

濃硫酸法木材加水分解に関する研究 第6報

前加水分解工程について(その三)

シラカバチップのペントーザンの加水分解

保	坂	秀	明	鈴	木		弘
布	村	昭	夫	上	杉	隆	久
種	田	健	造	高	橋	弘	行
本	江		満	長	谷川		勇

Wood Hydrolysis with Strong Sulfuric Acid
Pre-hydrolysis (3)
Pre-hydrolysis of Pentosn of White Birch Chips .

Hideaki HOSAKA	Hiroshi SUZUKI
Akio NUNOMURA	Takahisa UESUGI
Kenzo TANEDA	Hiroyuki TAKAHASHI
Mitsuru HONGO	Isamu HASEGAWA

目 次

緒 言	2
ペントーザンの加水分解抽出速度について	2
1) 試料及び試験方法	2
2) 試験結果及び考察	2
a. 稀硫酸による加水分解	2
b. 酢酸による加水分解	4
ペントース連続抽出装置の試作について	4
1) 設計計算	4
2) 運転結果及び考察	12
摘 要	16
Summary	17

緒 言

前報⁽¹⁾によって、木材糖化前処理として、稀硫酸により広葉樹材のペントーザンを選択的に加水分解抽出し得ることが、鋸屑及び機械鉋屑を試料とした試験によって判明した。そこで著者等は更に木材チップを試料として、工業化のデータを得るために、稀硫酸及び酢酸によるペントーザンの加水分解速度について追試した。

又、工業的操作として、回分式抽出では作業能率も悪く、且つ高濃度の抽出液を得ることが困難であり、ペントース抽出液の利用面で種々不利を生ずるので、加圧連続抽出装置の試作を行ったので、その結果について報告する。

ペントーザンの加水分解抽出速度

1) 試料及び試験方法

北海道産シラカバ(*Betula japonica* Sieb. var *Tauchii* Winkl.)小径材を剥皮後、繊維方向長10~12m/m、厚さ約2m/mに切削したチップを試験に供した。

チップの組成は次の通りである。

アルコール・ベンゾール抽出物	3.2%
ペントーザン	26.4%
全還元糖(グルコースとして)	64.0%
リグニン	24.4%

ペントーザンの稀硫酸による加水分解抽出速度は、容量50 l、鉛ホモゲン内張り、スチームジャケット加熱式蒸煮缶により、液比1:6で加水分解を行い、一定時間毎に抽出液を採取し、抽出液濃度から便宜的にペントーザンの抽出量を算出した。

酢酸による抽出試験は、容量4 lの電熱式オートクレーブで、液比1:5で実施した。

ペントーザン定量は前報⁽¹⁾記載の McCance 法により光電比色計で、全還元糖はSomogyi法で行った。

2) 試験結果及び考察

a. 稀硫酸による加水分解

試料は110°、120°、130°、140°及び150°で、濃度0.5~2%の稀硫酸で加水分解抽出を行い、一定時間毎に採取した抽出液のペントース濃度から算出した残存ペントーザン量を、はじめの試料重量に対するパーセントで表した数字の対数を、抽出時間に対してプロットすればFig.1~6のようになる。

ブナ木粉を試料として行われたペントーザンの加水分解に関する動力学的解析⁽¹⁾によって木材中のペントーザンは易加水分解部分のA部と、難加水分解部分のB部とに、便宜的に分けられることが報告されている。このことはシラカバ材チップを試料とした本実験によっても認められている。

しかしながら、チップのように比較的大きな原料では、加水分解速度を動力的に解析すれば、急速に所定の温度まで加熱した場合には、ペントーザンA部に相当する加水分解速度に到達する以前に、ペントーザンB部とは別に、反応速度恒数の小さな部分の存在することが、Fig.4、5及び6から明らかである。(図表において魚の時間は所定温度に到達するまでの所要時間を示す。)

これは原料の形状が大きくなれば、薬液の浸透拡散の期間が必要であることを示すものである。したがって、連続抽出の場合には、チップの所定温度到達時間は極く短時間になるから、連続抽出装置の容積計算に際して、ペントーザンの加水分解速度恒数から算出した抽出時間に、薬液浸透期間を加算することが必要である。Table 1にFig.1~6から計算した一次反応速度恒数を示す。反応速度恒数の対数を、硫酸濃度(パーセント濃度)の対数に対して、抽出温度毎にプロットすれば、Fig.7、8に示す通り夫々平行直線が得られる。次にこれらの図表から硫酸濃度が0.5、1.0及び2.0%のときの反応速度恒数を求め、その対数を絶対温度の逆数に対してプロットすれば、Fig.9、10の平行直線が得られる。したがって、ペントーザンA部及びB部の加水分解速度恒数はArrheniusの法則に従うことが判る。

又、Saemanの研究⁽²⁾によって、Arrheniusの式は次のように導かれている。

$$k = H \cdot C^M e^{-E/RT}$$

k = 一次反応速度恒数

H = 恒数

C = 硫酸のパーセント濃度

M = 恒数

E = 活性化エネルギー

R = 気体恒数

T = 絶対温度

したがって、Fig.7、8の平行直線の勾配から、先ずペントーザンA、B両部のMは夫々0.86及び1.45と求められる。次に、Fig.9、10の平行直線の勾配から、活性化エネルギーはいずれも23,200g-cal/g-moleと求められ、更にy截片と先に求めたMの値から、Hを求めればシラカバ材ペントーザンA及びB部の加水分解速度恒数は夫々温度110°~150、硫酸濃度0.5~2%において、一般に次式によって示される。

$$k_A = 6.08 \times 10^{10} C^{0.86} \exp \left\{ -23,200 / (RT) \right\}$$

$$k_B = 2.79 \times 10^{10} C^{1.45} \exp \left\{ -23,200 / (RT) \right\}$$

上式から、ペントーザンA部よりB部に対して、硫酸濃度の影響は大であることが判る。 $k_A = k_B$ なるときの硫酸濃度Cを求めれば、C=3.74%となる。この硫酸濃度は上記の実験式の適用範囲外だが、加水分解条件によっては、ペントーザンA、B両部の区別が消失する点が存在するかも知れないということを示唆するものであろう。しかしながら、相当苛酷な反応条件になるもので、糖化前処理条件としては適当でないものとなる可能性が大である。

ペントーザン A、B 両部の比率を、Fig.1~6のA、B両直線の交点から求め、ペントーザン A部の反応速度恒数に対してプロットすれば、Fig.11 のようになる。即ち $k_A > 0.03 \text{min.}^{-1}$ においては、ペントーザンAの量は略々一定値に達し、全ペントーザンの約 85%が易加水分解性になる。したがって、ペントーザンの加水分解条件としては、 $k_A > 0.03 \text{min.}^{-1}$ になる硫酸濃度及び温度条件を選択すべきである。又、この条件は同時に薬液の浸透期間を短縮する上からも有利である。かかる条件の下における抽出液の全還元糖の組成は、

キシロース	83.33%
アラビノース	3.70%
グルコース	9.26%
ガラクトース	3.70%

である。(ペーパークロマトグラフによる)

次に硫酸濃度 0.6及び1.2%で、120分抽出を行ったときの、抽出温度とペントーザン、有機酸及び残渣収率との関係を Fig.12 に示す。抽出残渣の組成は Table 2 の通りである。

b. 酢酸による加水分解

ペントーザンの加水分解に対する稀硫酸の触媒作用は、上記のように極めて効果的である。しかしながら、 $140^\circ \sim 150^\circ$ で0.5~1.0%硫酸の腐蝕力は強大であるので、工業化装置の製作にあたって困難を生じ易い。そこで酢酸による比較試験を若干実施した。

前述と同一の試料を用い、 120° 、 140° 及び 160° で、濃度0、1、4及び8%の酢酸で、1時間及び2時間加水分解抽出を行った。

稀硫酸抽出試験と同様にしてFig.13~16を画き、一次反応速度恒数を求めれば、Table 3の通りである。酢酸の触媒作用は極めて微弱であり、稀硫酸に比較して殆んど期待出来ない程度である。又、加水分解速度恒数は Saeman の一般式によって表すことは出来なかった。それは Fig.19 のように、予め酢酸が存在する場合には、有機酸の生成率が抑制されるため、抽出液の水素イオン濃度が複雑に変化するためであると見作される。

残渣の収率に対する酢酸濃度の影響はFig.18のように顕著であるが、ペントーザンの収率に対しては、Fig.17のように、酢酸濃度5%以上では殆んど差異が認められない。

ペントース連続抽出装置の試作について

木材中のペントーザンを効果的に加水分解抽出するためには、前項の試験結果から明らかのように、 $140^\circ \sim 150^\circ$ 、或はそれ以上の高温における処理が望ましい。又、回分操作では液比は1:5以上が必要であるから、潜在ペントーザンの含有率を25%とし、その85%が易加水分解性であるとすれば、抽出液のペントース濃度は4.2%を超えることが出来ない。このような稀薄液からフルフラールを製造すれば蒸気消費量が大きくなり、製品がコスト高になるので、連続抽出により高濃度の抽出液を得るために、連続抽出装置の試作を行った。

1) 設計計算

連続抽出装置の製作上困難な点は、高圧反応器中へ、固体原料を連続的に供給する部分と抽出残渣を脱水しながら、連続的に排出する部分である。

連続供給装置としては、スクリーフイーターで原料を圧送し、原料自体で内部圧力を保持する方法とか、ロータリフイーターによる半連続的な方法等が考えられる。著者等はスクリーフイーター方式により、Fig.20~22に示すような装置を試作した。設計計算は次の通り行った。

設計諸元

本装置に於て原料は下記の条件で処理される。

原料 粒度2~3mmに揃えた鋸屑又はチップ
 含水率 60% (絶乾量基準)
 見掛け比重 0.16

処理量 5~20kg/hr .

抽出時間 5~20min .

