

濃硫酸法木材加水分解に関する研究 (第10報)

主加水分解工程について (その7)

小パイロットプラントによる主加水分解

小 林 達 吉
酒 井 愿 夫
見 立 和 夫
露 崎 主 計

Wood Hydrolysis with Strong Sulfuric Acid
Main-Hydrolysis (7)

Experiments of Main-Hydrolysis with Small Scale
Pilot Plant

Tatsuyosi KOBAYASI
Yosio SAKAI
Kazuo MITACHI
Kazue TSUYUZAKI

目 次

緒 言	139
材料および方法	139
(1) 原 料	139
(2) 主加水分解	139
(3) 動力の測定	139
(4) 分 析 法	140
試験結果	140
考 察	140
摘 要	141
Summary	142

東京教育大学農学部

Faculty of Agriculture, Tokyo University of Education

結 言

濃硫酸による木材糖化プロセスでは、原料中のヘミセルロースを比較的緩和な条件で加水分解、抽出（前加水分解）ののち、濃硫酸の作用による加水分解で、セルロースを稀硫酸に可溶のグルコース・ポリマーにまで加水分解（主加水分解）し、つづいて、これを稀硫酸によってグルコースにまで加水分解（後加水分解）する。このセルロースを加水分解するプロセスを“主加水分解”と称し、これについてはこれまでに、試験装置による研究が^{2, 3}おこなわれている。^{1, 2, 3}けれども、これらの試験では、原料にトウモロコシ穂軸¹、針葉樹^{2, 3}が使われており、前加水分解をおこなった広葉樹についてはまだ試験されていないし、反応温度、反応時間、硫酸濃度なども1つだけの条件にきめられていたり、積極的にコントロールされていなかったりしている。したがって広葉樹を原料として結晶グルコースの生産を目標とすると、主加水分解の操作条件をどのように選定しなければならないか、はっきり決定することができない。そこで、乾燥木材処理量 100kg/日の小パイロットプラント（第1図）で稀硫酸による前加水分解でペントザンを除去した原料を数種の反応温度、反応時間、硫酸濃度、混合比（乾原料1に対して加えた100%硫酸の量）の組合せについて試験を行い、これらの条件と、糖収量、所要動力、糖化残渣の濾過抵抗との間の関係を求め、なお生成した糖液中の糖の組成についてもいくらかの考察をこころみためたので、濾過抵抗の問題（これについては別に報告する）を除いた部分について報告する。

材 料 お よ び 方 法

(1) **原料** チップボードの原料に用いられる平均 $50 \times 20 \times 0.5$ mmの大きさの白樺のチップを第2図に示す加水分解装置で第1表の3種の群の条件によって加水分解し、圧搾脱水、乾燥後粉碎（粒径 20~100メツシ）したものを原料とした。A、B、C 群の乾物量の最大還元糖含量と最大還元糖量に対する最大ペントーズ量の割合は、第1表に示す通りである。なおこの信頼度は95%であり、A、B両群の間には差は認められなかった。

(2) **主加水分解** 第3図に示すエキストラクター型の反応装置を用い混合比（乾燥原料1部に対する使用100%硫酸量）0.4~1.32、反応温度50、60、70、硫酸濃度74、77、80%、反応時間3、6、9分の諸条件の組合せで実験を行った。混合比は分析結果より求め、反応時間は原料の供給量により調節したが、原料とともに投入した鉛製散弾100gが排出される時間によって確めた。その例を第4図に示す。

エキストラクターより排出された混合物をとりその中の不溶性最大還元糖量、可溶性最大還元糖量、可溶部中のグルコース・ポリマーの平均重合度、エキストラクター運転時の所要動力を測定した。

