

濃硫酸法による木材糖化のプロセスに 関する研究(5)

前加水分解の収支と脱水および乾燥について

東京教育大学農学部

小林 達吉
見立 和夫
露崎 主計

K. Schonemann⁽¹⁾が木材糖化は、結晶グルコースを目的生産物とすることが最も有利であることを明らかにして以来、前加水分解の重要性が認められてきた。特に濃酸を使用する方法では濃塩酸⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾に限らず、濃硫酸を使用する方法でも糖類の分離抽出に重点を置いた研究⁽⁴⁾が行われた。元来Giordani法⁽⁵⁾⁽⁶⁾の様に糖類の製造を目的としない方法でも、濃酸法の場合には、繊維素に比し 100倍乃至 500倍も加水分解し易いヘミセルローズなどの稀酸で容易に抽出できる部分を除去し、脱水、乾燥して原料の重量を約 30%以上も減少せしめた後に濃酸を使用することが行われた。このことは酸の使用量の節約となるので、前加水分解条件の決定と共に、脱水、乾燥についての適当な条件を知ることは濃酸法の前提条件として重要である。K. Schonemann⁽¹⁾はグルコース・モノ・ハイドレートの結晶を有利に製造するための前加水分解の条件は、ヘミセルローズの約 94%近くを抽出できる条件と推定⁽⁷⁾した。

前加水分解の実用的条件については、K. Schonemann⁽¹⁾も明らかにしていないが、その限界については残渣の最大還元糖に対しグルコース以外の糖を単位とする成分が5%以内になる様な条件が最もよいことを明かにした。Giertz⁽⁸⁾の報告したヘミセルローズ糖化法は、重要な資料であり、Dunning等⁽⁴⁾⁽⁵⁾の玉蜀黍穂軸のペントザン加水分解も重要な資料となる。著者等め一人と酒井⁽⁷⁾が先に報告した実験結果によれば、100 でも8%硫酸濃度で3時間の加水分解を行う処の一般によくつかわれる後加水分解の定法でも、広葉樹ペントザンの大部分 86%程度を除去できる。この条件下での広葉樹、カバの前加水分解の収支に関する実験を行った。また、脱水については Centola⁽⁶⁾はBolzano工場で濃硫酸糖化法の前処理として行われた脱水操作では、スクリュウ型圧搾機で乾物基準 150%まで脱水でき、回分水圧式では300気圧で54%まで脱水できたと報告している。Dunning⁽⁴⁾⁽⁹⁾等の実験では、減圧脱水機

で 300% , ダヴエンポート型圧搾機では 224%と報告した。ここでは , 圧力と残留水分の関係を 60tonアムスラー試験機を使用して求めた。脱水残渣の乾燥については . Dunning⁽⁴⁾等によれば品温 80 以上は不可とし , 150 までの熱風は使用できると報告したにとどまる。ここでは透気乾燥方式で附着硫酸量や乾燥条件が最大還元糖の損失に及ぼす影響を試験したので報告する。

実験と結果

1. 前加水分解反応の収支

広葉樹の試料として , 白樺の鉋屑 , 及び鋸屑を使用し , 8 %硫酸 23倍位を加えて 100 , 3時間加熱し , この時の加水分解による乾物量の減少 , 還元糖の生成量等の収支を取った。実験結果は第 1 表の通りであった。糖分析は Somogyi法⁽¹¹⁾によった。

この結果は , 前加水分解が約 86%のペントザン除去率に相当する程度のものであれば , 乾物減は約 30% , 還元糖生成はキシロースとして 22%であることが白樺について示され , 鉋屑と鋸屑については同様であることがわかった。

実用的前加水分解条件としては , 使用酸を減少し温度を高くする方法が当然対象となるので

- 1) 150 1 % H₂SO₄ 30分
- 2)⁽⁶⁾ 180 約 1.5% SO₂ 3分 (デファイブレーション)