抽 剤 比 1/3.5~1/5.0

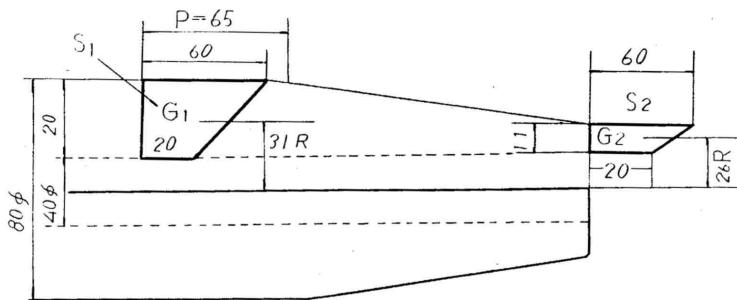
処理量を容積に換算する

$$v = 5 \sim 20 / 0.16 = 31.25 \sim 125 \text{dm}^3/\text{hr} .$$

$$= 521 \sim 2,083 \text{cm}^3/\text{min} .$$

() チップフイダー

(a) 送込容量



原料はホッパーよりフイダーの S₁ 部へ入り S₂ 部まで圧縮され、プラグを形成して本体へ送り込まれる

$$S_1 = \frac{(6.0 + 2.0)}{2} \times 2.0 = 8 \text{cm}^2$$

$$S_2 = \frac{(6.0 + 2.0)}{2} \times 1.1 = 4.4 \text{cm}^2$$

$$\text{圧縮比 } 1 = \frac{S_1 \times lG_1}{S_2 \times lG_2} = \frac{8 \times 3.1}{4.4 \times 2.6} = 2.16$$

$$\text{送込容量 } V_1 = 2 S_1 \times lG_1 \times N_2 = 2 \times 8 \times 3.1 \times N_2$$

(b) 所要馬力

) フィーダー先端でプ

ラグ状となった原料は連絡
管を経て $P_2 = 10\text{kg/cm}^2$ に

N_2 (rpm)	$\text{cm}^3/\text{min.}$	$\text{dm}^3/\text{hr.}$	$\text{kg/hr.} (\rho=0.16)$
5	779	46.7	7.47
10	1,558	93.5	14.97
20	3,115	187	29.9

保たれた本体へ送り送られるが、そのときフィーダー先端におけるプラグの圧力 P_1 を求める

D : 連絡管の内径 : $2\frac{1}{2}$ " SGP = 67.9%

l : " 長さ : 340m/m

μ : プラグと管との摩擦係数 = 0.1
と仮定する。

フィーダー先端よりXの所の厚さdxなる
プラグ片が右方へ圧送される時の力のつ
り合は下記の式で示される。

$$\frac{1}{4} D^2 dp = -\mu p D dx$$

$$\ln p = -\frac{4\mu}{D} x + a$$

$$x=l \text{ のとき } p=p_2$$

$$a = \ln p_2 + \frac{4\mu}{D} l$$

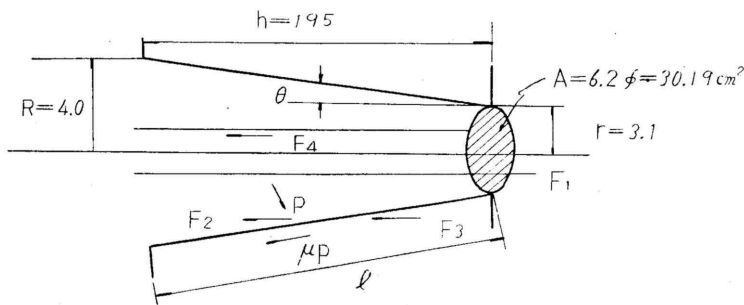
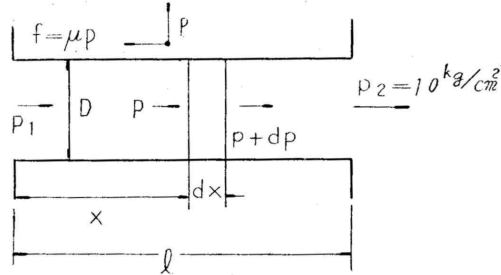
$$\ln \frac{p}{p_2} = \frac{4\mu}{D} (l-x)$$

x=0のとき $p=p_1$ とすると

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{4\mu}{D} l = \frac{4 \times 0.1}{67.9} \times 340 = 2.003$$

$$\frac{p_1}{p_2} = 8$$

$P_2 = 10\text{kg/cm}^2$ のとき $p_1 = 8p_2 = 80\text{kg/cm}^2$



又プラグが形成されている時 $p_2 = 10\text{kg/cm}^2$ のとき

$p_1 = 10/8 = 1.25\text{kg/cm}^2$ であればプラグは逆流しないことになる。

原料をフィーダーで圧送してその先端で 100kg/cm^2 にして送り出すとき、原料は次の諸力に抗して行かなければならない。

イ) $p_2 = 100\text{kg/cm}^2$ に抗する力、 F_1

$$F_1 = P_2 A = 100 \times 30.19 = 3,019\text{kg}$$

ロ) 本体内面とチップとの摩擦力、 F_2

内部の圧力は 0 より漸次 100kg/cm^2 に達するものとし、その平均値 $P = 50\text{kg/cm}^2$ が全面に作用するとして計算する。

$$\text{全内面積 } S = (R+r)L$$

$$F_2 = \mu P \cdot (R+r)L \cos = \mu P \cdot (R+r) \cdot h$$

$$\mu = 0.1 \quad p = 50\text{kg/cm}^2 \quad R = 4\text{cm} \quad r = 3.1\text{cm} \quad h = 19.5\text{cm}$$

$$\text{従って、} F_2 = 2,170\text{kg}$$

ハ) 本体内面に作用する圧力の軸方向分力、 F_3

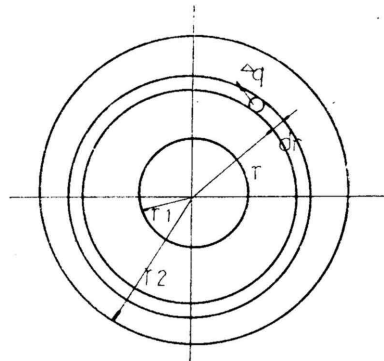
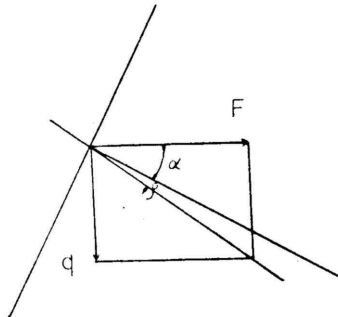
$$F_3 = P \cdot (R+r)L \sin = P \cdot (R+r)(R-r) = 1,002\text{kg}$$

ニ) フィーダーの軸表面に於ける摩擦力、 F_4

$$F_4 = d \cdot h \times \mu P = 1,228\text{kg} \quad \text{但し、} d = 40\text{m/m}$$

故に $F = F_1 + F_2 + F_3 + F_4 = 7,419\text{kg}$

)



フィーダーの振り角 = とすると F なる力を生ずるのに必要なフィーダー軸の周方向の力 q は $q = F \tan(\quad + p)$

ここで $\tan = \mu = 0.1 = \tan 5^\circ 40'$

又 $= 17^\circ$ とすると

$$q = 7,419 \times \tan(17^\circ + 5^\circ 40') = 3,100\text{kg}$$

フィーダーの断面を考えるに作用部は外径 $r_2 = 4 \sim 3.1$ と軸 ($r_1 = 2$) との間の環状部である。

故に円周力qの単位面積当りの力 qは

$$q = \frac{g}{A} / (r_2^2 - r_1^2)$$

半径r1におけるdrなる巾の環の qによるトルク Tは

$$T = q \times 2 \pi r dr = 2 \pi q r^2 dr$$

即ち円周力qに必要なトルクTは

$$\begin{aligned} T &= \int_{r_1}^{r_2} \Delta T = 2\pi \Delta q \int_{r_1}^{r_2} r^2 dr \\ &= 2\pi \cdot \Delta q \frac{1}{3} (r_2^3 - r_1^3) \\ &= \frac{2}{3} \pi \frac{q}{\pi (r_2^2 - r_1^2)} (r_2^3 - r_1^3) = \frac{2}{3} q \frac{r_2^2 + r_2 r_1 + r_1^2}{r_2 + r_1} \end{aligned}$$

$$q = 3,100 \text{ kg}, r_2 = \frac{4+3.1}{2} = 3.55 \text{ cm}, r_1 = 2 \text{ cm}$$

$$\therefore T = 8,820 \text{ kg-cm}$$

) 所要馬力

$$\text{HP} = \frac{2 \pi n T}{75 \times 100 \times 60} = n \times \frac{2 T}{450,000} = 0.123 \times n$$

$$N_2 = 5 \text{ のとき} \quad 0.6 \text{ Hp}$$

$$= 10 \quad 1.2 \text{ Hp}$$

$$= 20 \quad 2.4 \text{ Hp}$$

(c) フィーダー軸の強度

最細部の直径 $d = 40 \text{ mm}$

材質 SF60で $z = 48 \text{ kg/mm}^2$

$$\begin{aligned} \max = \frac{16}{d^3} T &= \frac{16}{4^3} \times 8,820 = 702 \text{ kg/cm}^2 = 7.02 \text{ kg/mm}^2 \\ &= \frac{z}{\max} = \frac{48}{7.02} = 6.8 \end{aligned}$$

() 本 体

本体内で原料と抽剤とが混合して占める容積

原料のvoid,

含水率60%のとき実比重 $\rho_0 = 0.7$ とすると

$$= \frac{\text{間隙の容積}}{\text{見掛の容積}} = 1 - \frac{0.16}{0.7} = 0.772$$

原料1kg当りの見掛の容積 $V = 1/0.16 = 6.25 \text{ dm}^3/\text{kg}$

” ” 間隙の容積 $V = \times V = 0.772 \times 6.25 = 4.825 \text{ dm}^3/\text{kg}$

又抽剤比 = 1 : 3.5 ~ 5.0 で抽剤の比重を1とすると

原料1kgに対する抽剤は $3.5 \sim 5.0 \text{ kg/kg} = 3.5 \sim 5.0 \text{ dm}^3/\text{kg}$

即ち原料の空間の容積より抽剤の容積の方が少いから、本体内部において、原料と抽剤との混合物の占める容積は供給する原料の容積と等しいものと見作す。

(a) 送込容量

p_1 : フィーダーの外径 190m/m

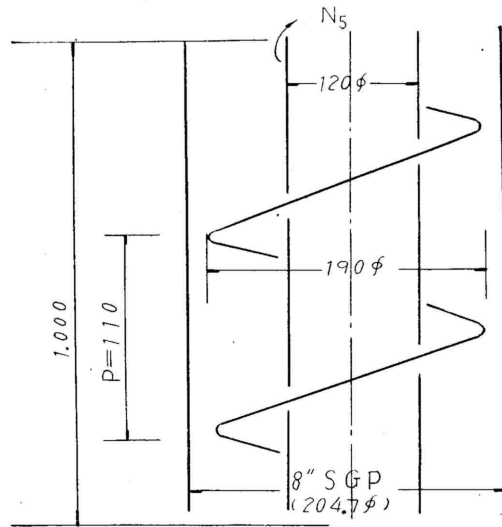
p_2 : 軸 径 120m/m

p : ピ ッ チ 110m/m

本体の反応有効長 $L = 1,000$ m/m

フィーダーの容積効率 = 0.9 とする

容量 $V \text{ dm}^3/\text{min} = (A_1 - A_2) \cdot p \cdot N_5$



抽出時間 $t = \frac{L}{P \times N_5 \times \dots}$

$D_1 = 1.9 \text{ dm}$ $A_1 = 2.83 \text{ dm}^2$

$D_2 = 1.2 \text{ dm}$ $A_2 = 1.13 \text{ dm}^2$

$V = 1.7 \times 1.1 \times 0.9 \times N_5 = 1.68 \times N_5 \text{ dm}^3/\text{min} .$

