

濃硫酸法による木材糖化のプロセス に関する研究(2)

Expeller 型捏和装置による鋸屑の糖化及び 熟成時間に就て

東京教育大学農学部

小林 達 吉

農林省林業試験場

伊藤 多賀 司

濃硫酸糖化法を実用化するために必要な各項目に就いては既に報告した⁽¹⁾。この中で、硫酸使用量を減少させる目的での捏和混合、及び熟成操作に於ける諸因子の糖収量に及ぼす影響に就いて報告する。

実験及び実験結果

(1) 試料 鋸屑

試料鋸屑は、20 mesh パスの杉鋸屑を主に使用した。Table 1 にその粒度並びに最大還元糖量を示す。最大還元糖量は Saeman 等の方法⁽²⁾、還元糖の定量は Somogyi 法⁽³⁾ によって求めた。

(2) Expeller 型捏和装置による鋸屑の糖化

Dunning 等⁽⁵⁾ は expeller を用いて濃硫酸糖化を行っているが、鋸屑の最大還元糖収量の90%を糖化する目的で、葛岡氏は内面ロールを使用した場合、糖収量は滲透操作回数、接触圧力及び円周速度差の如き機械的エネルギー、及び硫酸対鋸屑混合比の函数で、混合比 0.8まで減少し得ることを報告している⁽⁴⁾。

著者等は expeller 型捏和機 2種、即ち餅練機及び肉挽機を使用して、糖収量に支配的に働く因子を究明するために実験を行った。

実験方法としては、予め珪瑯引容器又は乳鉢で鋸屑(水分約 5%)と硫酸(濃度約 85%)とを見掛け上略一様に混合した後、上記 expeller 型捏和機にかけ押出された鋸屑を酸混合物約 2gを無作為に採取し、50 の恒温器の中に 60 min. 熟成せしめ、水を添加して硫酸濃度 8%に稀釈し、100 で 3 hr加水分解を行ったものについて前記の方法で還元糖量を求めた。

装置の概略図を Fig. 1 に示す。温度調節は構造上困難なので特別に行わず、混合比 0.7 以下では燃焼防止のためドライアイスを鋸屑硫酸混合物中に添加した。餅練機に於ける処理能力を Fig. 3, 4 及び 5 に示す。押出機先端の絞りを附けた場合、混合比 1 近辺では不定常な流量を示し、混合比 0.5 の附近では連続操作は不可能であった。

本実験装置を用いて糖化する場合に、糖収量に影響を及ぼすと考えられる因子の中で、操作上コントロール出来るものは、硫酸対鋸屑混合比、滲透処理回数、回転数、及び絞りの有無であり、これらの因子は夫々独立に糖収量に影響を与えるものでなく、交互に作用すると思われるが、Table 2 及び Fig. 2 に示す様に、実験値 58 個に就き得られた結果は、硫酸対鋸屑混合比が支配的に働いていることを示している。

滲透操作を繰返すことにより糖収量が高まることは、内面ロールを使用した場合の結果⁽⁴⁾より予想されたが、特に実験 No. 2~15 の結果が示す様にその効果は認められなかった。

回転数の影響に就いても、滲透操作を繰返した場合と同様に唯処理量が増加するだけである (Fig. 3 及び 4)。

Expeller内の鋸屑硫酸混合物に作用する圧縮力及び剪断力は、硫酸の滲透効果を高め、特に低混合比に於て糖収量に著しい効果を与えるものと考えられ、これは主に排出部の絞りの有無により最も影響される。実際にこれらの内部圧力の大きさは測定し得なかったが、処理量の減少、電動機への負荷の増大、混合物の発煙燃焼等から見て、特に先端部に絞りを附けた場合に極めて大きい圧力が働いていることは明かであり、混合比が 0.7 以下になると押出が困難になり、終には燃焼し始める。この場合の稀釈、反応及び摩擦に基く発熱を除去するためにドライアイスを追加して行った場合 (実験 No. 30~32 及び 37~40) も、添加しない場合 (実験 No. 29, 35, 36, 40 及び 48) も、糖化率が増加しているとは認められなかった。