等の条件が実用的と考えられ , その際の収支は広葉樹カバなどでは乾物減量約 32% , 還元糖生成量 22%程度と推定されよう。

2. 脱水

15~20メッシュの間のブナ (*Fagus crenata* Blum)の鋸屑について , a) 水で 2時間浸出したもの , b) 水により 100 2時間抽出したもの , c) 5 %硫酸により100 2時間前加水分解を行ったものについて , それぞれを約 1 kg (含有水分約 400% , 乾物重量規準)を鉄製鉛メッキの加圧用シリンダー(第 1 図)に入れて圧搾し , 流出液を測定して圧搾圧力と含有水分の関係を算出した。結果は第 2 図に示す。

3. 前加水分解 , 脱水残渣の乾燥

透気乾燥に用いた装置は第 3 図の通りである。試料はミズメ (*Betula carpinifolia* Side. et Zucc.)の機械鉋屑を 5 %硫酸で 100 2時間処理し , 後圧搾脱水して含有水分約 50% (乾物重量基準)にしたものを用いた。粒径の分布は第 3 表の通りであった。3種類の第 2 表に示す異った組成の試料について , 乾燥操作前後の最大還元糖を Saeman等の方法⁽¹⁰⁾で , 還元糖は Somogyi法⁽¹¹⁾で測定した。

結果は第 4 , 5 , 6 図に示した。第 4 図は (試料の組成は第 2 表中の実験番号 1) 150 以下では , 乾燥中最大還元糖の損失は無視できることを示している。第 5 , 6 図は含有硫酸が比

較的多い場合であり、乾燥中に硫酸の濃縮が行われるために、主加水分解が起ると考えられる。図中の I, II はそれぞれ直接還元糖、乾燥操作後の残渣中の最大還元糖である。

結 論

1. 前加水分解の収支は、広葉樹の場合は、ペントーザン抽出率 85~90% の条件では、木材の重量減は約 30% であり、生成還元糖はキシロースとして約 20% である。

その実用的条件としてはペントーザン含量 23% としてその 93% 除去に相当する条件が適当であり、1% H_2SO_4 で 150°C 30 分、及び Giertz の報告した条件の SO_2 約 1.5%, 180°C 3 分等が考えられる。

2. 抽出残渣の含有水分を乾物重量基準で 100% とするには、回分式では 30~40kg/cm² の圧力で足りるが、50% とするには 200kg/cm² 以上の圧力が入用である。

3. 前加水分解残渣乾物に対し 5% 程度の硫酸を含み、水分を約 100% (乾物基準) 含むものは、150°C 以下の熱風で乾燥すれば最大還元糖の損失は 10% 以下に保ちうる。

4. その恒率乾燥速度は第 4 表に示した。

5. 硫酸含量の多いときは、直接還元糖が増加するが、最大還元糖及び全含水炭素量が急激に減少する。

引 用 文 献

- (1) Schönemann, K.: The New Rheinau Wood Saccharification Process. (1953).
- (2) Savard, J.: Sixth Meeting of the FAO Technical Panel on Wood Chemistry, Stockholm. (1953), FAO of the United Nations, Rome, Italy. (1954) p. 66.
- (3) 大島, 草間, 大岩, 石井: 野研時報, 4, 10 (1955); 大島, 大岩, 草間: 化工, 8, 224 (1955).
- (4) Dunning, J. W. and Lathrop, E. C.: Ind. Eng. Chem., 37, 24 (1945).
- (5) Giordani, M.: Chimica e Industria, 21, 265 (1939), Italy.
- (6) Centola, G.: Sixth Meeting of the FAO Technical Panel on Wood Chemistry, Rome, Italy, (1954) p. 77.
- (7) Kobayashi, T. and Sakai, Y.: Bulletin of Agricultural Chemical Society of Japan, 20, (1956).
- (8) Giertz, H. W.: Sixth Meeting of the FAO Technical Panel, Rome, Italy, (1954), p. 80.
- (9) Bureau of Mines: Report of Investigations 4772, United States Department of Interior, Feb. (1951)
- (10) Saeman, J. F., Bubl, J. L. and Harris, E. E.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, 35 (1945).
- (11) Somogyi, M.: J. Biol. Chem., 160, 61 (1945).

