

濃硫酸法による木材糖化のプロセスに 関する研究(6)

直接硫酸を副産する方法

東京教育大学農学部

小 林 達 吉
広 瀬 保
見 立 和 夫

濃硫酸法による木材糖化液は、還元糖量の約2倍の硫酸を含み⁽¹⁾、この糖化廃硫酸の回収法又は利用法は、濃硫酸を使用する木材糖化法の最も重要な部分である。廃硫酸の回収法として従来知られている方法は、Giordani⁽²⁾において計画されたところの副産石膏を経てポートルランドセメントクリンカー製造の副産物⁽³⁾として硫酸を回収する方法と石膏硫酸法⁽⁴⁾以外にはないと言えよう。前者は、硫酸の回収工場が余りに莫大である点と、コスト上の回収がそれほど有利でない点から、Bolzano工場⁽²⁾の建設に際しても一応見送られたものと思われる。また、工場立地の条件においても範囲が限定されると考えられる。後者は、やはりイニシャルコストの点から特殊な立地と技術を必要とするが、技術的には既に研究の段階ではないと専門家は見ている。ここでは糖化廃硫酸の利用の見地より、特殊な立地条件を必要とするであろうが、硫酸使用の大宗である肥料工業との直接結合を考え、その内最も簡単である硫酸製造を濃硫酸糖化と直接結合した場合のプロセスについて検討した結果について報告する。またDelaplaine等⁽⁵⁾によれば連続式装置を使用すれば硫酸100ポンド当り40万B.T.U.の熱を使って理論量のNH₃で90%、SO₃で95%を回収できる。故に、場合によっては硫酸を中間体として硫酸の回収を考えることもできよう。Guyer等⁽⁶⁾によれば、硫酸のアンモニア溶液中での溶解度は、-10℃遊離アンモニア濃度40%では約1%程度である。この事実を糖化液から硫酸を硫酸の形において分離する目的のために利用し、生成硫酸を除去後アンモニアアルカリ性糖液からアンモニアを約50℃以下減圧下で除去すれば、糖の損失を無視して糖液を得られる⁽⁷⁾。さらに、僅かに溶存する硫酸は、電解脱硫酸法又はイオン交換樹脂を使用して除去することが出来る。この報告では、この糖化法(硫酸副産法)の物質収支を明らかにするために実験を行い、その結果から妥当と思われる想定を行い、この硫酸副産法の物質収支

を作成した。なお、硫酸分離工程におけるエネルギー収支についても推算を行った。

実験と結果

硫酸濃度約8%、鋸屑（ブナ材，20メッシュ通過）の重量1に対して硫酸の容量6の割合で100℃で約2時間ペントーザン加水分解を行い，抽出液を濾別して水で残渣をよく洗浄して乾燥して得られた鋸屑を試料として，Flow sheet 1の如く約80%硫酸で主加水分解を行った後，あらかじめ調製した（実際にはリグニンの洗液が循環する）稀釈液（A）にて約35%硫酸濃度になる様に稀釈して三口丸底フラスコに入れ，100℃の湯煎中で所定時間加熱，加水分解を行ってから，リグニンを濾液（B）と濾別した。さらにリグニンは適量の水で洗浄して乾燥し，残渣中の最大還元糖⁽⁸⁾を測定した。

濾液（B）は内容1lのナス型フラスコ（Fig. 1参照）に入れて前もって重量を測定し，アンモニアの吹込を行った後に測定して，吹込まれたアンモニアの重量を出した。アンモニアガスの吹込方法はアルコール・ドライアイスの寒剤中で冷却しながら，冷アンモニアガスを通じて中和し，さらに徐々に，過剰になる様に吹込んで40%アンモニア濃度になる迄吹込を行う。アンモニア濃度が40%に達し，液温が-10℃以下になったら，フラスコ上部のグラスフィルターを利用して，容器を顛倒して，温度上昇並びにアンモニアガスの蒸発なしに濾液（E）と硫酸の沈澱（G）とに濾別した。