油圧式圧縮機を用いて、予め乳鉢で混合した鋸屑硫酸混合物を、 $95\text{kg}/\text{cm}^2$ 及び $635\text{kg}/\text{cm}^2$ で圧縮した場合も、Table 3 が示す様に硫酸使用量を減少し得なかった。

肉挽機に於ても同様で、餅練機で得られた結果を再現するに過ぎなかった (実験 No. 48~59)。

以上の結果から、使用した餅練機及び肉挽機に於て、硫酸対鋸屑混合比が、糖収量に最も支配的に働き、他の因子は実験誤差内に入り検出出来なかった。58 個の実測値に $y = y \{ 1 - e^{- (a + bR + cR^2) } \}$ の曲線を適用し、回帰分析を行った結果、近似し得ることが認められた。y は最大理論収量 (100%) で、R は硫酸対鋸屑混合比である。a, b 及び c は試料樹種及び粒度により決定される実験常数と考えられるが、著者等の杉鋸屑を用いた場合は、夫々 0.043, 0.651 及び 1.089 であった。

糖収量の実測値を層別して求めた平均値、推定曲線からの値及びその信頼限界 (95%) を Table 4 に示す。90% の糖収量を得るためには、硫酸 (100%) は鋸屑に対して少くとも 1.1

倍以上要するものと思われる。

単位生成糖量に対し、鋸屑 t 当り 3000 円、6000 円及び 9000 円の夫々の場合につき、硫酸 10,000円 / ton 及び電力 6 円 / KWH として捏和混合操作に於ける経済的混合比を求めると、Fig. 6 に示す様に混合比 1.0 が最適である様に考えられる。尚この算出はスクリュウ廻転が110r.p.m.の場合である。

(3) 熟成時間

従来鋸屑と硫酸とを捏和混合した後、一定時間加温熟成を行わせていたが、捏和混合操作過程に於ける硫酸の稀釈熱、反応熱及び摩擦熱の発生のため分解槽に連続的に運搬される以外は蓄積することになり、このため発煙発火が往々にして観察される。

この発煙温度を硫酸対鋸屑混合比 1.0 で、約 1kg の混合物を 3 l の珐瑯引容器に入れ、熱電対で測定した結果、捏和混合開始後 14~16 min. で発煙を認め、その温度は112, 113, 118 及び 115.3 であった。混合物 2 g を 110~130 で 20 min. 放置した場合には糖は完全に消失し、硫酸も約10%程度減少していた (Table 5)。

斯かる現象を避ける意味で、熟成時間の糖化率に及ぼす影響を調べた。

実験方法として、鋸屑と硫酸とを肉挽機で捏和混合した後 (所要時間 15min.)、約 2 g を 12 個サンプリングし、各サンプル 2 個を 0, 15, 30, 60, 120 及び 150 min. に無作為に割付けて、40 の恒温器に放置した後通常の方法で糖収量を求めた。

各試料中の硫酸対鋸屑との混合比は一樣でなく、混合比の影響を取除いて比較することが妥当であり、従って糖収量と混合比間の推定曲線から混合比 1の場合に調整して分散分析を行った結果、熟成時間の影響は有意とは認められなかった (Table 6)。

従って 15min. 間以上の熟成時間は必要がないと思われる。

結 語

(1) 濃硫酸による杉鋸屑の糖化を、expeller 型捏和機 2 種を使用して実験した。

(2) 餅練機及び肉挽機に於ては、硫酸対鋸屑混合比 0.5~1.5 の範囲で、糖収量に混合比が支配的に働き、機械的エネルギーを附与する因子の影響は認められなかった。この際の糖収量と混合比の実験式及び信頼限界を求めた。

(3) 餅練機を使用して捏和混合操作に於ける経済最適混合比は ¥ 3000, ¥ 6000 及び ¥ 9000 / 鋸屑 1000 kg の何れの場合に於ても 1.0であった。