(3) **動力の測定** エキストラクターに直結されたトーション・ダイナモメーターの指示をストロブ・スコープで読みとりこれよりトルクを求め動力を算出した。

(4)分析法 混合物約1.5gを採取し、これに硫酸液の濃度が8%になるように水を加えて、100 で2.5時間加熱後残渣を遠心分離し水で4回洗浄、上澄液と洗液とを合せたものの中の還元糖をもって可溶性最大還元糖とし、残渣を乾燥後最大還元糖定量法に従って測定した、還元糖をもって不溶性最大還元糖とした。還元糖は Somogyi の新試薬⁵⁾により、最大還元糖は Saeman⁶⁾等の方法により、ペントースはベンチジンによる比色法⁷⁾によって定量した。

又混合物中の硫酸の濃度が 20%になるように水を加えて得た溶液の一定量を取り、1つはそのまま、他の1つは水を加えて硫酸濃度を8%にして100 、2.5時間加熱後、それらの中のアルデヒド基をWillstatter-Schudel法⁸⁾で定量し後者の値を前者の値で割って得た数をもって可溶部中のグルコース・ポリマーの平均重合度とした。

混合比は混合物中の硫酸量を滴定によって求め、それから計算した。

データの解析には統計的方法のたすけをかりた⁹⁾。

試 験 結 果

結果を第2表にまとめ、これに後加水分解ののちにえられた糖液の糖組成を東北大学農学部麻生研究室によって分析された結果¹⁰⁾をつけ加えて示す。

考 察

1° 糖収量に対する硫酸濃度、反応温度、反応時間混合比の効果：

第2表の第 3~7欄の数値に共分散分析法を適用すると、濃度、時間は糖収量（可溶性になった糖量、kg/原料中の最大還元糖量100kg）に対して有意な影響を与えず、混合比の収量に対する回帰のみが有意であった。そこで混合比 x の収量 y に対する回帰直線を求めると、第5図のように $y = 31 + 48x$ となる。さらに、このグラフの上に、小林と伊藤がスギの鋸屑を原料とし、餅練機を使って求めた糖収量の式³⁾を点線で画いてみると図のようになり、エキストルーダー型の反応装置をつかうと、前加水分解した原料でも、しない原料でも、実用的にはおなじにあつかってもよいようにみえる。糖収量を求める式としてはこのたびの一次式でも間に合う。

2° 不溶性のまま（未糖化のまま）残渣中に残る最大還元糖量に対する硫酸濃度、反応温度、反応時間、混合比の効果：

前項と同様に混合比のみが有意な影響を与える。混合比、 x の未糖化最大還元糖量 y （kg/原料100kg）に対する回帰直線を求めると第7図のように $y = 48 - 28x$ となる。可溶性糖の収量と不溶性糖の残量との和と、原料中の最大還元糖との差をみると混合比が小さくなるほど大きくなっている（第2表中の両数値の和からも、2つの回帰直線の式からもわかる）。これは混合比が小さなほど、混合が均一になりにくく稀釈熱による糖の破壊量が大きいのかとも考えられるが、得られる糖液の糖組成中のオキシメチル・フルフラールの含量と混合比との間には関係がないようにみえるし、ペントースも減っていないから現在の段階でははっきりわ

からない。

3° 所要動力に対する硫酸濃度、反応温度、反応時間、混合比の効果：

硫酸濃度、反応温度は所要動力に有意な影響を与えない。混合比と反応時間だけで所要動力はきまる。第8図は反応時間3分間のときの所要動力を種々の混合比に対してプロットしてある。混合比、 x と動力、 y (KWH/原料100kg)、との間の関係を求めると、 $y=93-57x$ であらわされる。

4° 生成糖液中の糖組成：

第1表と2表とを比較すると、この問題は主加水分解よりはむしろ前加水分解によってきまると考えられる。

V 摘 要

100 kg/日の小パイロットプラントを使用して、白樺前処理残渣の主加水分解試験を行った。反応温度、反応時間および反応時の硫酸濃度などの諸条件を組合せて試験を行ったが、還元糖の収率は、使用硫酸量のみ支配され、上記諸条件の影響は現れなかつた。還元糖の収率を y 、混合比を x とすると、 $y=31+48x$ なる実験式が得られた。又糖化残渣中に含まれる未分解のセルロースを最大還元糖に対する割合で表すと、 $y=48-28x$ となる。ただし y は残セルロースの割合、 x は混合比である。