Table 1 . Pre-Hydrolysis of White Birch .

	Sawdust		Shaving	
	(A)	(B)	(A)	(B)
Moisture %	14	14	14.9	14.9
Sample Used (Dry Weight) g.	0.9032	0.9012	4.8965	2.3952
Potential Reducing Sugar %	66.8	66.9	67.2	66.8
Reducing Sugar (as Xylose) Yield %	22.8	23.6	21.8	22.4
Reducing Sugar Yield g.	0.2066	0.2125	0.9557	0.7874
Pre-Hydrolyzed Residue Yield %	67.3	68.4	68.9	68.6
Potential Reducing Sugar of Pre-Hydrolyzed Residue %*	44.7	44.5	45.5	44.7
" (on the Dry Weight of Pre-Hydrolyzed Residue) %**				
Lignin Content of Pre-Hydrolyzed Residue %**	35.5	35.0	33.6	34.8
Lignin Content of Initial Wood %*	22.6	24.0	23.6	23.9
Total Dry Substances Extracted by the Pre-Hydrolysis %*	32.7	31.6	31.1	31.4

N . B . * % Calculated on initial dry wood basis

** % Calculated on dry pre-hydrolyzed wood basis

Condition of Pre-Hydrolysis :

a) Concn . of sulfuric acid 8 percent

b) Temperature 100 .

c) Time 3 hours

d) Solid-liquid ratio 1 : 23.6 (Sawdust) , 1 : 24.2 (Shavings)

Table 2 . Through Drying of Pre-Hydrolyzed Wood .

Run No. of Experiments		1	2	3
Cross Area m ²		0.00054	0.00215	0.00054
Gas Velocity m/sec.		0.154	0.0388	0.154
Temperature Range °C.		60~150	80	80
Thickness of Layer mm		20~30	10~15	20~30
Samples Taken	Weight g.	4	8	4
Composition	Dry matter %	49.2	41.0	25.9
	Sulfuric acid	2.5	12.3	27.2
	Reducing sugar	0.3	—	0.2
	Water	48.0	46.7	46.7
Results Obtained		Fig. 4	Fig. 5	Fig. 6

Samples used : Shavings of "Mizume" (Betula carpinifolia Sieb . et Zucc .)

Pre-Treatment : Pre-hydrolyzed in 5 percent sulfuric acid at 100 . for 2 hours and dewatered by hydraulic press (residual moisture content was about 100 percent on dry weight basis) .

Table 3 . Size Distribution before Drying .

Mesh	6	6~10	10~15	15~20	20
Weight %	9.8	19.9	28.4	26.4	15.5

Table 4 . Constant Rate of Drying of Pre - Hydrolyzed Wood .

Conditions :

- a) Gas velocity : 0 . 154m / sec .
 b) Thickness of layer : 20 to 30mm .
 c) Composition of samples : dry matter 49 . 2%
 H₂SO₄ 2 . 5
 H₂O 48 . 0
 reducing sugar 0 . 3

Temperature °C.	Air kg/kg·hr.	CO ₂ kg/kg·hr.
60	2.65	3.35
80	3.50	4.09
100	4.30	5.85
125	5.90	—
150	7.15	8.75

Humidity = 0 . 007

Fig. 1 . Structure of Cage Used for Dewatering Test .