(4) 熟成時間の影響は認められなかった。

謝 辞

本研究は昭和 27 年度及び 28 年度に於いて、北海道林業指導所の委託研究費に依り行った

もので謝意を表す。種々御助言戴いた林業試験場安倍慎部長に対して感謝し、尚実験を手伝って戴いた見立、正井の両君に謝意を表す。

引用文献

- (1) 小林：木材糖化審議会報告 2, 29 (1953) .
- (2) Saeman, J. F. , Bubl, J. L. and Harris, E. E. : Ind. Eng. Chem. , Anal. Ed. , 17, 35 (1945) .
- (3) Somogyi, M. : J. Biol. Chem. , 160, 61 (1945) .
- (4) 葛岡：木材糖化審議会報告 2, 1 (1953) .
- (5) Dunning, J. W. and Lathrop, E. C. : Ind. Eng. Chem. , 37, 24 (1945) .

Table 1. Size distribution and theoretical potential sugars of sugi ,
Pine and beech sawdust .

Mesh	Sugi (<i>Cryptomeria japonica</i>)			Pine			Beech		
	%	C.F.(1)	P.S.(2)	%	C.F.(1)	P.S.(2)	%	C.F.(1)	P.S.(2)
10<	4.8	4.8	59.8	8.8	8.8	56.8	0.4	0.4	56.4
10~20	32.0	36.8	56.7	42.5	51.3	64.6	2.5	2.9	55.3
20~30	29.2	66.0	57.2	22.3	73.6	67.7	10.1	13.0	62.6
30~40	10.2	76.2	57.1	15.0	88.6	67.4	18.9	31.9	59.3
40~60	15.2	91.4	54.2	7.2	95.8	70.7	36.6	68.5	59.8
60~80	3.6	95.0	59.7	2.0	97.8	68.1	11.9	80.4	55.0
80~150	3.4	98.4	58.1	1.7	99.5	67.7	6.8	87.2	57.4
150>	1.6	100.0	53.0	0.5	100.0	68.5	12.8	100.0	63.2
Mode :	5.54 mm			0.65 mm			0.25 mm		
Average of P.S. :	56.75±1.34			65.49±2.98			58.85±2.28		

(1)C.F. =Cumulative frequency (%)

(2)P.S. =Potential reducing sugar (%)

Table 2. Results by kneading .

Exp. No. 1~48 :Rice cake making machine .

Exp. No. 49~59 :Meat chopper .

Impregnation :Concn. of H₂SO₄ : 85%

Moisture of sawdust : 4~6%

Seasoning : at 50 for 1 hr .

Secondary hydrolysis : Concn of H₂SO₄ : 8% , Temp. : 100 ,

Retention time : 3 hr .

Run	R.p.m.	No. of passage	H ₂ SO ₄ SD	Sugar yield %	Remark	Run	R.p.m.	No. of passage	H ₂ SO ₄ SD	Sugar yield %	Remark
1	70	2	1.26	94.1		31	110	1	0.94	79.8	Die, D.I.
2	110	1	1.27	94.7		32	"	1	0.58	60.8	D.I.
3	"	2	1.03	82.6		33	"	1	1.41	86.6	
4	"	2	1.08	89.5		34	160	1	1.46	74.7	
5	"	3	1.07	88.1		35	180	1	0.59	60.7	Die
6	"	4	1.04	82.5		36	"	1	0.47	50.3	Die
7	"	5	1.04	88.9		37	"	1	0.53	54.9	D.I.
8	"	6	1.10	93.1		38	"	1	0.48	51.3	D.I.
9	"	7	1.03	84.8		39	"	1	0.89	70.9	Die, D.I.
10	"	8	1.03	88.2		40	"	1	0.88	67.4	Die, D.I.
11	"	1	0.91	70.6		41	220	1	1.22	92.6	
12	"	2	0.88	74.4		42	"	2	1.12	88.8	
13	"	3	0.89	75.1		43	"	1	1.40	98.3	
14	"	4	0.88	73.4		44	"	1	1.38	97.7	
15	"	5	0.87	74.9		45	"	1	1.02	84.0	
16	"	1	1.33	94.8		46	320	1	1.20	88.8	
17	"	1	0.70	54.6		47	"	2	1.16	92.1	
18	"	2	0.73	64.9		48	"	1	1.01	84.1	Die
19	"	1	0.86	71.5		49	---	1	0.31	28.1	
20	"	2	0.81	67.0		50	---	1	0.52	50.7	
21	"	1	1.20	95.6		51	---	2	0.65	60.9	
22	"	2	1.15	92.4		52	---	3	0.58	56.0	
23	"	1	1.34	96.3		53	---	1	0.72	65.5	
24	"	2	1.38	98.2		54	---	1	0.98	82.8	
25	"	1	1.34	94.8		55	---	2	0.93	80.5	
26	"	2	1.33	93.0		56	---	3	1.13	90.4	
27	"	1	0.92	80.4		57	---	1	1.16	80.7	
28	"	2	1.08	89.2		58	---	1	1.37	92.3	
29	"	1	0.86	77.4	Die	59	---	3	0.98	80.2	
30	"	1	0.95	77.0	Die, D.I.						