$t = \frac{1,000}{110 \times 0.9 \times N_5} = \frac{101}{N_5} \text{ min} .$

N_5 (rpm)	$\text{dm}^3/\text{min}.$	$\text{cm}^3/\text{min}.$	$\text{dm}^3/\text{hr}.$	$\text{kg}/\text{hr}.$	time min
0.5	0.84	840	50.4	8.0	20.2
1	1.68	1,680	101	16.2	10.1
2	3.36	3,360	202	32.3	5.05

(b) 所要馬力

本体においては原料が本体内部及びフィー - ダー軸外面との摩擦力が抵抗となる。

内 圧 $p = 10 \text{ kg}/\text{cm}^2$

$\mu = 0.1$

本体内径 $D_1 = 205$

軸外径 $D_2 = 120$

長 さ $L = 1,000$

全摩擦刀 $F = \mu p \times (LD_1 + LD_2) = \mu p L (D_1 + D_2)$

$= 0.1 \times 10 \times 100 \times \dots \times 325$

$= 10,200 \text{ kg}$

フィーダー軸の周方向の力 q は

$q = F \tan (\dots)$

$$= 130^\circ - 5^\circ 40' \quad \tan(\alpha + p) = \tan 18^\circ 40'$$

$$= 10,200 \times 0.3385$$

$$= 3,460 \text{ kg}$$

$$T = \frac{2}{3} q \frac{r_2^2 + r_2 r_1 + r_1^2}{r_2 + r_1} \quad (r_2 = 9.5 \text{ cm}, r_1 = 6 \text{ cm})$$

$$= \frac{2}{3} \times 3,460 \times \frac{183.25}{15.5}$$

$$= 27,250 \text{ kg} \cdot \text{cm}$$

$$\text{所要馬力 HP} = \frac{2 n T}{450,000} = n \times \frac{2 \times 27,250}{450,000} = 0.38 \times n$$

N_s	0.5	0.19HP
	1	0.38HP
	2	0.76HP

(c) 本体シエルの強度

本体は8 SGP, 10 SGPのガス管からなり内圧 $p = 10 \text{ kg/cm}^2$

$$\max = \frac{pr}{t} \text{ において } p = 10$$

$$8 \text{ SGP } r = 10.2 \text{ cm} \quad t = 5.3 \text{ mm}$$

$$10 \text{ SGP } r = 12.7 \text{ cm} \quad t = 6.6 \text{ mm}$$

$$\max = \frac{10 \times 10.2}{0.53} = 192.5 \text{ kg/cm}^2$$

(8)

$$\max = \frac{10 \times 12.7}{0.66} = 192.5 \text{ kg/cm}^2$$

(10)

() 脱水装置

内圧 10 kg/cm^2 で反応して来た原料を圧縮脱水し終端では 20 kg/cm^2 でプラグ状として外部へ排出する。

(a) 原料圧縮比, γ_1

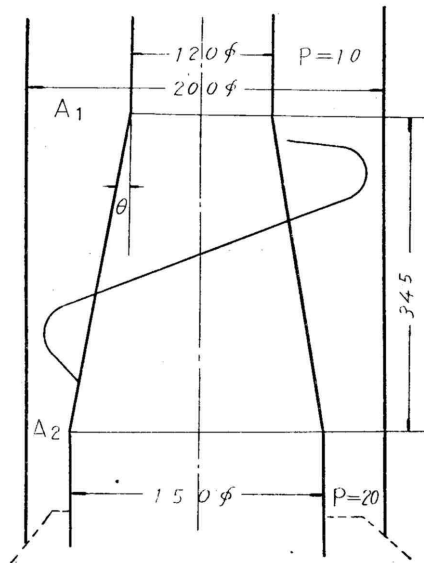
$$\text{入口断面積 } A_1 = \frac{\pi}{4} (200^2 - 120^2)$$

$$= 201.06 \text{ mm}^2$$

$$\text{出口断面積 } A_2 = \frac{\pi}{4} (200^2 - 150^2)$$

$$= 137.4 \text{ mm}^2$$

$$\gamma_1 = \frac{A_1}{A_2} = \frac{201.06}{137.4} = 1.46$$



下部下具に作用する力 $F = pA_2$
 $= 20 \times 137.4 = 2,740\text{kg}$

(b) 所要馬力

) 原料を10kg/cm²より20kg/cm²に圧縮する力 $F_1\text{kg}$

$$F_1 = (20 - 10) \times A_2 = 10 \times 137.4 = 1,374\text{kg}$$

) 円筒内面の摩擦力 $F_2\text{kg}$

内圧の平均 $p = (10 + 20) / 2 = 15\text{kg/cm}^2$

$$F_2 = D L p \mu = 20 \times 34.5 \times 15 \times 0.1$$

$$= 3,250\text{kg}$$

) 軸外面における摩擦力 $F_3\text{kg}$

$$F_3 = \mu p \times (R + r) L \cos$$

$$= 0.1 \times 15 \times (7.5 + 6) \times 34.5$$

$$= 2,195\text{kg}$$

) 内圧の軸方向分力 $F_4\text{kg}$

$$F_4 = p \times (R + r) L \sin$$

$$= p \times b \times (R + r) (R - r)$$

$$= 15 \times 13.5 \times 1.5$$

$$= 955\text{kg}$$

$$F = F_1 + F_2 + F_3 + F_4 = 7,775\text{kg}$$

前同様にして

$$q = F \tan (\quad + \quad)$$

$$= 18^\circ + 5^\circ 40' , \tan (\quad + \quad) = \tan 23^\circ 40'$$

$$q = 7,775 \times 0.4383$$

$$= 3,410\text{kg}$$

$$T = \frac{2}{3} q \frac{r_2^2 + r_2 r_1 + r_1^2}{r_2 + r_1} \quad (r_2 = 9.75, r_1 = 6.75)$$

$$= \frac{2}{3} \times 3,410 \times \frac{206.5}{16.5}$$

$$= 28,400\text{kg} \cdot \text{cm}$$

$$\text{HP} = \frac{2}{450,000} \frac{nT}{n} = n \times \frac{2}{450,000} T = \frac{n \times 28,400}{450,000}$$

$$= 0.397 \times n$$

$$N5 = 0.5 \text{とき} 0.198\text{HP}$$

$$1 \quad 0.397\text{HP}$$

$$2 \quad 0.794\text{HP}$$

() 以上の結果を表にすれば次の通りである。

(a)チップフィーダー

N ₂ (rpm)	送り込容量 kg/hr.	所要馬力 HP
5	7.47	0.6
10	14.97	1.2
20	29.9	2.4

(b)本体及び脱水装置

N ₅ (rpm)	送り込容量 kg/hr.	所要馬力 HP			抽出時間 min.
		本 フィーダー	体 脱水装置部	合 計	
0.5	8.0	0.19	0.20	0.39	20.2
1	16.2	0.38	0.40	0.78	10.1
2	32.3	0.76	0.80	1.56	5.1

2) 運転結果及び考察

()チップフィーダーの検討

設計計算に示すとおり、原料供給装置部と反応器間の圧力閉塞は、これらを連結する2¹/₂ S.G.P 短管内壁と、スクリーフィーダーより圧送されて来る鋸屑との摩擦抵抗によって、形成されるプラグによって行われる。この時、摩擦係数が大である程プラグの形成は容易であるので、最初、短管はガス管を素材のまま使用した。しかるところ、摩擦係数が過大であった為に、プラグが鞏固に形成され過ぎ、スクリーフィーダーベッドの強度がこれに耐えることが出来ず、破損する結果になった。

そこで、スクリーフィーダーベッドを補強すると共に、短管内壁を機械仕上げして摩擦係数の減少を計り、再度試験した。然しながら今度は、摩擦係数が小となり過ぎ、プラグの形成が不十分となった。この際、形成されるプラグの性状を観察するに、プラグの密度は円周部より中心に向うに従って次第に小さくなり、中心部には径20m/m程度の空洞が残ることが判った。

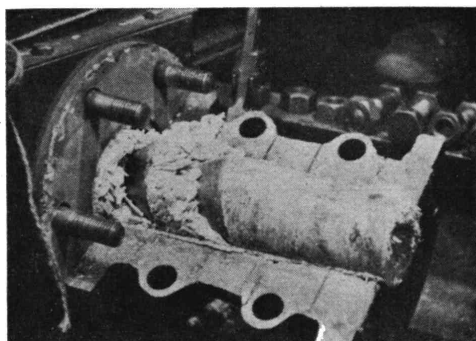
そこで、次に短管を中間で絞り、空洞部の断面積だけ、管の断面積を縮小して試験を行った。然しながらその結果は矢張り空洞部が残ることに変りはなかった。若干、従来形成されていた部分のプラグ密度が増大するに過ぎなかった。

以上の結果から、本方式によって、プラグが形成可能であることは推測される。しかしながら、その形成度合を適当に調整するため、摩擦係数を調節することが必要であるが、摩擦係数は原料の形状、含水率、管内壁の表面の性状等によって走るのので、短管の長さによって形成度合を調整しなければならない。(設計計算参照)

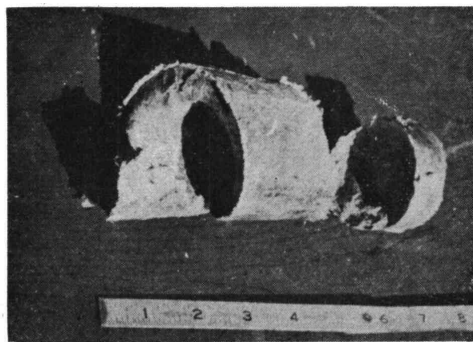
そこで先ず内径63.50m/m長さ300m/m肉厚3.0m/mの短管を製作し、漸次短管の長さを短縮しながら、プラグの形成度合を観察した。その結果を示せば下記の通りである。