またさらに，冷却した40%アンモニア液により沈澱を三度洗浄して糖を十分に沈澱から分離した。以上の様な実験を行い，各液に付き比重，容量，及び還元糖量を測定した。濾液（E）に付いては硫酸根を定量した。還元糖の定量は全てSomogyi法⁽⁹⁾により定量した。結果はFlow sheet 1の1，2，3の通りである。Flow sheet 1中の糖の収支に付き計算したのがTable 1である。

結果の考察

Table 1の結果より前処理後の木材（乾物）に対し同量の濃硫酸（100%換算）を使用すれば最大還元糖の約85%の還元糖収量が期待できることを示した。

硫酸分離工程における糖の損失は無視できる程度であることを示した。

この実験では最終糖液中に硫酸の溶存量が多いのは，生成結晶の大きさが条件制御の未熟により小さくて，濾過面を幾分もれたことに原因している。

硫酸の結晶は3の実験では割合大きい。また，糖液の洗浄分離が充分でないと吸湿し易い。

* Flowsheet 1中に（D）と記したのは還元糖を直接測定したもので，（H）と記したのはさらに8%硫酸濃度として，100℃で3時間加水分解を行った後に測定したものである。

結果の応用

・この糖化プロセスの物質収支の計算
仮定とその根拠

1. 原料木材は広葉樹とし、その組成の概略は下記の通りとした。

ペントーザン	23%
セルロース	44%
リグニン	23%
その他	10%
水	40%

2. 前加水分解は次の様に仮定した。

- (1) 条件 稀硫酸を用いる場合 硫酸濃度：約1%、温度：150℃、時間 30分
亜硫酸を用いる場合 亜硫酸濃度：約2%、温度：180℃、時間3分

(2) 抽出物 (対乾材)		残
ペントース	21.5%	1.5%
グルコース	1.5%	42.5%
その他	8%	2%
リグニン	0%	21%

(3) 抽出残渣の組成

セルロース	61.5%
ペントーザン	2.18%
リグニン	33.4%
その他	2.9%

(4) ペントース収率 9.3%

3. 乾燥条件は次の通りと仮定した。

乾燥温度 (熱風温度)：150℃以下、含有水分：5%まで。

4. 主加水分解の条件は次の通りとする。

硫酸濃度：85%、混合比：硫酸 (100%換算硫酸) / 乾物重量 = 1

5. 後加水分解の条件は次の通りとする。

硫酸濃度：40%、温度：100℃、時間 1 ~ 2分、糖化率 85%

6. リグニンの水洗の条件は次の通りとする。

向流4段、水洗浄のリグニン残渣の含有水分は 100%とする。

7. 硫酸の分離、洗浄の条件は次の通りとする。

- (1) 硫安の分離：アンモニア濃度 40%，温度 -10°C の条件で結晶折出，このときの硫安の溶解度は 2.5%（対アンモニア水）とした。
- (2) 硫安の洗滌： -40°C の液安を用いる。洗滌後硫安に附着する液安の重量は硫安の 10% とする。
8. アンモニア循環系統 (Flow sheet 3) の条件は次の通りとする。
- 原料 (乾材) 100 t 当り 熱交換の効率, 80%, 圧縮機効率 70% とすると所要動力は,
- | | |
|----------|-------|
| アンモニア冷凍機 | 340HP |
| 真空ポンプ | 475 " |
| 圧縮機 | 800 " |
- 脱アンモニア塔の所要蒸気量 18トン
9. 硫安よりアンモニアおよび無水硫酸生成の条件は次の通りとする。
- アンモニア回収率：90%，無水硫酸回収率：95%
- 乾材 100 トン当り石炭約 42 トンと概算される。