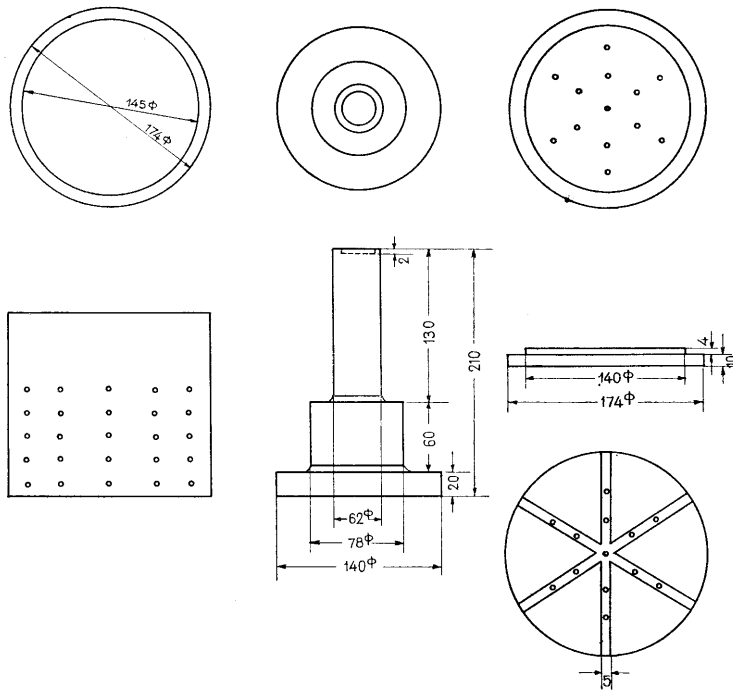


Fig. 2 . Dewatering of Sawdust Pre - Treated . Relation between Pressure and Residual Moisture ,

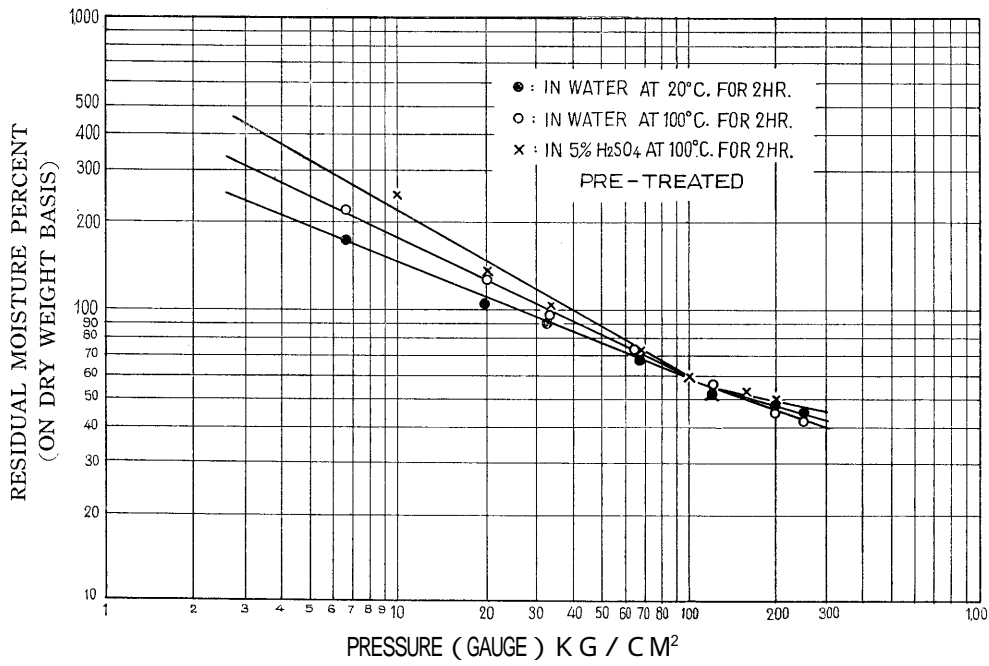
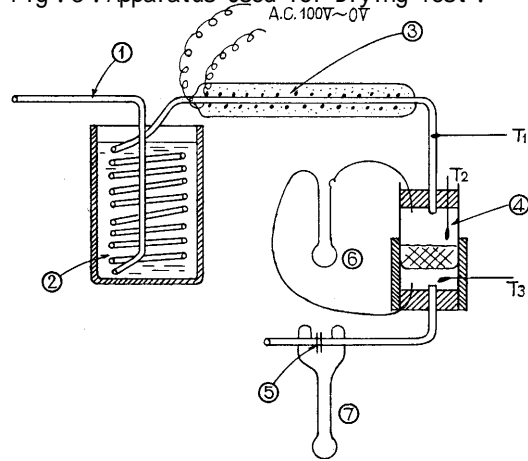