本試験に使用したエキストルーダー型の糖化機では、主加水分解時の処要動力は、 $y=93-57x$ で表すことができた。ただしこのときの反応時間は3分間であり、 y は処要動力、[KWH/100kg]、 x は混合比である。

本施設は昭和29,30年度、文部省の援助によって作られたもので、一部は昭和30年度、科学研究促進補助金によつた。

引 用 文 献

- 1) Bureau of Mines Report of Investigations. 4772, United States Department of Interior, Feb. 1951
- 2) 葛岡常雄, 木材糖化審議会報告, No. 2,1 (1953)
- 3) 小林達吉, 伊藤多賀司, 全上 No. 4,1 (1954)
- 4) T.Kobayashi, and Y. Sakai, Bull. Chem. Soc. Japan, 20,1 (1956)
- 5) M. Somogyi, J. Biol. Chem., 160,61 (1945)
- 6) J.F. Saeman, J. L. Bubl and E. E. Harris, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17,35 (1945)
- 7) 酒井愿夫, 農化, 30,256 (1956)
- 8) R. Willstätter und G. Sehudel, Ber., 51,780 (1918)
- 9) 森口繁一, 共分散分析のための最小二乗法, 日本化学会, 1953
- 10) 麻生清, 未発表

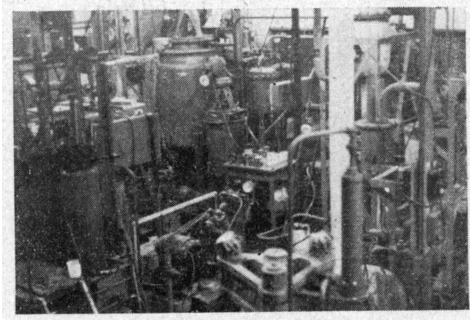


Fig . 1 . Views of Experimental Apparatus for Hydrolyzing Wood (100 kg of dry wood per day)

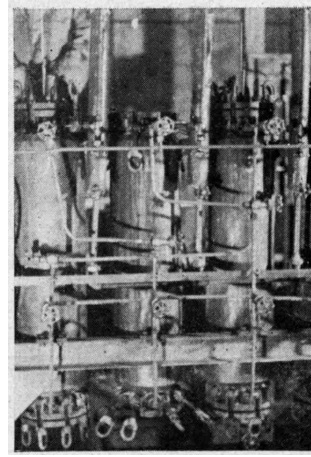


Fig . 2 . Diffusion Batteries for Pentosan Hydrolysis

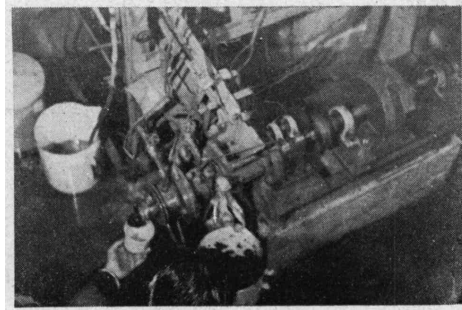


Fig . 3 . Impregnator for Hydrolyzing Wood .

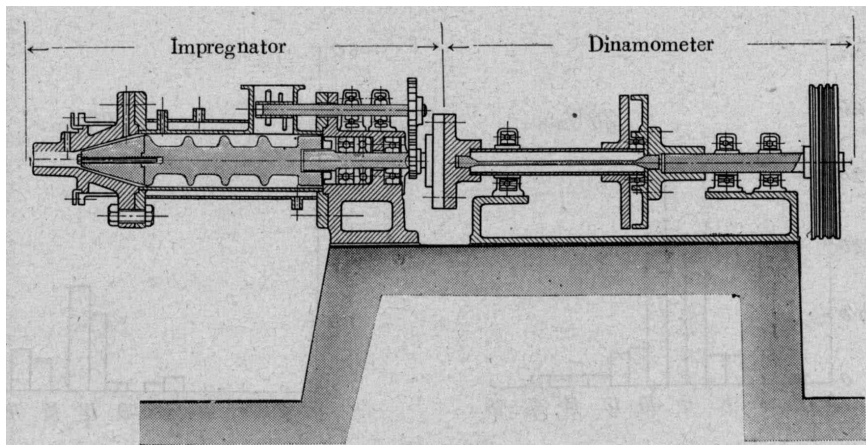


Fig . 3 Impregnator for Hydrolyzing Wood .