参 考 文 献

- (1) 小林, 伊藤: 木材糖化審議会報告 4, 1 (1954).
- (2) Centola, G.: Sixth Meeting of FAO Technical Panel on Wood Chemistry, Rome (1954), p. 77.
- (3) 電化誌 20, 46 (1952).
- (4) 小林, 青山: 特許 176474 号
- (5) Delaplaine, J. W. and McCullough, R. F.: Chem. Eng. Progress, 51, 499 (1955).
- (6) Guyer, A., Bieler, A. and Orelli, E.: Helv. Chim. Acta, 23, 28 (1940).
- (7) 小林: 木材糖化審議会報告 2, 29 (1953).
- (8) Saeman, J. F., Bubl, L. J. and Harris, E. E.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, 35 (1945).
- (9) Somogyi, M.: J. Biol. Chem., 160, 61 (1945).

Flow Sheet 1.

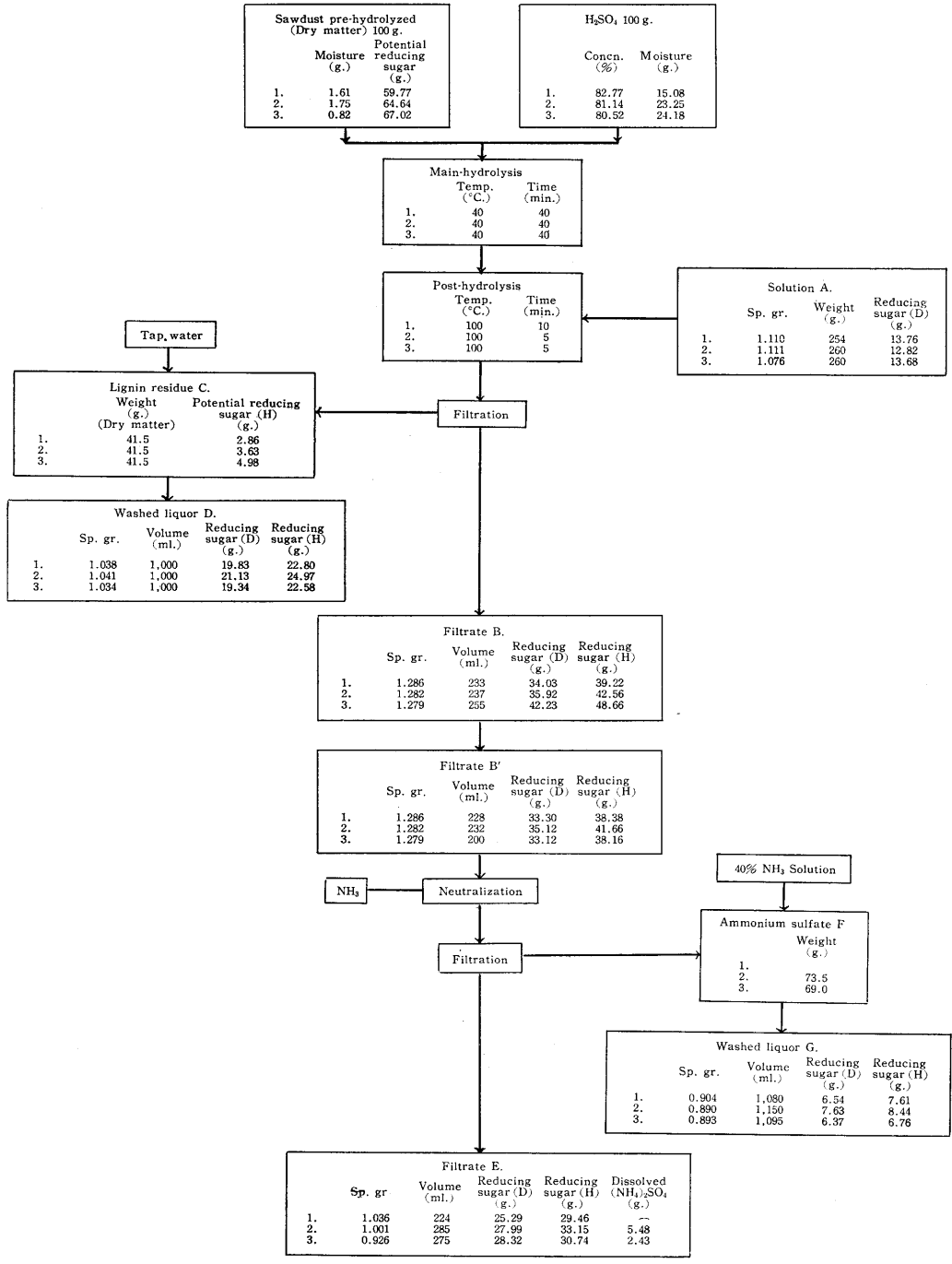
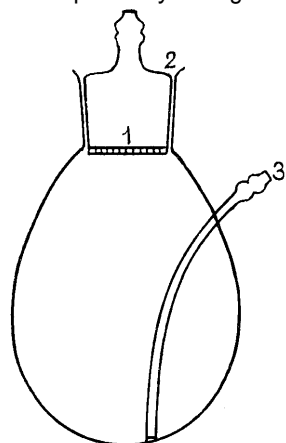