Fig. 3. Apparatus Used for Drying Test .



Cu Pipe 6mm x 3m
 Tube for Drying
 Water Bath
 Orifice
 Heater
 Manometer
 Asbestos - coated
 T_1, T_2, T_3 : Thermometer

Fig. 4 Through Drying of Pre - Hydrolyzed Wood .

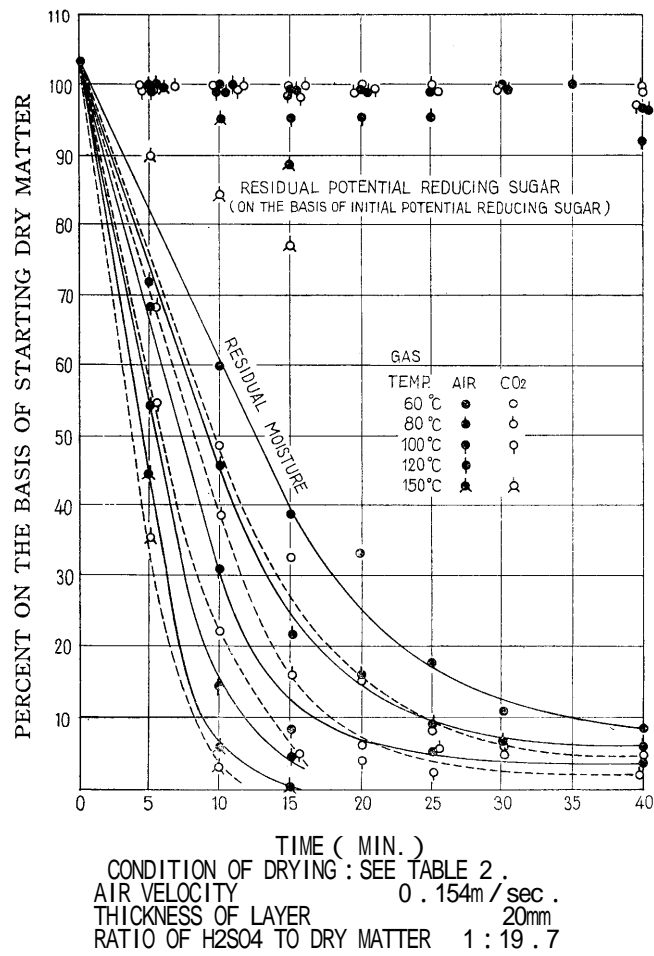
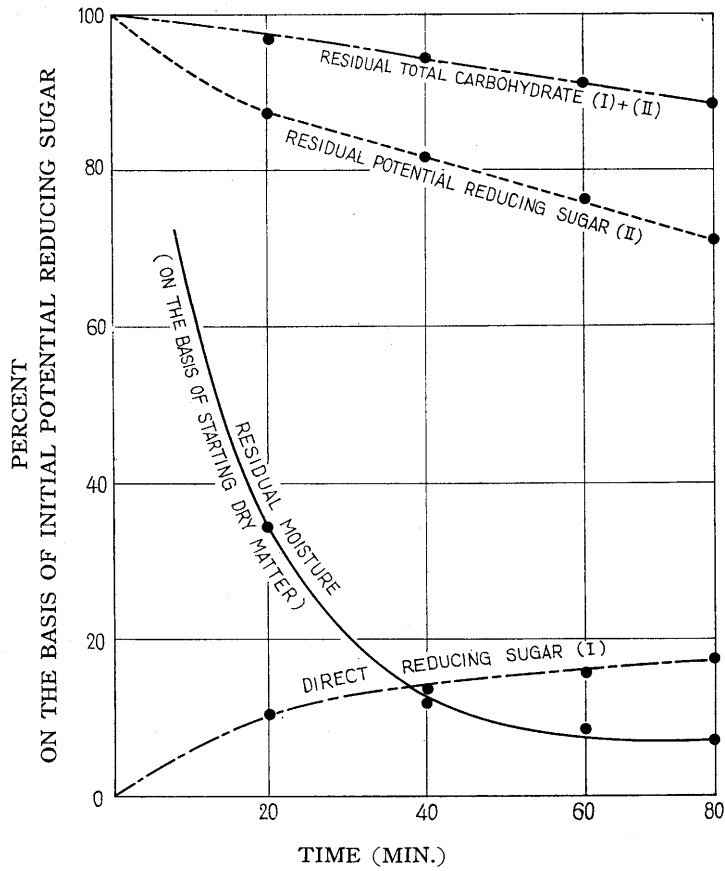
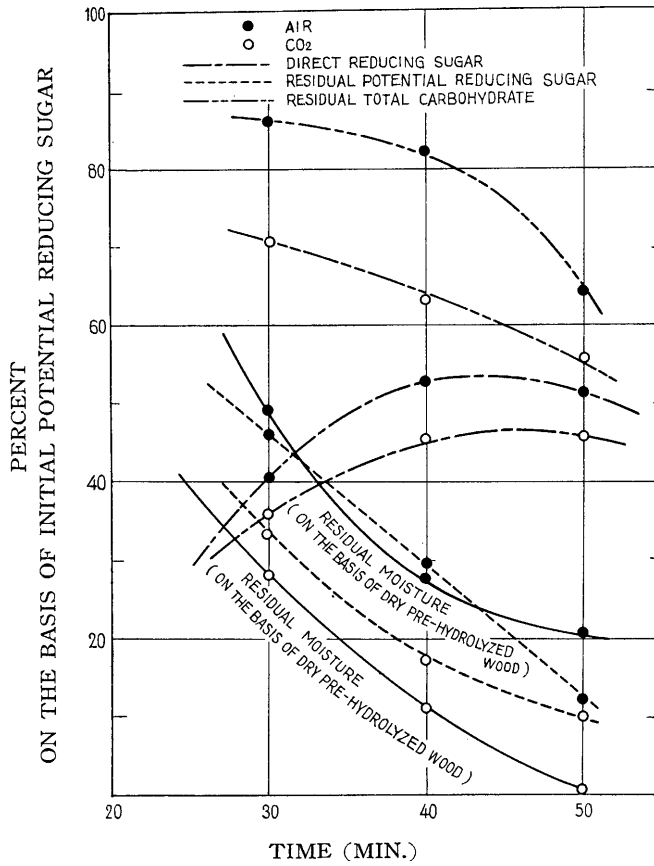


Fig . 5 . Through Drying of Pre - Hydrolyzed Wood .



CONDITION OF DRYING : SEE TABLE 2 .
 AIR VELOCITY 0 . 0388m / sec .
 THICKNESS OF LAYER 10mm .
 TEMPERATURE OF GAS 80
 RATIO OF H₂S O₄ TODRY MATTER 1 : 3 . 34

Fig. 6 . Through Drying of Pre - Hydrolyzed Wood .



CONDITION OF DRYING : SEE TABLE 2 .

GAS VELOCITY 0 . 154m / sec .
 THICKNESS OF LAYER 20mm .
 TEMPERATURE OF GAS USED 80
 RATIO OF H₂SO₄ TO DRY MATTER 1 : 0 . 95