短管の長さとはプラグの形成度合について

短管の長さ mm	原料の形状	原料の含水率 %	プラグの形成度合、状況
300	鋸 チップ	11.4 22.0	何れもプラグが強固となり過ぎてプラグの圧送が不可能になる
200	鋸 チップ	11.4 22.0~55.2	前同様、スクリー内でチップは写真に示すように成型される。
146	チップ	22.0	前同様
118	鋸屑	11.4	運転後漸次プラグが形成され、或る固さに達すると鋸屑の排出が中断し、更に継続運転する時は、プラグは爆発する
118	チップ	22.0	プラグは相当に強固なものとなり、その排出は断続的である。機械の振動が激しく長期の運転は困難視される。この時のプラグは圧力50kg/cm ² 以上の水圧を保持し得る。



スクリーフィーダー内部の状況



スクリーフィーダー内部で成型されたチップ

以上の試験中に短管に永久歪みが生じたので、更に内径63.50mm、長さ118mmの短管を製作し、試験を継続した。しかるところ鋸屑では長時間運転してもプラグが形成されなくなった。チップでは前回より稍々容易にプラグが圧送されたが、チップは摩擦によって100位まで発熱し、爆発的にプラグが破壊した。又含水率63.0%の湿潤チップではプラグは形成されなかった。

これは短管の製作直後、金属光沢を呈している場合と、使用中曇りを生じて来た場合とでは摩擦係数にかなり差異を生ずるためと推定された。又原料の形態、含水率による差異も見逃せないことが判明した。

以上の経験から短管の材質は、摩擦係数の変化の少いものを選択しなければならないことが明らかになったので、次に内径73.0mm、長さ300mmの不銹鋼製短管を製作、再度前同様の試験を行った。この結果を要約すれば下表の通りである。

不銹鋼製短管を使用時のプラグ形成度合い

短管の長さ mm	原料種別	原料含水率 %	プラグの形成度合状況
300	鋸屑	24%	プラグが強固となり過ぎて圧送不可能になる。 プラグが形成されず。
		38%	
300	チップ	20%	プラグが強固となり過ぎて圧送不可能になる。 プラグ形成されず。
		40%	

パルプ工場で普通使用されているチップ、或は製材工場の鋸屑等の含水率は35~40%位であるので、今回製作した短管では実用には供し難い。長さ300mm以上の管が必要となったが

今回製作した連続抽出装置ではこれ以上の短管長をとることは困難であり、又プラグの形成状況を見るに外周から中心部に向かって次第に形成されてゆく。したがって中心部が10kg/cm²の蒸気を閉塞するに必要なだけ圧縮されるときには、外周部は極度に圧縮されてくる。その結果プラグ全体の圧送が困難となり、且又必要以上に圧縮された部分では、圧送のためにスクリーフイーダーによる捩り力が加わり繊維が損傷し、粉末化される傾向を生ずる。

これ等の欠点を補うためにイーダーのウォームスクリーを Fig.23 の通り改造し、更に試験を実施した。即ちプラグの脆弱な中心部をウォームスクリー-の芯棒によって詰めるようにした。この芯棒の長さは10kg/cm²の蒸気圧を閉塞するには約10cm厚みのプラグが必要であるので、105m/mとした。改造による試験結果を要約すれば下表の通りである。

改造スクリーフイーダーによるプラグの形成度合

短管の長さ m/m	芯棒の径 m/m	原料種別	原料含水率 %	プラグの形成度合、状況
300	40	鋸屑	45.5	プラグ強固となり過ぎる。
240	45	鋸屑	45.5	プラグ強固となり過ぎる。
	37.5	〃	〃	プラグ尚強固にして供給が連続しない。
	34.5	〃	〃	プラグ尚強固にして供給若干断続的となり
	34.5	チップ	43.5	プラグ含水率21.0%まで圧送中脱水される。 プラグの排出や断続的。プラグ含水率25.0%まで圧送中脱水される。
200	34.5	鋸屑	45.5	プラグ不十分となり水圧3~4kg/cm ² までしか耐えない。
	〃	チップ	45.0	プラグ不十分。
	〃	〃	17.5	プラグ強固となり過ぎる。
	40.5	〃	53.5	適度のプラグが形成される。

以上のようにして、本試作装置に於てはウォームスクリー-の尖端に長さ105m/m、径40.5m/mの芯棒を附し、不銹鋼製の径71.9m/m、長さ200m/mの短管を使用することによって、生材チップに対するスクリーフイーダーの試作に成功した。この小型装置を基準として、大型装置に対する芯棒の径、短管の寸法の間係を一般式で表わすことは不可能であろう。然しながらこの結果を参考として、短管の寸法は処理能力より算出しておき、実験によって芯棒の適当な径を求めることによって大型装置の製作は可能である。

次にこの装置について測定したチップの供給能力を報告する。

チップイーダーの供給能力その他

原料チップ		チッププラグ		通過後のチップ	
シナ材 繊維方向長	10~12mm	含水率	35.0%	含水率	35.0%
見掛比重	0.22	見掛比重	1.04	見掛比重	0.14
供給能力		プラグ耐圧力			
スクリーフイーダー	10r/mのとき	測定値	1,000cc/mim.	水 圧	20kg/cm ² 以上
		設計値	1,558cc/mim.		

スクリーフイーダーの供給能力は、設計値の65%であった。この原因としてはスクリーフイーダーの先端に於て圧力が加わるために、ホッパーからのチップがスリップし、計算量のチップが挿入されて行かないこと、及びこの装置に対して原料の形態が大きいので、多量の原料について測定した足掛比重と、スクリーフイーダーの小さなピッチ容積に於ける見掛比重との差異によるものと考えられる。

() 本体及び残渣排出部の検討

チップイーダーによって供給される原料は、垂直におかれた反応器の上部から、スクリーフイーダーによって下部に送られる中に抽出を完了し、残渣はスクリーフイーダー型脱水部で脱液された後、再びプラグを形成して内部圧力を閉塞しつつ排出されるように製作された。尚、プラグの形成度合を、抽出度合によって種々変化する残渣の性状に適宜対応せしめ得るよう、下部にコーンバルブを設けた。このために残渣排出装置の機構も供給装置と同様ではあるが、短管部が円錐形に製作された。この結果、脱水部で圧搾脱水された残渣は、此の円錐形短管部に於て漸次拡張されながらプラグを形成しなければならない。ところが円錐形のプラグは縦に亀裂を生じ易く、この亀裂からプラグが決壊する現象が生じた。

そこでFig. 24のように、短管部の構造を円筒形に改造を試みた。この結果は、短管部における抵抗が大き過ぎ、残渣が排出され難く、本体と脱水装置の接続部においてチップが渋滞する傾向が強く現れた。この渋滞の原因として、本体部スクリーフイーダーは等間隔であるが、脱水部では圧搾効果をもたせるため、スクリーフイーダーのピッチを次第に広げるとともに、二重になっており、この間におけるチップの移行が平滑に行われなためであると考えられた。この障害を除かんとし、次に本体のスクリーフイーダーは前部に $1\frac{1}{2}$ ピッチ、後部には1ピッチだけの翼を残し、中間部は攪拌用として $1\frac{1}{2}$ ピッチ毎に爪だけを残して切除した。この改造によって接続部に於けるチップの渋滞はさけられるようになったが、短管部においてプラグが形成された時、これを圧送する力が脱水部のスクリーフイーダーに不足であった。

更にスクリーフイーダーの構造を検討、改造することによって圧送力を増大することは可能であると思われるが、今回試作の型式では、これを大型化する場合、プラグの安定にいささか懸念があり、運転中にプラグが決壊した際に備える安全装置の設計が困難である。又、チップイーダーの検討中に、観察された結果から、残渣の脱水は特に脱水機構を設ける必要はないと考える。スクリーフイーダー型の排出装置では排出と同時に脱水作用も充分期待し得る。

結論として、残渣排出部は原料供給装置と同一構造を採り、原料ホッパーの上部に反応器本体を接続した型式を採用することが考えられる。尚、抽出条件によって残渣の性状は変化し、摩擦係数が異ってくるので短管の前端に抵抗弁を設け、摩擦抵抗を調節することが必要であろう。

又、堅型抽出装置では本体内部に於ける原料の送りは、自重落下により、スクリーフイーダーを設けない方が反って障害も少いと考えられる。

IV 摘 要

木材糖化の前加水分解処理の処理条件を求めるために、シラカバチップのペントーザンの加水分解速度を硫酸濃度 0.5~2%、温度 110°~150°C で測定し、易加水分解部の速度恒数 (k_A) 及び難加水分解部の速度恒数 (k_B) は、夫々次式で表すことが出来た。

$$k_A = 6.08 \times 10^{10} C^{0.86} \exp\{-23,200/(RT)\}$$

$$k_B = 2.79 \times 10^{10} C^{1.45} \exp\{-23,200/(RT)\}$$

尚、チップを原料とする場合には、薬液の浸透、拡散期間が必要であることを認めた。

酢酸の触媒作用は極めて微弱であり、且つ加水分解速度は一般式によって簡単に示すことは出来なかった。

連続抽出装置の原料供給及び残渣排出装置は、何れもスクリー型で解決し得る見通しを得た。

尚、本試験費の一部は昭和30年度の通産省応用研究補助金によって行いました。

引 用 文 献

1. 小林達吉他; 林指研究報告 No. 10, 1 (1956)
2. Saeman, J. F.; Ind. Eng. Chem. 37, 43 (1945)

Table 1. Hydrolysis Rate Constants of White Birch Pentosans

Temp. °C	H ₂ SO ₄ Concn. %	1st-Order Reaction Constant k (min. ⁻¹)			
		Part A		Part B	
		Obsvd.	Calcd. *	Obsvd.	Calcd.**
110	1.79	0.00560	0.00581	—	—
120	1.98	0.0171	0.0137	0.00922	0.00939
	1.07	0.00863	0.00819	0.00359	0.00385
130	1.88	0.0302	0.0274	—	—
	1.21	0.0175	0.0188	0.00998	0.00966
	1.18	0.0221	0.0184	0.0106	0.00930
	0.63	0.0116	0.0107	—	—
	0.48	0.00914	0.00847	0.00267	0.00252
140	1.18	0.0481	0.0370	—	—
	0.64	0.0199	0.0218	—	—
150	1.09	0.0931	0.0675	0.0376	0.0326
	0.62	0.0366	0.0367	0.0102	0.0144

Calculated from $k_A = 6.08 \times 10^{10} \exp\{-23,200/(RT)\}$

Calculated from $k_B = 2.79 \times 10^{10} \exp\{-23,200/(RT)\}$

Table 2. Hydrolysis of White Birch with Sulfuric Acid

Chip moisture	%	41.6	41.6	41.6	43.6	42.2	43.6
Ratio of dry matter to liquid		1:6	1:6	1:6	1:6	1:6	1:6
Sulfuric acid concn.	%	0	0	0	0.63	0.64	0.62
Operating temp.	°C	140	150	160	130	140	150
Residence time	min.	120	120	120	120	120	120
Yield of pentosan	%	3.3	4.6	8.9	22.4	23.6	24.5
Yield of residue	%	96.2	88.9	83.8	76.2	69.8	68.7
Analysis of residue							
Alc.-Benz. ext.	%	2.4	3.7	5.3	7.2	7.7	10.5
Lignin	%	18.9	20.4	20.9	33.2	35.7	31.9
Pentosan	%	23.8	22.7	20.8	5.3	4.0	3.2
Total reducing sugar *	%	62.3	63.7	61.0	53.9	52.0	59.0

Potential pentosan 26.4%, as xylose.