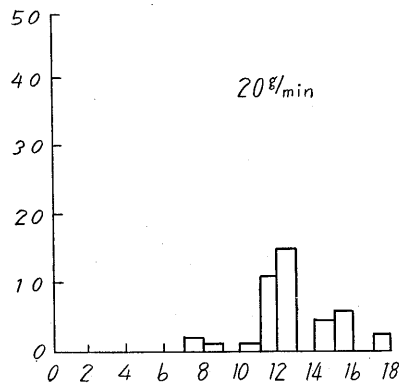
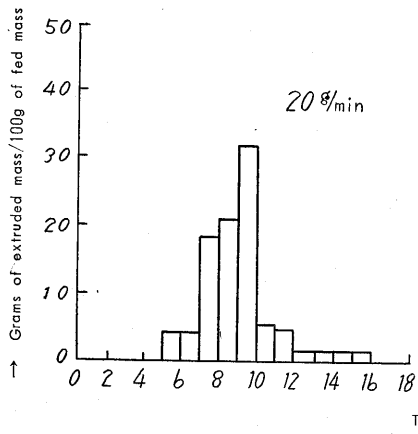
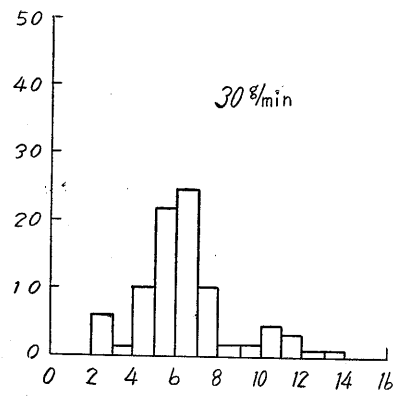
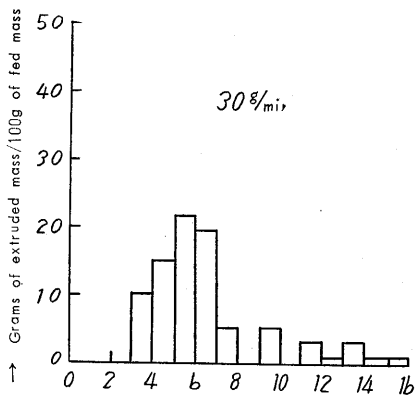
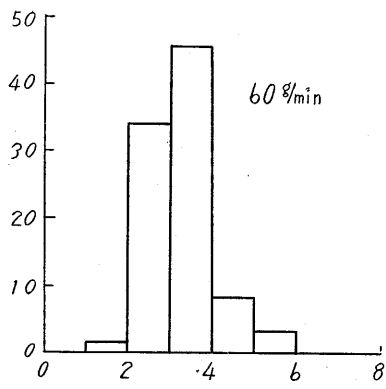
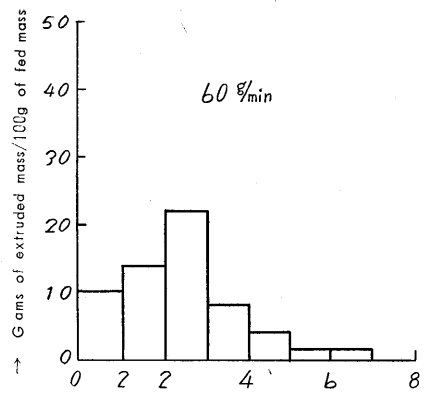


Fig. 4 .Distribution of Impregnation Time for Different Feed Rates .

