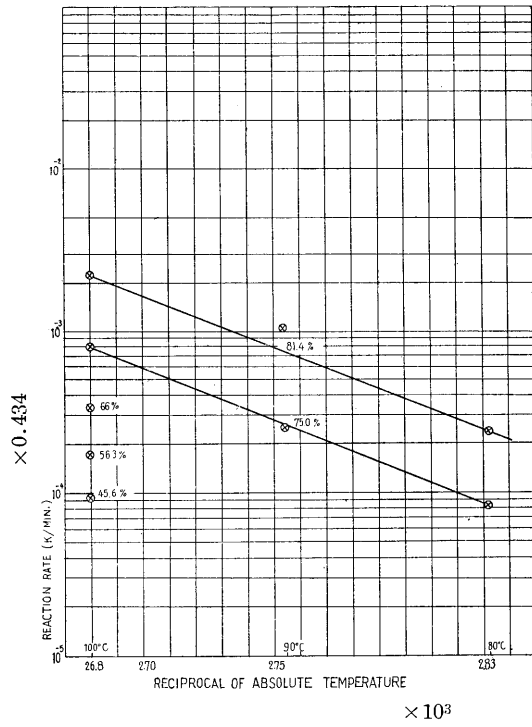


Fig. 7. Decomposition of Glucose in Ammoniacal Solution .

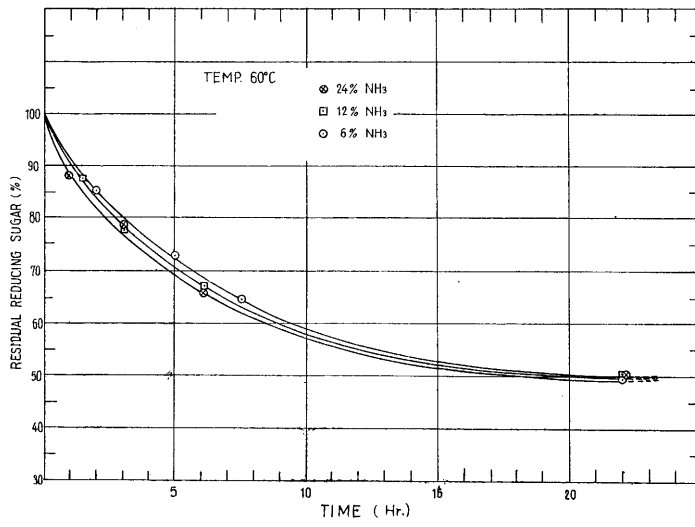


Fig. 8. Decomposition of Glucose in Ammoniacal Solution .

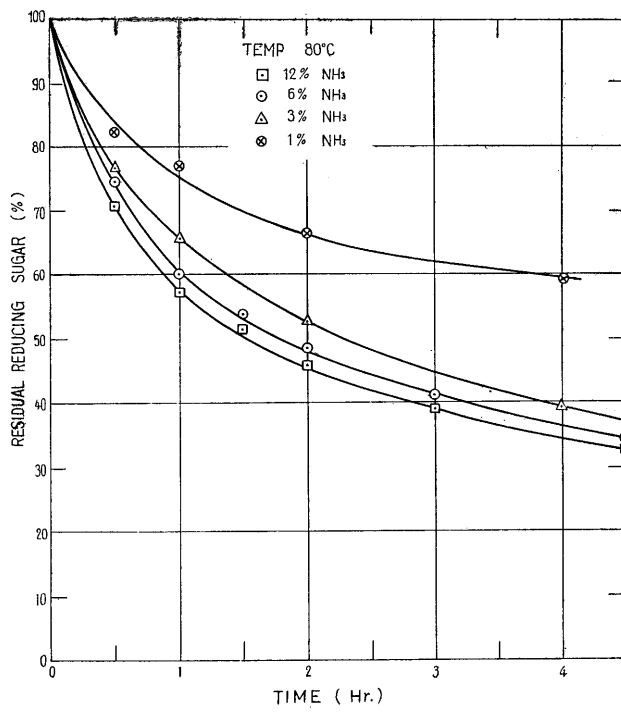


Fig. 9. Decomposition of Glucose in Ammoniacal Solution .