Table 3 . Sugar yield by oil press machine .

Pressure kg/cm ²	H ₂ SO ₄ /S.D.	Sugar yield %
95	0.41	21.59
"	0.29	47.39
"	1.17	75.05
"	1.05	65.89
"	1.35	80.62
635	0.49	24.57

Note : Sawdust was mixed with sulfuric acid by using meat chopper previously .

Table 4 . Estimates of sugar yield and its confidence limits in each ratio of H₂SO₄ to sawdust (Sugi) .

H ₂ SO ₄ /S.D.	Reducing sugar obtained (%)		
	Observed ^a	Calculated ^b	Confidence limits
0.5	51.8	47.3	44.7~50.0
0.6	59.2	56.2	53.3~59.1
0.7	61.5	64.4	61.3~67.5
0.8	67.2	71.4	68.1~74.7
0.9	75.4	77.9	74.5~81.3
1.0	83.9	83.2	79.8~86.6
1.1	89.9	87.4	84.1~90.7
1.2	90.4	90.6	87.5~93.7
1.3	94.6	93.5	90.6~96.4
1.4	94.5	95.5	92.9~98.2
1.5	94.7	96.9	94.5~99.3

a : Average of stratified group in each mixing ratio .

b : Calculated by the regression formula ,

$$y = 100 \{ 1 - e^{-(0.043 + 0.651R + 1.088R^2)} \}$$

c : Calculated as 95% confidence limits ,

$$\pm = \frac{t_{0.05}(\quad)}{n} \sqrt{\frac{S^2}{E}} = \frac{1}{26.57 - 38.29R + 20.15R^2}$$

Table 5 . Quantative change of the mixture of sulfuric acid and sawdust in the range of temperature between 110 and 130 .

H₂SO₄ conc . : 85.9%

Treatment	Weight (g)		H ₂ SO ₄ (g)	Sugar (mg)
	Initial	Final		
-	2.0	2.0	0.915	455
	2.0	2.0	0.945	468
+	2.1	1.7	0.853	0
	2.0	1.6	0.821	0

H₂SO₄ : unbiased standard deviation 0.0206 g
t = 3.13 , t₂ (0.05) = 4.303 , t₂ (0.01) = 2.92

Table 6 . Effect of seasoning time on sugar yield .

Time till sampling : 15 min .