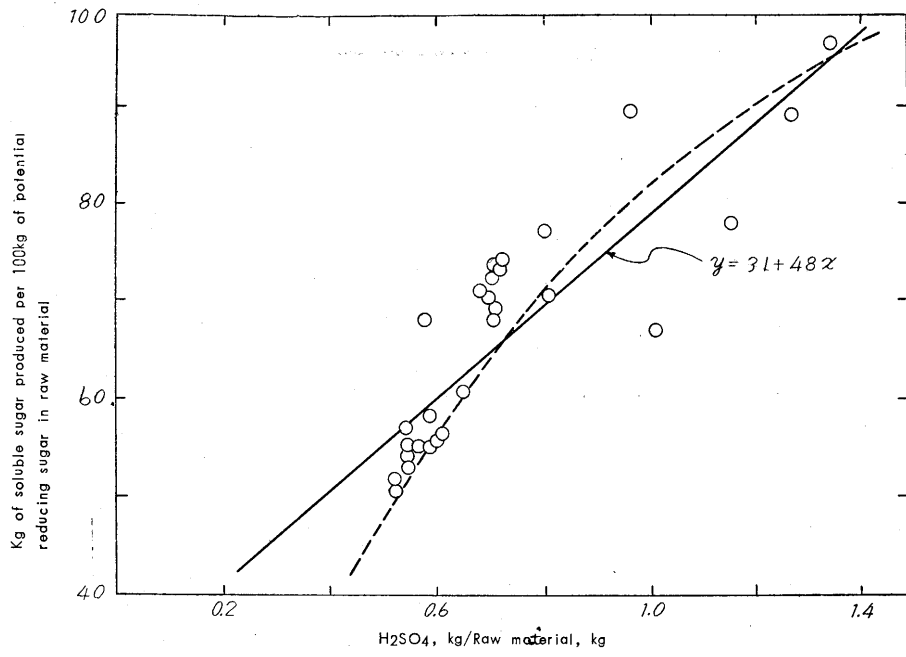


Fig. 5 .Effect of Acid-lignocellulose Ratio on Yield of Soluble Sugar from Prehydrolyzed Wood .