Table 3. Hydrolysis Rate Constants of White Birch Pentosans

HAc Concn. %	Temp. °C	1st Order Reaction Constant, min. ⁻¹
0	140	0.00176
	160	0.00603
1	120	0.000530
	140	0.00289
	160	0.00691
4	120	0.000716
	140	0.00381
	160	0.00770
8	120	0.00101
	140	0.00428
	160	0.00870

Hydrolysis of White Birch Pentosans with diluted Sulfuric Acid

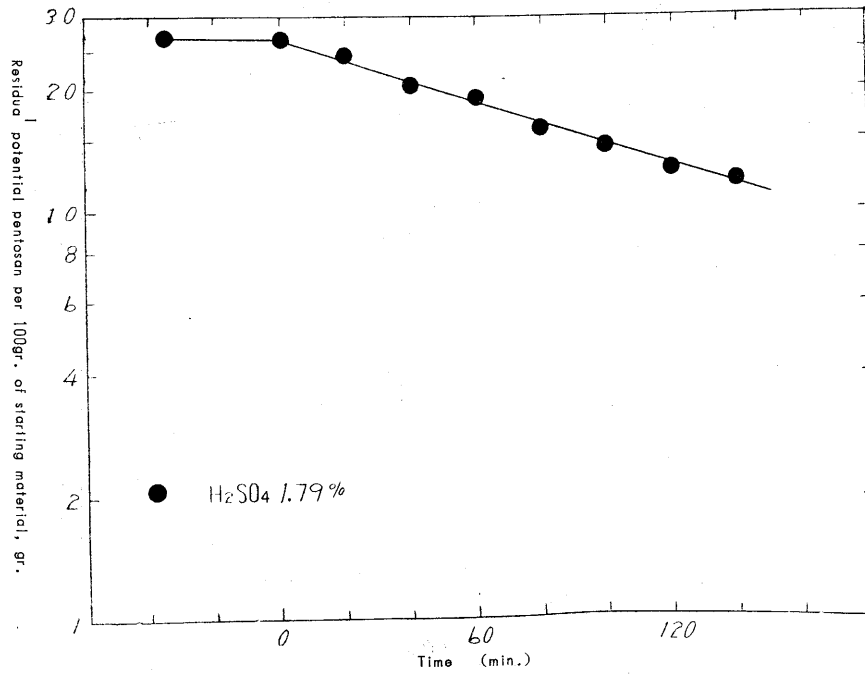


Fig. 1 at 110

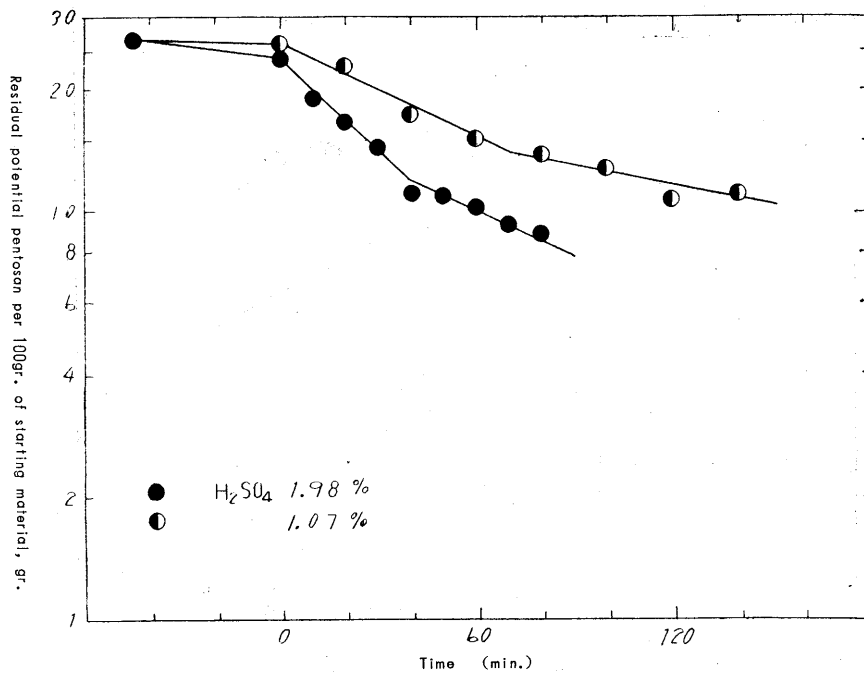


Fig. 2 at 120

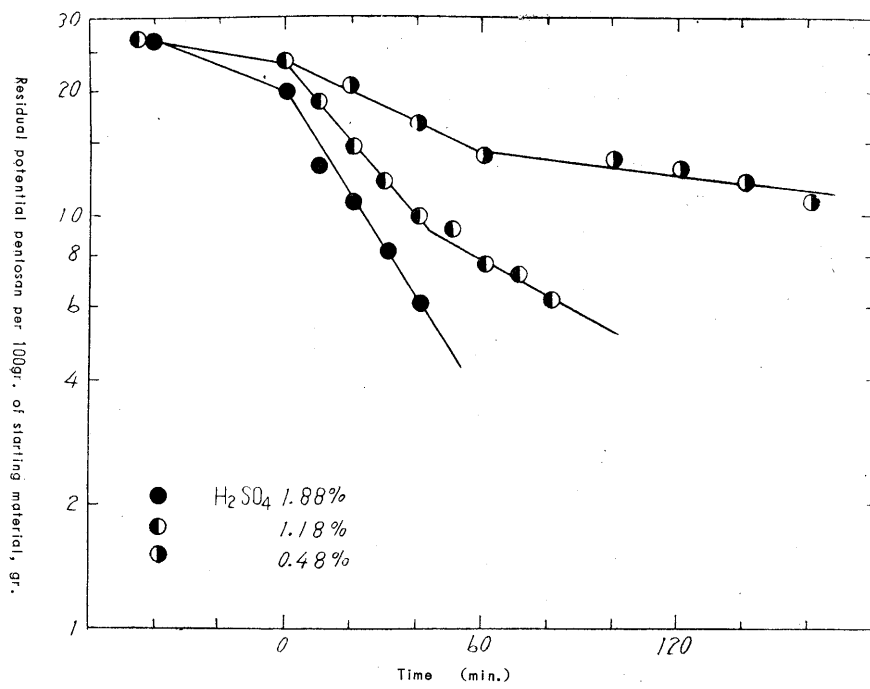


Fig. 3 at 130

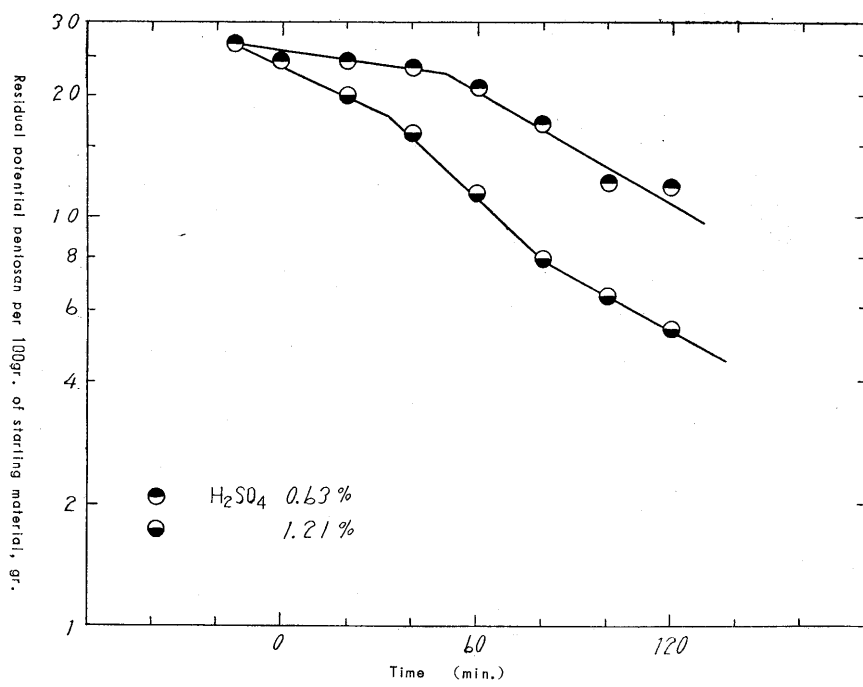


Fig. 4 at 130

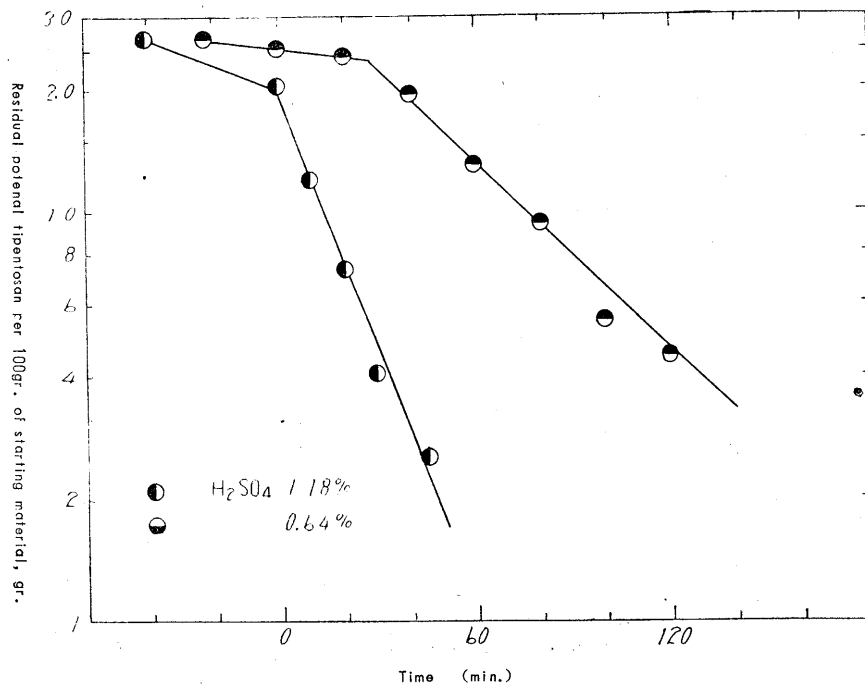


Fig. 5 at 140

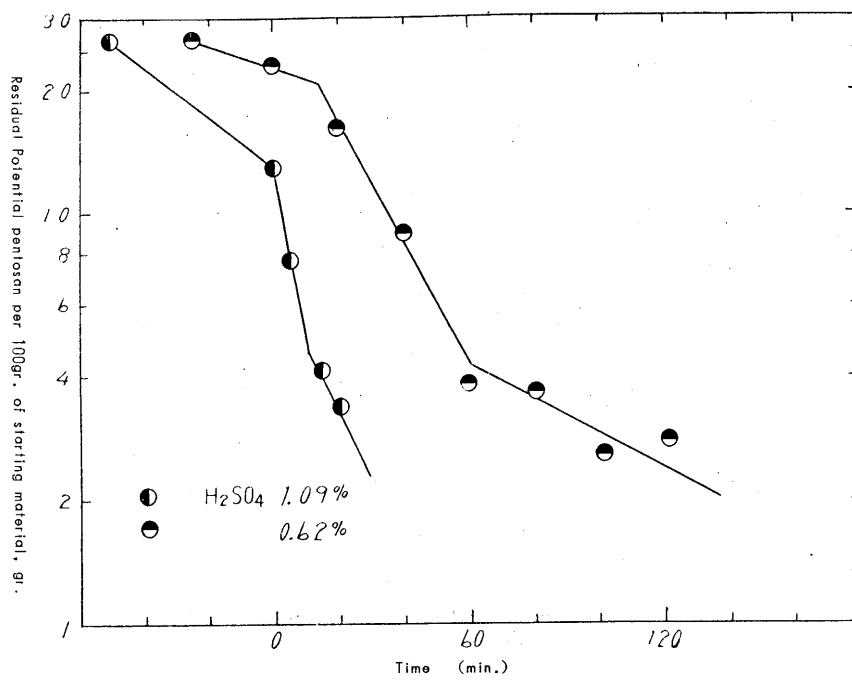


Fig. 6 at 150

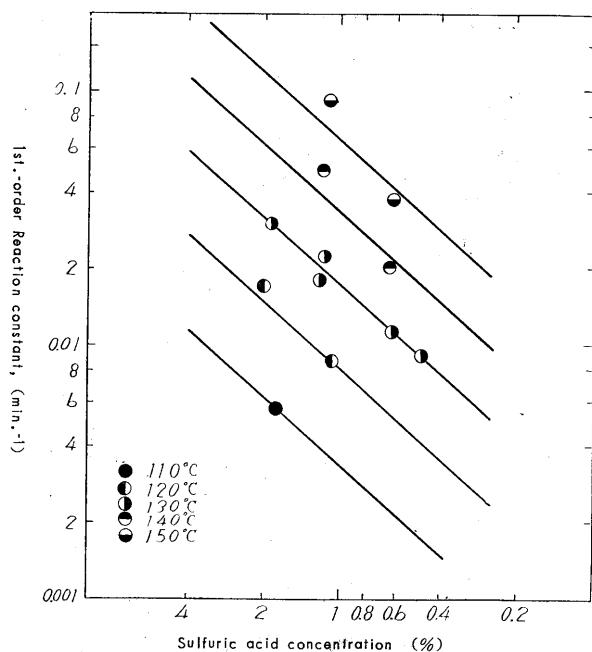


Fig. 7 Relation of 1st.-Order Reaction Constant to Sulfuric Acid Concentration in Hydrolysis of Part A of White Birch at Different Temperatures