Table 1

	$\frac{(B) + (C) + (D)}{(P) + (A)}$	$\frac{(B) + (C) + (D) - (A)}{(P)}$	$\frac{(B) + (D) - (A)}{(P)}$	$\frac{(C)}{(P)}$	$\frac{(E) + (G)}{(B')}$
	%	%	%	%	%
1	88.24	85.53	80.74	4.79	94.52
2	91.87	90.25	84.64	5.62	99.83
3	94.45	93.32	85.88	7.43	93.27

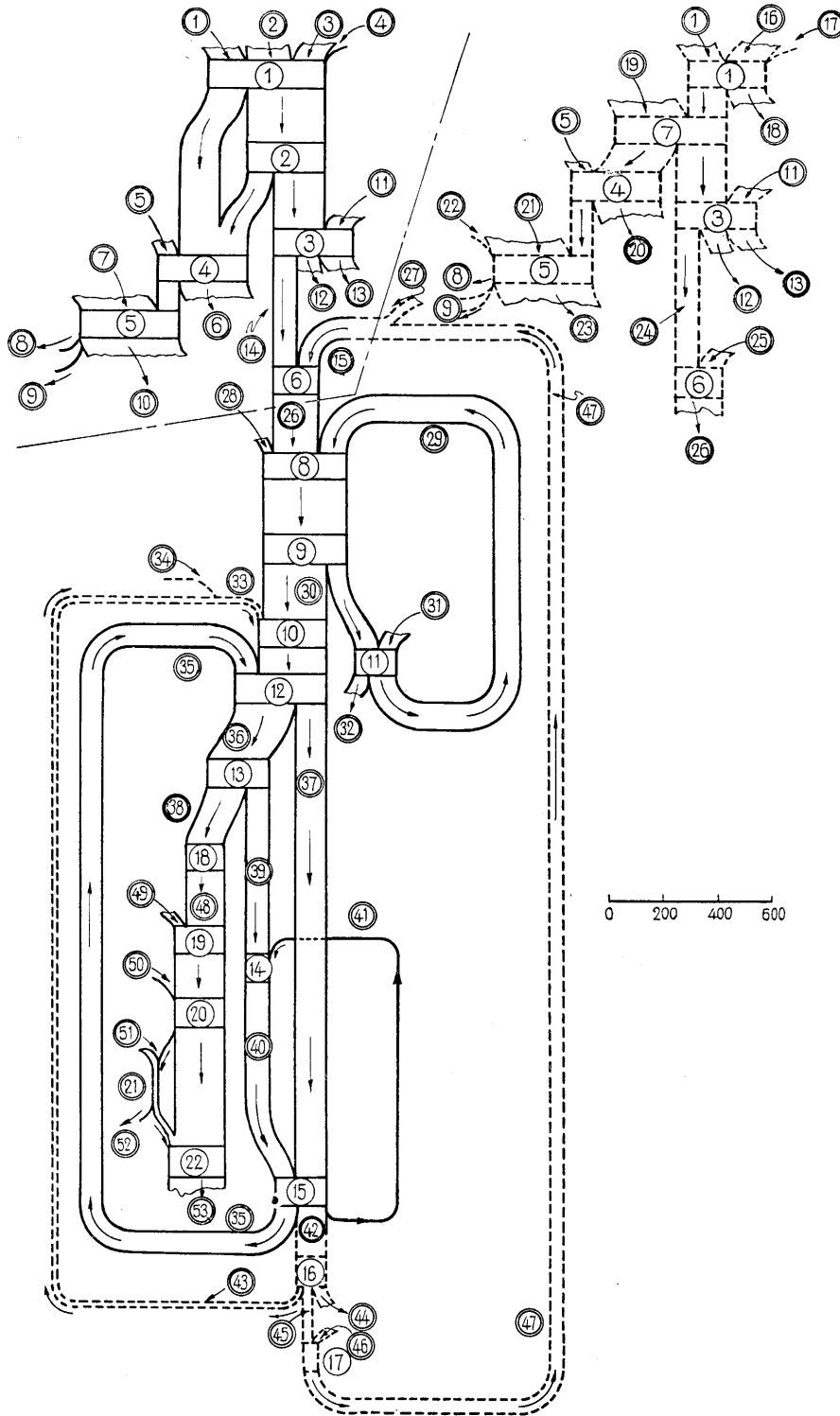
- (A) Reducing Sugar in the Liquor Used for Dilution .
(B) Reducing Sugar (after Hydrolysis) in Filtrate .
(C) Potential Reducing Sugar of Lignin Residues .
(D) Reducing Sugar (after Hydrolysis) in Washed Liquor .
(E) Reducing Sugar (after Hydrolysis) in the Filtrate. (after Separation of Ammonium Sulfate)
(G) Reducing Sugar (after Hydrolysis) in Washed Liquor. (for Ammonium Sulfate Washing)
(B) Reducing Sugar (after Hydrolysis) in Filtrate Used for Ammonium Sulfate Formation .
(P) Potential Reducing Sugar in Pre - Hydrolyzed Sawdust Processed .

Figure 1 . Specially Designed Flask .



- 1 . Glass filter 2 . Ground glass joint 3 . NH_3 gas inlet

Flow Sheet 2. Material Balance Diagram (A Wood Saccharification Process ,
Ammonium Sulfate as a By - Product)