Time (min)	0		15		30		60		120		150	
H ₂ SO ₄ /S.D.	1.21	1.21	1.14	0.99	1.03	1.03	1.09	1.05	1.09	4.04	1.03	1.16
Sugar yield (%)	94.7	92.4	91.6	75.5	83.6	83.6	87.2	89.2	84.5	82.0	83.3	89.7
Corrected value	87.2	84.9	86.5	75.9	84.3	82.3	83.4	85.3	80.7	81.3	82.0	83.6
Average	86.2		81.2		83.3		84.4		81.0		82.8	

Fig. 3. Capacity of power vs screw rotation.
(H_2SO_4 /sawdust = 1.0)

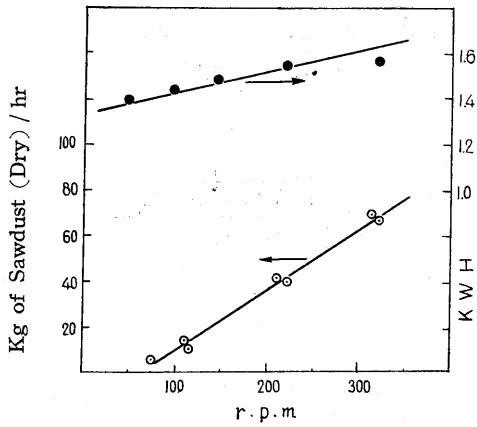


Fig. 4. Capacity of power vs H_2SO_4 /sawdust
(screw rotation : 110 r.p.m.)

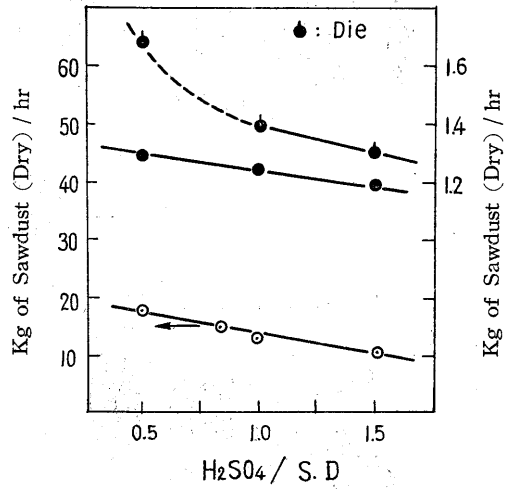


Fig. 5. Capacity of power vs numbers of passage.
(screw rotation : 110 r.p.m.)
(H_2SO_4 /sawdust : 1.0)

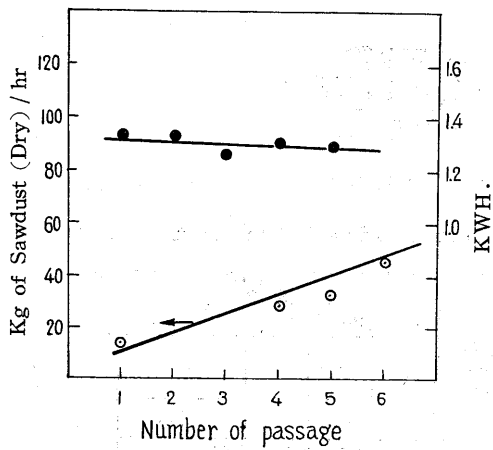
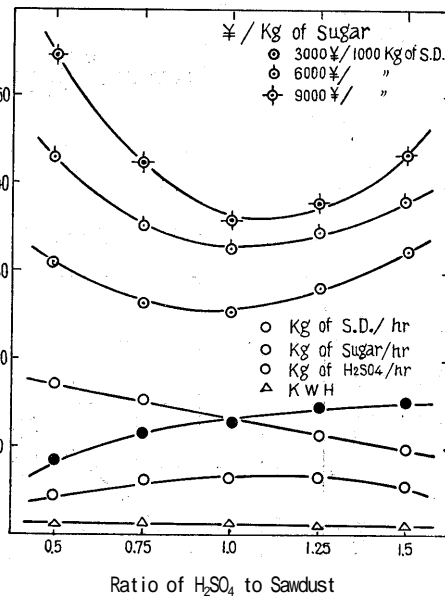


Fig. 6. Economical consideration by using rice cake making machine at 110 r.p.m. of screw rotation.



* Calculation as the price of sawdust is 3000, 6000, and 9000 ¥/1000 kg respectively, H_2SO_4 10,000 ¥/1000 kg, and power 6 ¥/KWH.