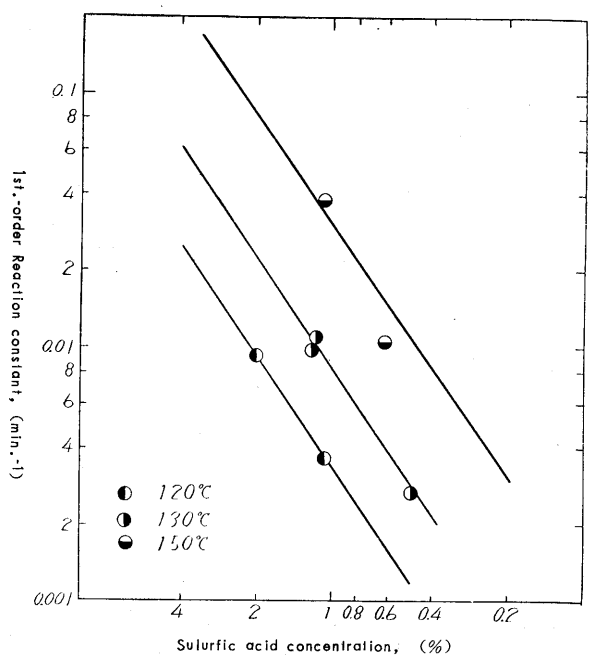


Fig. 8 Relation of 1st.-Order Reaction Constant to Sulfuric Acid Concentration in Hydrolysis of Part B of White Birch at Different Temperatures

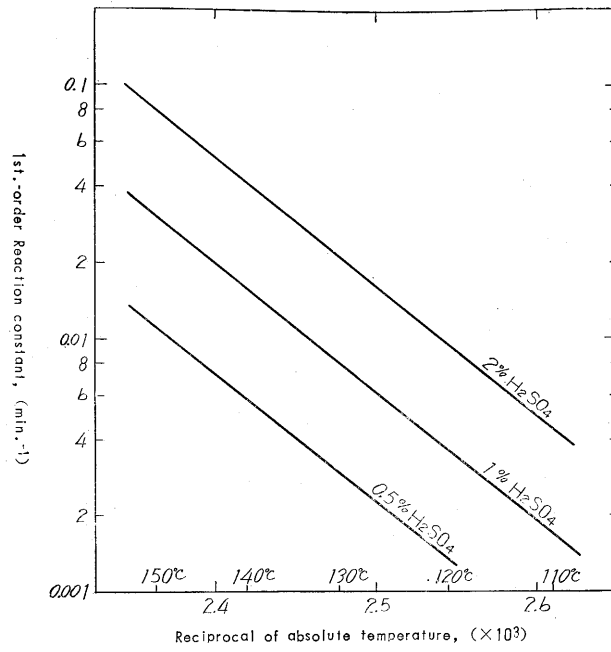


Fig. 9 Relation of 1st.-Order Reaction Constant to Temperature in Hydrolysis of Part A of White Birch with Sulfuric Acid of Different Strengths

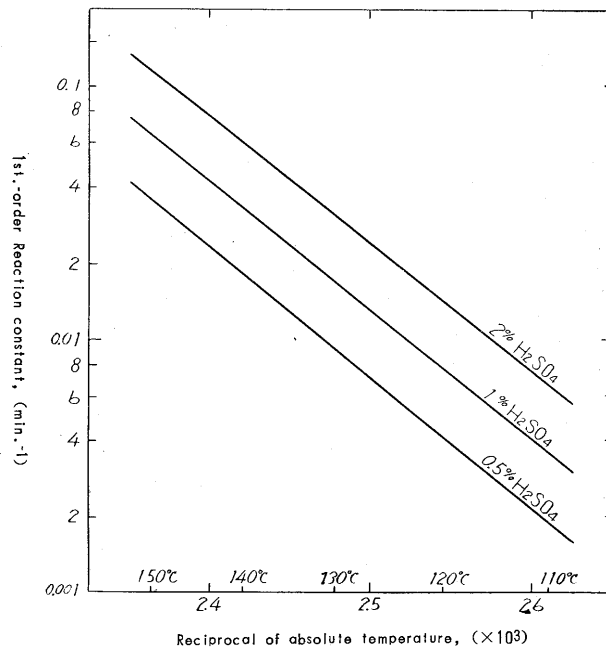


Fig. 10 Relation of 1st.-Order Reaction Constant to Temperature in Hydrolysis of Part B of White Birch with Sulfuric Acid of Different Strengths

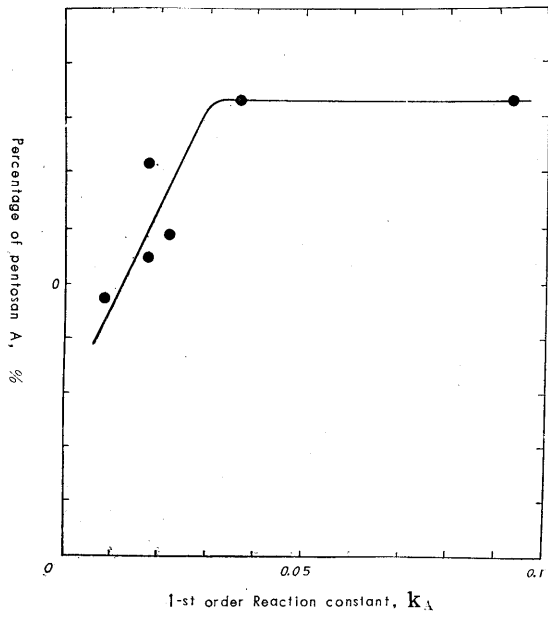


Fig. 11 Relation of 1st-Order Reaction Constant k_A and Percentage of Pentosan A

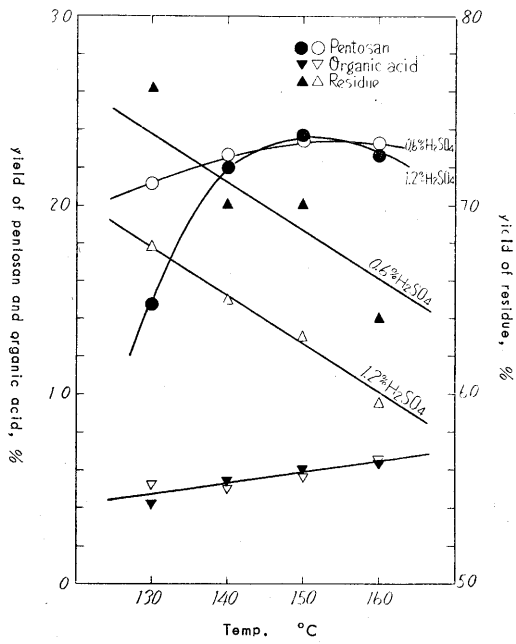


Fig. 12 Relation of Yields to Temperature in Hydrolysis with 0.6% and 1.2% H_2SO_4 on 120min.