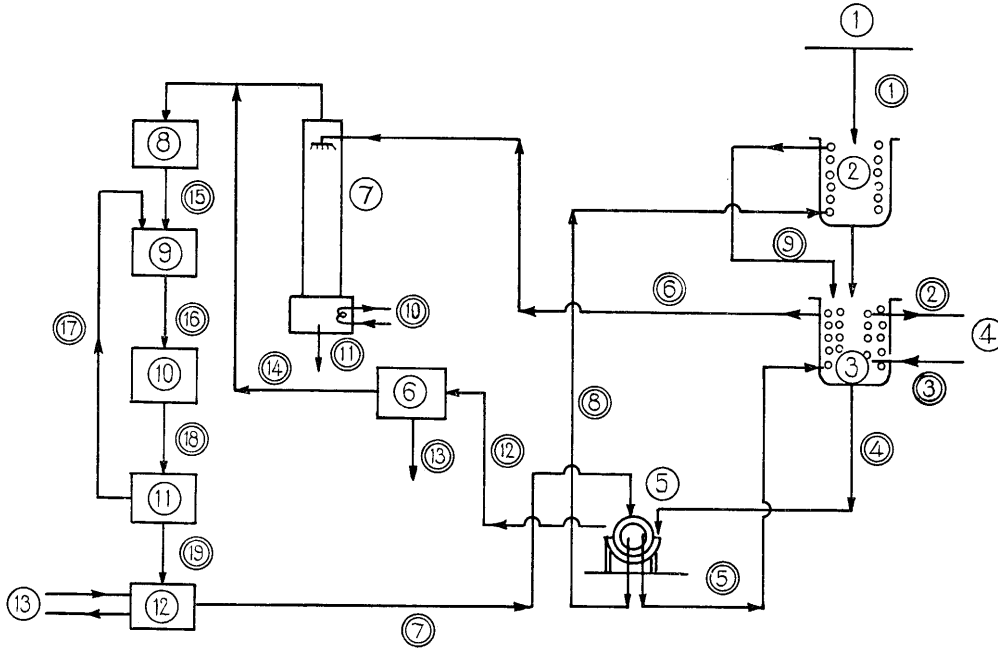
Pre - Hydrolysis	
Dewatering	
Drying	
Concentration of Pre - Hydrolyzate	
Furfural - Acetic Acid Manufacture	
Main - Hydrolysis	
Pentose Extraction & Washing	
Post - Hydrolysis (1)	
Separation of Lignin	
Neutralization of Sulfuric Acid with Ammonia	
Washing of Lignin Residue	
Separation of Ammonium Sulfate	
Deammoniation of Ammoniacal Sugar Solution	
Liquefaction of Compressed Ammonia by Water Cooling	
Washing of Ammonium Sulfate with Liquid Ammonia	
Decomposition of Ammonium Sulfate	
Preparation of 85% Sulfuric Acid	
Anion Exchange	
Post - Hydrolysis (2)	
Neutralization & Gypsum Separation	
(21) Washing of Gypsum	
(22) Ion Exchange	
《1》 Hardwood (Moisture 40%)	140
《2》 Water	160
《3》 Steam	110
《4》 Sulfuric Acid	5
《5》 Steam	65
《6》 Condensate	225
《7》 Steam	280
《8》 Furfural	8
《9》 Acetic Acid	4
《10》 Spent Liquor & Waste Steam	345
Sulfuric Acid	4
《11》 Steam	102
《12》 Waste Steam	101.5
《13》 Condensate	102
《14》 Pre - Hydrolyzed Wood	69
Sulfuric Acid	1
Moisture	70
《15》 85% Sulfuric Acid	81.5
《16》 Steam	140
《17》 Sulfur Dioxide	3
《18》 Condensate & Waste Steam	133
Sulfur Dioxide	2.5
《19》 Water for Washing	265
《20》 Condensate	225