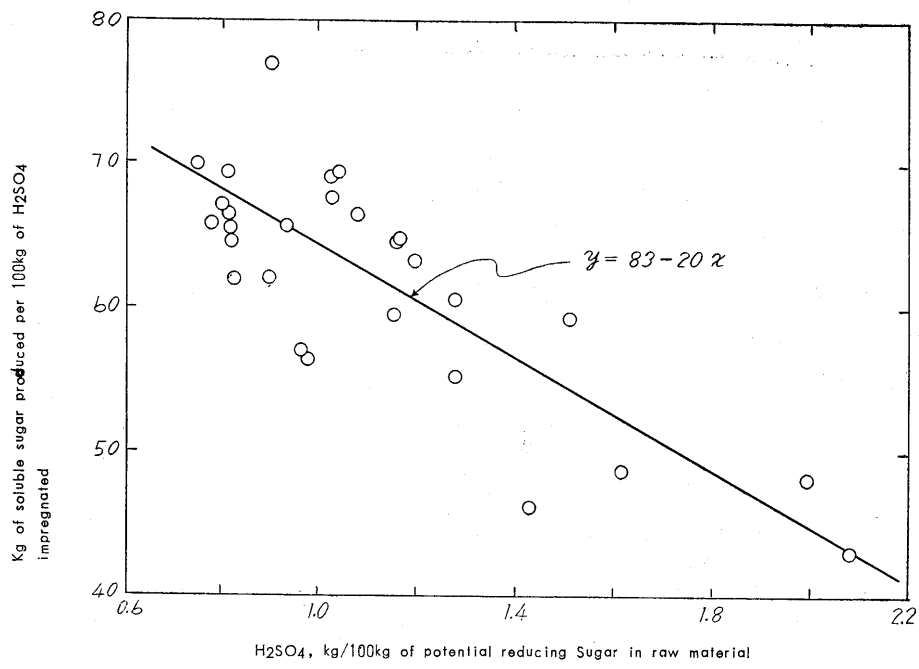


Fig. 6 .Effect of Acid-petential Reducing Sugar Ratios on Yield of Soluble Sugar

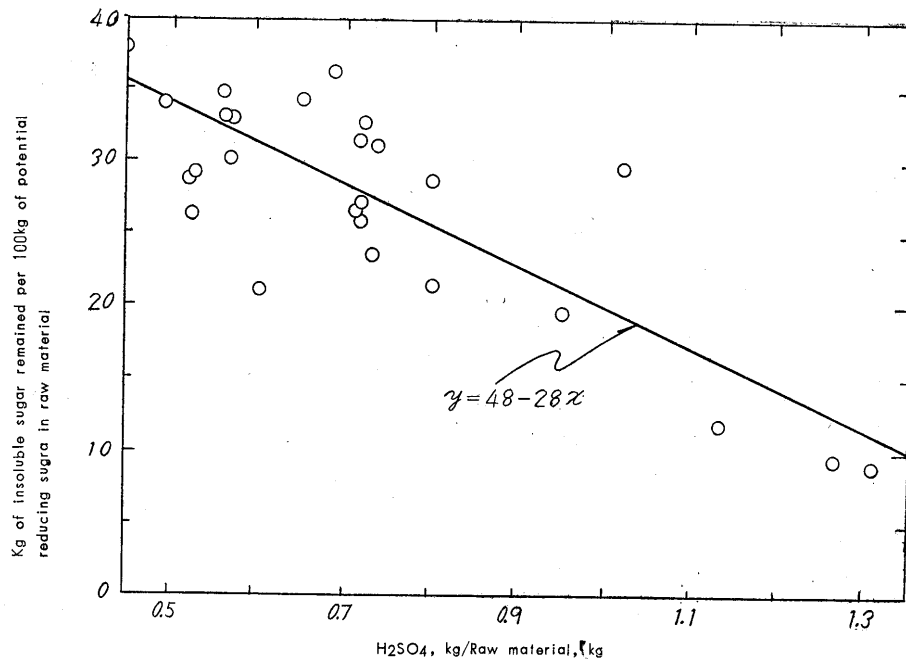


Fig. 7 .Effect of Acid-Inocellulose Ratios on Rresidual Insoluble Sugar in Acid-impregnated Wood .

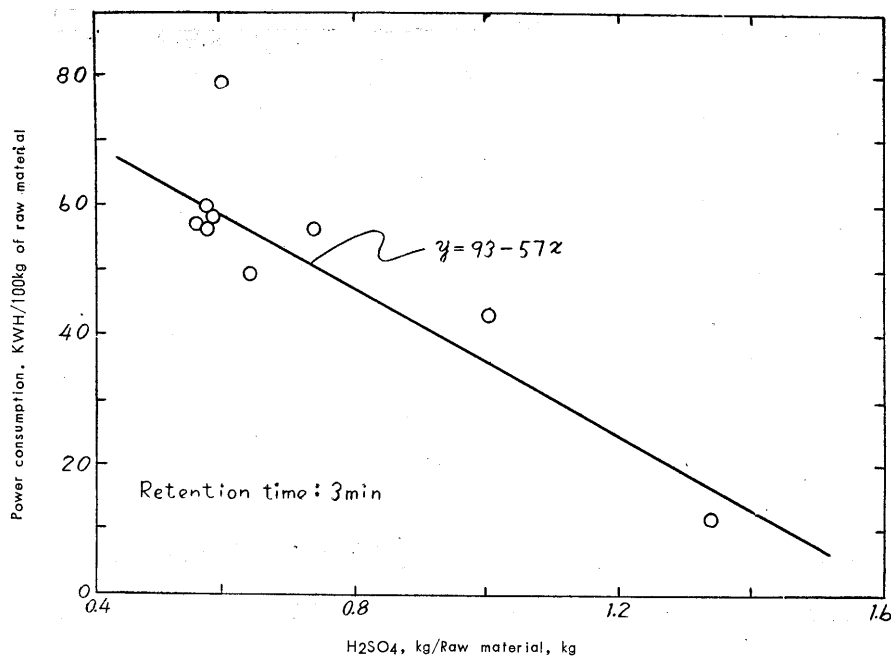


Fig. 8 .Effect of Acid-lignoellulose Ratios on Power Consumption in Main-hydrolysis .