Hydrolysis of White Birch Pentosan with Acetic Acid

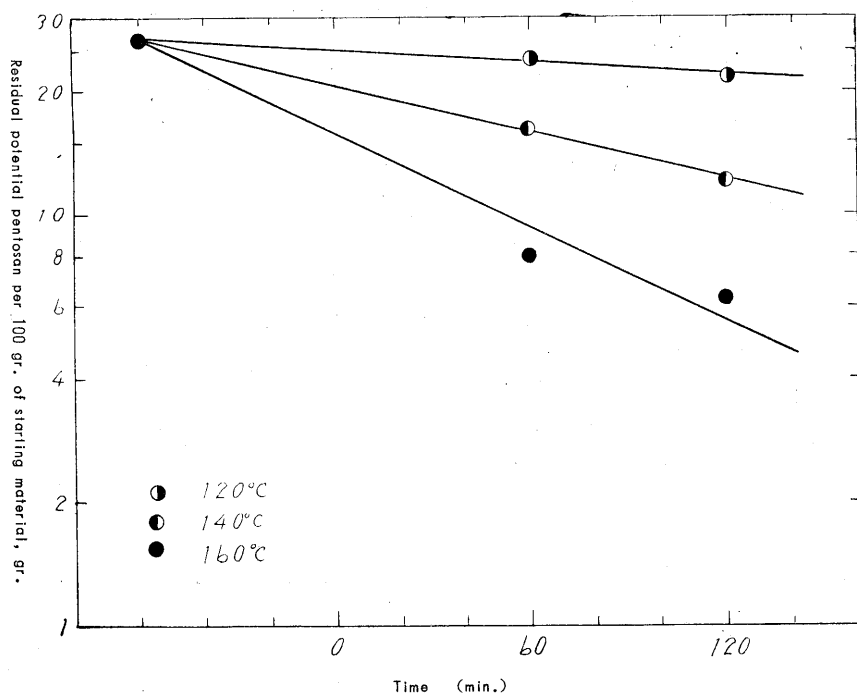


Fig. 13 with 8% Acetic acid

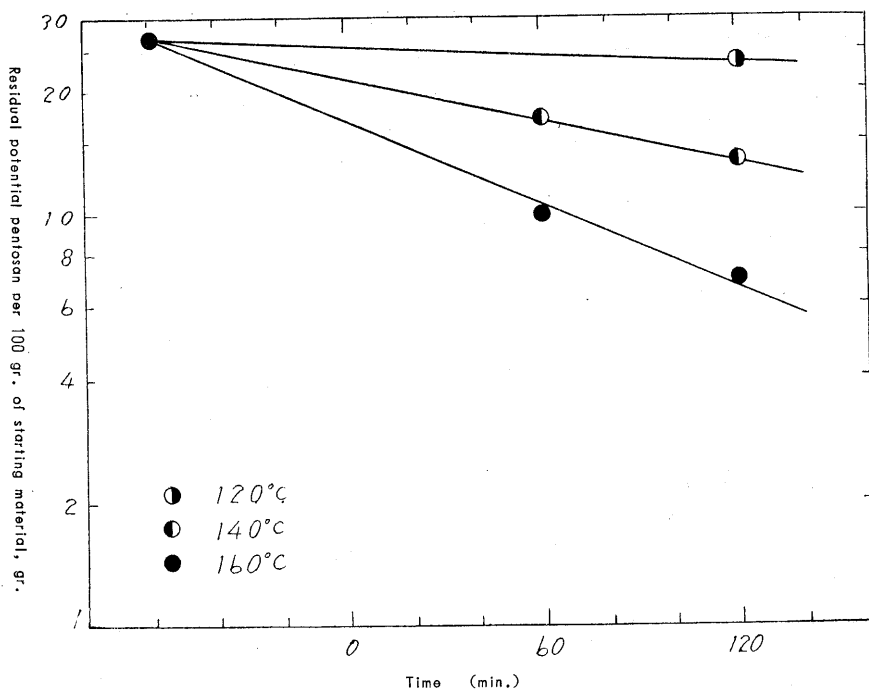


Fig. 14 with 4% Acetic acid

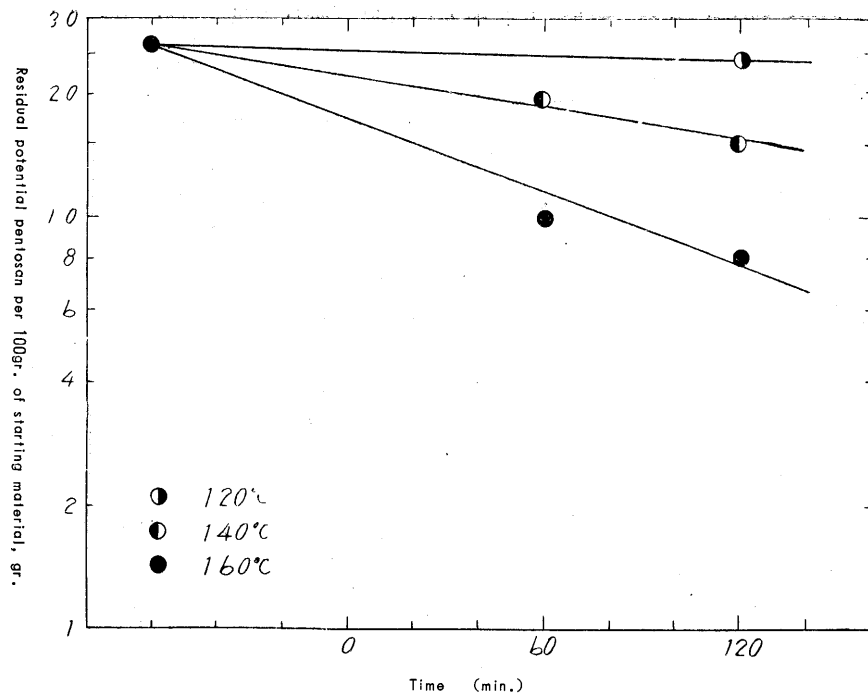


Fig. 15 with 1% Acetic acid

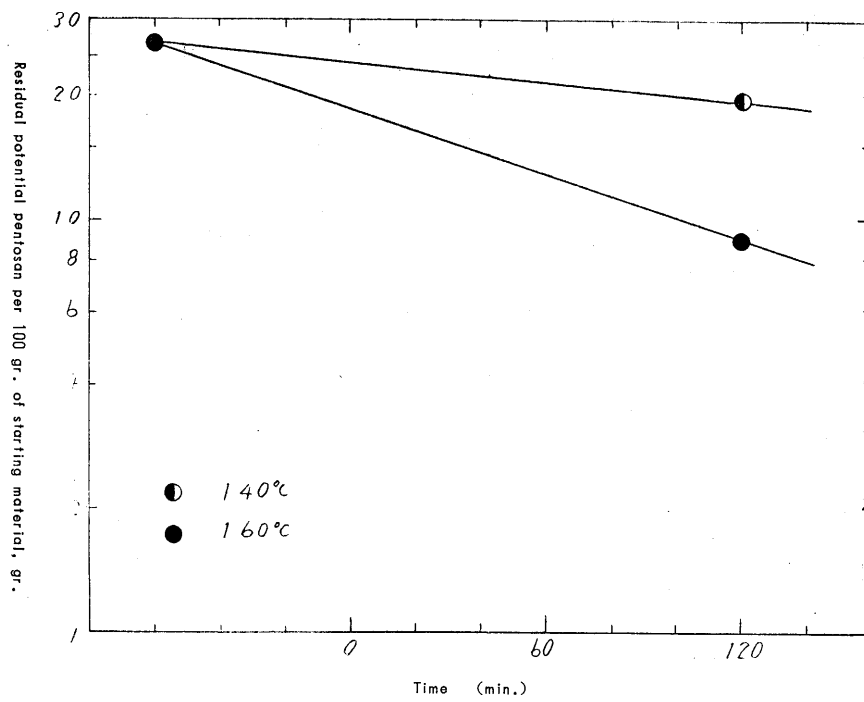


Fig. 16 with Water

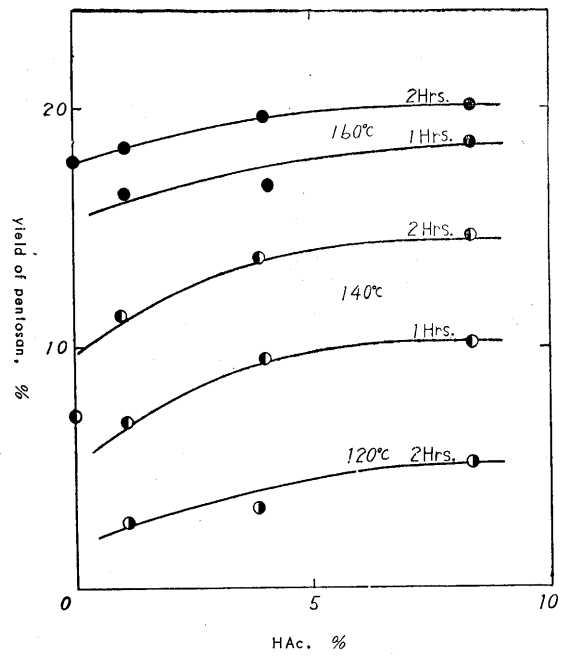


Fig. 17 Relation of Pentosan Yield to Acetic Acid Concentration

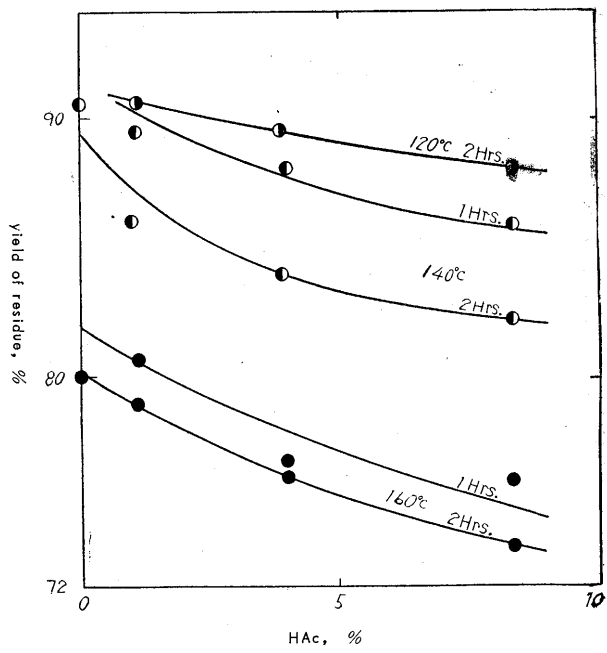


Fig. 18 Relation of Residual Yield to Acetic Acid Concentration