Sulfur Dioxide	0.5
《21》 Steam	280
《22》 98% Sulfuric Acid	0.5
《23》 Spent Liquor & Waste Steam	345
Sulfuric Acid	0.5
《24》 Pre - Hydrolyzed Wood	70
Moisture	3.5
《25》 85% Sulfuric Acid	82.5
《26》 Wood	69
Sulfuric Acid	70
Water	16

《27》 85% Sulfuric Acid	7
《28》 Steam	45
《29》 Pentose	0.5
Glucose *	9.5
Sulfuric Acid	19
Others	1
Water	70
《30》 Pentose	1.5
Glucose *	36
Sulfuric Acid	70
Others	3.5
Water	103
《31》 Water for Washing	70
《32》 Lignin Residue	28
Water	28
《33》 Ammonia	24.5
《34》 Ammonia	3.5
《35》 Pentose	0.5
Glucose *	3
Ammonium Sulfate	0.5
Ammonia	74.5
Others	0.5
Water	9
《36》 Pentose	1.5
Glucose *	36
Ammonia	68.5
Ammonium Sulfate	4
Others	3.5
Water	103
《37》 Ammonium Sulfate	91
Pentose	0.5
Glucose *	3
Ammonia	6
Others	0.5
Water	9
《38》 Pentose	1.5
Glucose *	36
Ammonium Sulfate	4
Others	3.5
《39》 Ammonia	68.5
《40》 Ammonia	77.5
《41》 Ammonia	9
《42》 Ammonium Sulfate	90.5
《43》 Ammonia	21
《45》 Sulfur Trioxide	52
《46》 Water	22.5
《47》 85% Sulfuric Acid	74.5
《48》 Pentose	1.5
Glucose *	36
Sulfuric Acid	3
Others	3.5
Water	103
《49》 Steam	30
《50》 Calcium Hydroxide	2
Water	2
《51》 Water for Washing	15
《52》 Gypsum	5
Water	5
《53》 Pentose	1.5
Glucose	30
Water	145