Table 1 .Preparation of Raw Material

Group	Temp.	H ₂ SO ₄	Time	Predetermined ^{a)} percentage of pentosan hy- drolysis	Potential reducing sugar content	Purity ^{b)}
	°C	concn. %	min.			
A	140	1	113	98	62.9±1.1	8.5±1.2
		2	50			
		4	23			
	150	0.5	105			
		1	48			
	160	0.25	100			
		0.5	45			
1	21					
B	140	1	85	95	62.9±1.1	8.5±1.2
		2	38			
		4	17			
	150	0.5	80			
		1	36			
	160	0.25	16			
		0.5	70			
1	34					
C	140	0.5	127	90	67.9±2.0	11.4±1.7
		1	58			
		2	26			
	150	0.25	120			
		0.5	54			
	160	1	25			
		0.125	114			
0.25	51					
0.5	23					

- a) Calculated from the reaction rate constants of hydrolysis of hardwood pentosan , 4) grams of hydrolyzed pentosan per 100 g of pentosan in the starting material .
- b) (potential pentose content/potential sugar content) × 100

Table 2. Hydrolysis of Lignocellulose Residue Separated from Pentosan

Pent- osan hydro- lysis	Main-hydrolysis										Post-hydrolysis			Carbohydrate composition of hydrolyzate, %										
	H ₂ SO ₄ Dried residue kg	H ₂ SO ₄ concn. %	Temp. °C	Time min.	Power consumption KWH	Soluble sugar produced kg 100kg of raw material	Insoluble su- gar remained kg 100kg of raw material	A. V. D. P. of soluble sugar	H ₂ SO ₄ concn. %	Temp. °C	Time min.	Glucose	Mannose	Xylose	Gluco- hiose	Hydro- xymet- hyl-fur- fural	Uronic acid							
A	0.75	74	70	9	17	75	31	3.1	30	89	40	87	2.4	4.8	3.5	3.3	2.0							
	0.72	77	70	9	16	73	27	4.3	30	89	40													
	0.72	77	70	6	20	68	27	2.3	40	86	45													
	0.68	74	50	9	43	71	36	3.1	30	89	40													
	0.56	77	50	6	68	35	30	2.1	20	89	80													
	0.52	80	60	9	53	29	49	2.1	20	89	90													
	0.52	77	70	9	51	54	26	2.7	30	89	40													
	0.46	77	60	3	18	51	34	2.7	20	50-60	30													
	B	1.27	74	70	6	12	89	10	1.7	40	50-60							30	87	1.5	9.0	6.8	5.3	3.3
		0.95	80	50	6	14	89	19	2.8	40	50-60							30						
0.81		74	60	6	23	71	21	2.6	30	50-60	30													
0.80		74	50	9	21	77	29	2.7	30	89	40													
0.73		77	50	9	30	74	33	3.0	30	89	40													
0.61		80	50	6	51	55	21	3.1	30	89	40													
0.59		80	70	6	11	54	6	1.8	20	50-60	30													
0.53		80	70	3	27	51	29	2.6	20	89	90													
0.52		74	70	3	18	57	46	2.8	20	50-60	30													
C		1.32	74	60	3	4	96	9	2.1	40	50-60	30	77	2.3	13	8.2	5.6	1.3						
	1.14	74	60	6	16	80	12	2.5	30	50-60	30													
	1.02	74	50	3	14	68	30	2.9	40	50-60	30													
	0.74	80	60	9	30	74	23	3.6	30	89	45													
	0.72	77	50	3	18	70	32	3.3	30	89	40													
	0.71	80	60	9	35	70	26	2.9	40	89	35													
	0.65	80	70	3	16	61	34	3.4	30	89	40													
	0.57	77	60	6	20	53	30	3.0	30	89	40													
	0.56	80	50	3	18	53	33	2.6	20	50-60	30													