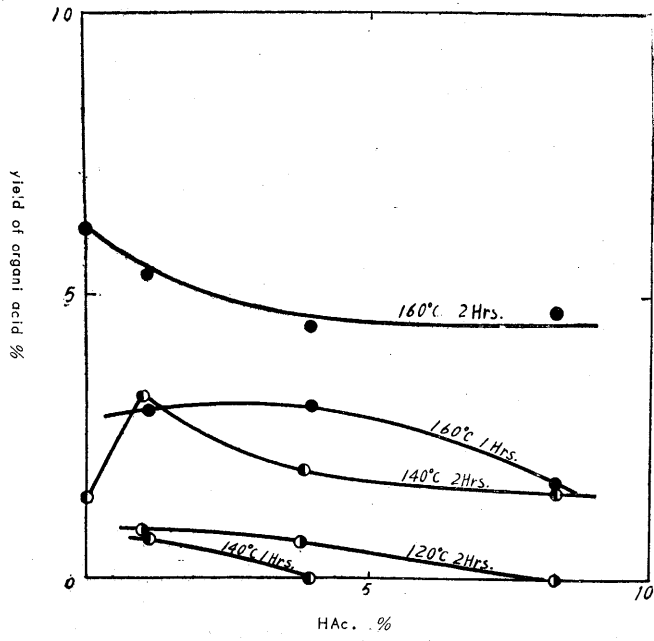


Fig. 19 Relation of Organic Acid Yield to Acetic Acid Concentration

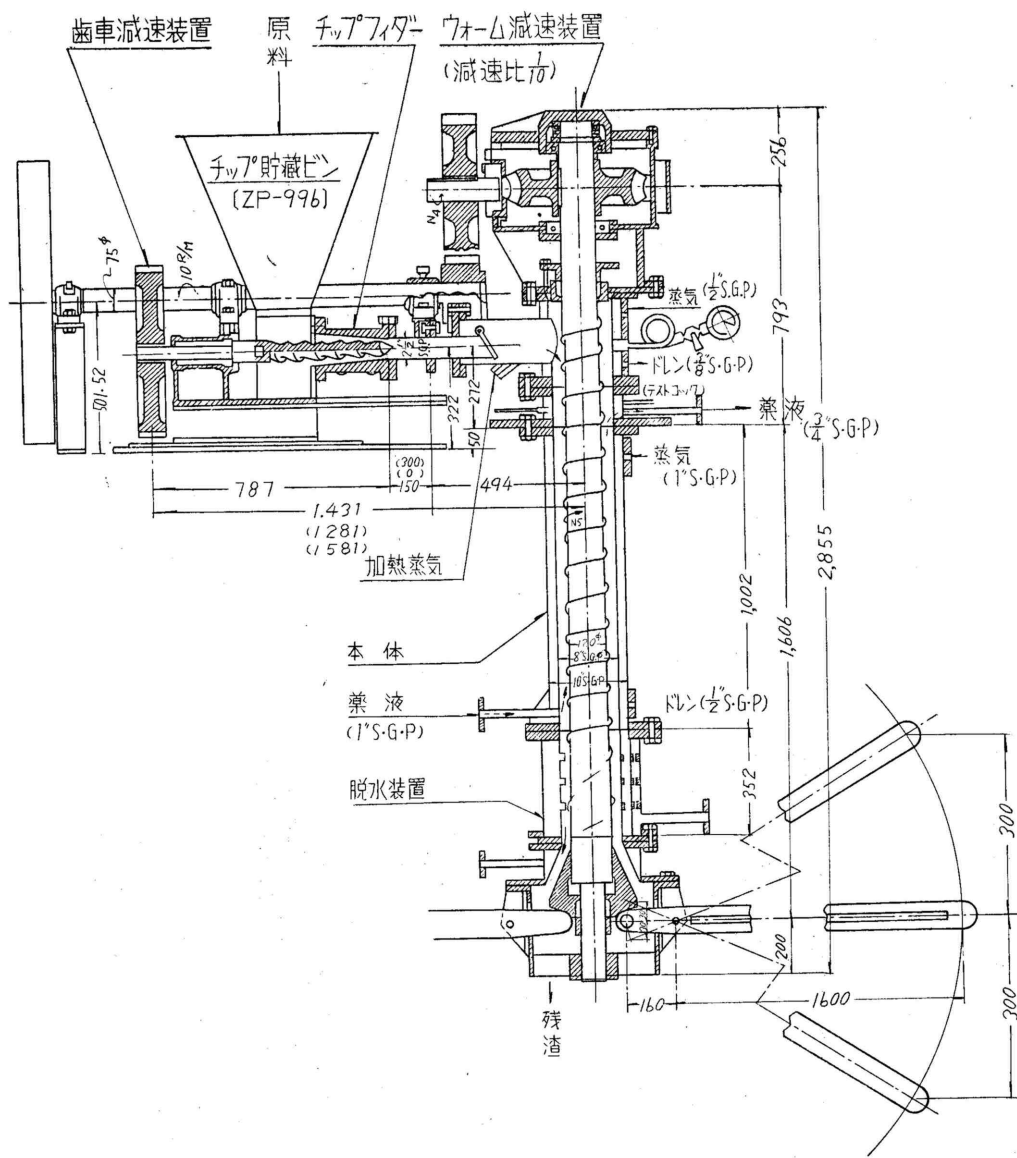


Fig. 20 Diagram of Continuous Pentosan Hydrolyzer

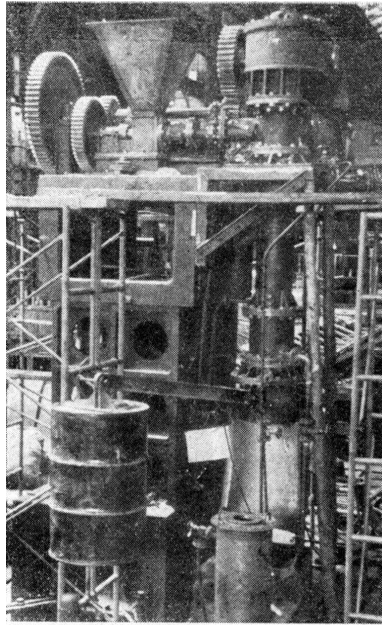


Fig. 21 Side View of Continuous Pentosan Hydrolyzer

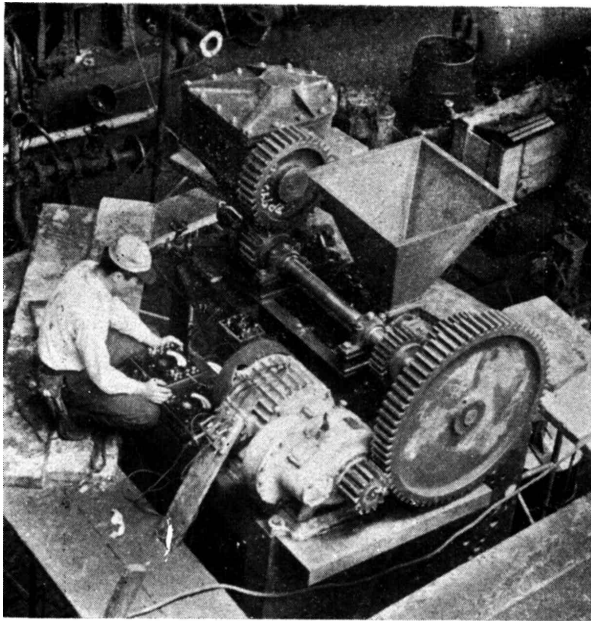


Fig . 22 Continuous Chip Feeder

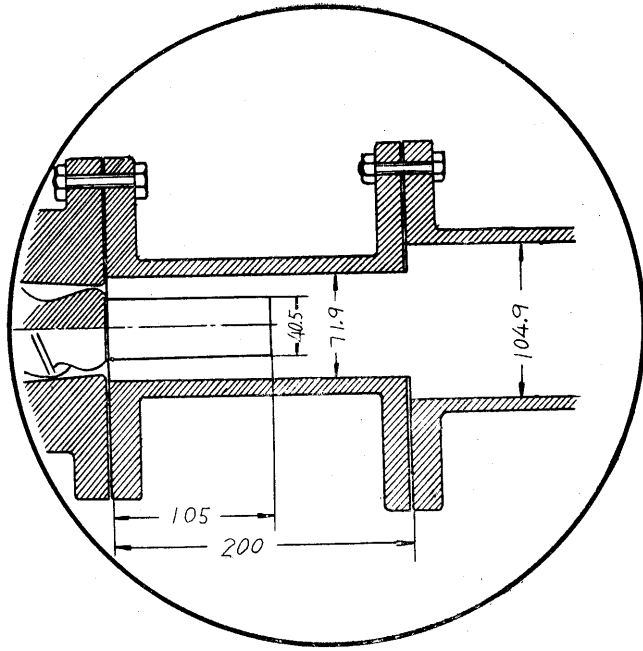


Fig . 23 Diagram of Plug Pipe

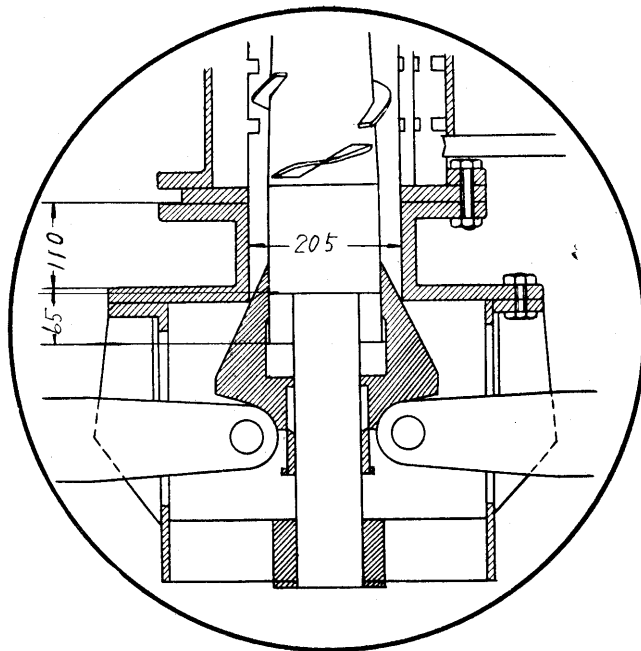


Fig . 24 Diagram of Discharge Valve