*Glucose Equivalent

Flow Sheet 3. Circulating System of Ammonia in Ammonium Sulfate Process .

- on the basis of 100 tons of dry wood -



Neutralization	《6》 Ammonia	68 . 5
Pre - Cooling of Neutralized Hydrolyzate	Concentration in Gaseous Phase	99%
Alkalyfying	Concentration in Liquid Phase	25%
Refrigerator	Glucose Equivalent	36
Separation of Ammonium Sulfate & Wa -	Water 0 . 1 atm . - 12	103
Shing	《7》 Liquid Ammonia 1atm . - 40	77 . 5
Recovery of Absorbed Ammonia	《8》 Ammonia	74 . 5
Deammoniation of Ammoniacal Sugar	Glucose Equivalent	3
solution under Vacuum	Ammonium Sulfate	0 . 5
Vacuum Pump	Water	9
Compression of Ammonia	《9》 Ammonia	
Liquefaction of Compressed Ammonia by	Gaseous Phase	34 . 5
Water Cooling	Liquid Phase	40
Adiabatic Expansion	Ammonium Sulfate	0 . 5
Cooling	Glucose Equivalent	3
Refrigerator	Water	9
	《10》 Steam	18
	《11》 Glucose Equivalent	36
	Ammonium Sulfate	0 . 5
	Water 50	103
	《12》 Ammonium Sulfate	90 . 5
	Ammonia	9
	《13》 Ammonium Sulfate	90 . 5
	《14》 Ammonia Gas	9
	《15》 Ammonia Gas 1atm	77 . 5
	《16》 Ammonia Gas 12atm.30	99
	《17》 Ammonia Gas	21 . 5
	《18》 Liquid Ammonia 1atm . - 35	77 . 5
《1》 Ammonium Sulfate		94 . 5
Glucose Equivalent		36
Water 30		103
《2》 Ammonia Gas 1 atm . - 35		
《3》 Liquid Ammonia 12 atm 30		
《4》 Ammonium Sulfate		95
Ammonia		74 . 5
Glucose Equivalent		39
Water - 10		112
《5》 Ammonia		68 . 5
Glucose Equivalent		36
Water - 35		103

木材糖化審議会委員

昭和 29年及昭和 30年

安 倍 慎	林業試験場林産化学部長
荒 井 讓	経済企画庁調査官
朝 井 勇 宣	東京大学教授
藤 村 重 任	総理府資源調査会事務局長
原 忠 平	林野庁研究普及課長
保 坂 秀 明	北海道立林業指導所研究部長
小 林 達 吉	東京教育大学助教授
小 滝 武 夫	国策パルプ工業株式会社木材部長
葛 岡 常 雄	東京工業大学助教授
右 田 仲 彦	東京大学教授
仰 木 重 蔵	林野庁指導部長
大 政 正 隆	林業試験場長
岡 田 元	農林科学研究所長
小 野 岡 清	北海道林務郡長
坂 口 謹一郎	東京大学教授
田 中 秀次郎	林野庁林産課長
田 中 申 一	森林資源総合対策協議会常務理事
内 田 俊 一	東京工業大学長
柳 下 鋼 造	北海道立林業指導所長
山 田 浩 一	東京大学助教授