

濃硫酸木材加水分解に関する研究 (第15報)

研究経過の総括および最近の研究結果について

木材糖化研究室^{注)}

Wood Hydrolysis with Strong Sulfuric Acid .
Summary on Past and Recent Research Development .

Wood-Saccharification Research Section

目 次

1. ま え が き	2
2. 緒 言	2
3. 前加水分解の基礎的研究	2
4. ペントース抽出並びにペントースより フルフラール製造の小パイロットプラント試験	3
5. 水蒸気蒸煮法による前加水分解の基礎的研究	4
6. 水蒸気蒸煮法による前加水分解の中規模試験	5
7. 主加水分解の基礎的研究	7
8. 主加水分解の小パイロットプラント試験	11
9. 主加水分解の中規模試験	12
10. 脱酸および酸回収の基礎的研究	13
11. 電解透析回収法の基礎試験	13
12. 拡散透析回収法の基礎試験	15
13. 拡散透析回収法による中規模試験	16
14. 精製および結晶の基礎試験	17
15. 精製および結晶の中規模試験	20
16. 要 約	22
17. 謝 辞	22
18. 引 用 文 献	23
19. Resume	24

1. ま え が き

我々の研究の一部は、これまで既に濃硫酸法木材加水分解に関する研究として、発表して来たが、たまたま 1960 年 10 月東京において FAO (Food and Agricultural Organization of United Nations) 木材加水分解作業部門会議が開かれ、この際濃硫酸法の一つとして現在迄の我々の研究経過を概括的に取纏め公表する機を得るに至った。

本報告はこの発表内容を更に一部補足して報告するものである。

尚、本会議において、濃硫酸法のうち北海道法を、日本木材化学法 (Gypsum Process) に対し、Acid Dialysis Process と呼ぶことに決定されたことを附言する。

2. 結 論

私共の研究グループが過去 10 年に亘って研究してきた木材加水分解法について、1956年北海道法と命名した。

この北海道法の特徴は次の四点に要約される。

- 1) 希硫酸または水蒸気蒸煮によって発生する酢酸により前加水分解して、フルフラールまたはキシロースを製造する。
- 2) 濃硫酸により極めて短時間に加水分解して、重合度を規正した糖化液を生成する。
- 3) 糖化液中の硫酸はイオン交換樹脂膜により脱酸回収し、濃縮して再使用する。
- 4) 脱酸した糖液中のグルコースと食塩との複塩結晶を生成せしめ、これより脱塩して短時間に結晶ブドウ糖を製造する。

以上の方法に基き、1957年より木材チップ1日2.5トン処理の前加水分解パイロット試験を開始し、更には1958年より1日1トン処理の主加水分解から脱酸、結晶に至るパイロット試験を開始し、現在に至っている。

以下私共の研究グループの試験結果について、この四点の特徴を中心として記述する。

3. 前加水分解の基礎的研究

北海道庁が木材加水分解の研究に意を注いだのは、北海道には 1億トン以上におよぶ広葉樹があり、その過半数は二次林であって利用価値の少ない低価値材である。これらを処理しなければ造林も出来ず、そのため土地利用を著しく低下させているので、この広葉樹の資源開発が主要な目的であった。

従って、木材加水分解の原料は当然これらの低質広葉樹であって、成分としては、針葉樹に比し、遙に多い含有量をもつヘミセルロースの利用が主要な研究の一つとなった。

先ず広葉樹材であるブナ材 (Fagus Crenata Blume) 木粉中、ペントーザンの希硫酸触媒下における加水分解速度の動力学的研究¹⁾が進められた。

即ち、硫酸濃度 1~16%、温度 74~147 で測定した結果、加水分解速度は一次反応式に従うが、全体の約70%は比較的反應速度が大きく、残りの部分は小さい。この両反應速度

恒数を K_A (易加水分解)、 K_B (難加水分解) とすればその値は次式で示される。

$$K_A = 2.56 \times 10^{15} C^{1.15} \exp [- 30.900 / (RT)]$$

$$K_B = 5.57 \times 10^{14} C^{1.15} \exp [- 30.900 / (RT)]$$

K_A, K_B 一次反応速度恒数

C 硫酸濃度 (%)

R 気体恒数

T 絶対温度 (°K)

又、広葉樹シラカバ材 (*Betula japonica* Sieb. var *Tauchii* Winkl)、チップのペントーザンの加水分解速度について、硫酸濃度0.5~2.0%、温度 - 110~150 で測定した結果、ブナ材の場合と同様に易分解部分と難分解部分とに分けられ夫々の反応速度恒数 K_A 、 K_B は次式で示される²⁾。

$$K_A = 6.08 \times 10^{10} C^{0.86} \exp [- 23.200 / (RT)]$$

$$K_B = 2.79 \times 10^{10} C^{1.45} \exp [- 23.200 / (RT)] .$$

原料の形状が大きくチップ状になれば、 K_A の速度恒数に達するまでに、チップに対する薬液の浸透、拡散のための時間が若干必要である。又、易分解部分はブナ材に比し多く約80%であった。

又、酢酸触媒下では、ブナ材の加水分解速度恒数 K_A 、 K_B は次の様に測定された³⁾。

$$K_A = 9.63 \times 10^{10} C^{0.335} \exp [- 24.865 / (RT)]$$

$$K_B = 1.95 \times 10^{10} C^{0.335} \exp [- 24.865 / (RT)]$$

この場合の酢酸濃度は1~12%、温度は150~190 である。

4. ペントース抽出並びにペントースよりフルフラール 製造の小パイロットプラント試験

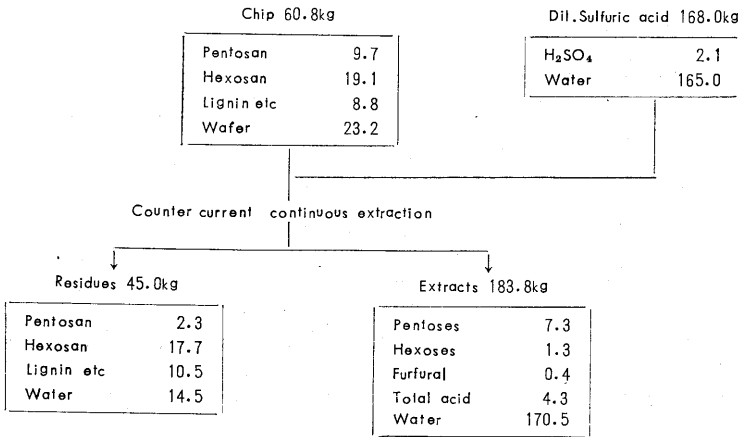
ペントース抽出の小パイロットプラント試験として、向流抽出法によるシラカバ材の抽出を行った。内容積60 lのスクリュウ型抽出器を用い、硫酸濃度1.3%、液比1:5、温度140~145 抽出時間30~40分により65%以上の抽出率を得た。物質収支はTable 1の通りである。

この条件でフルフラール分解生成率は約 7 %であり抽出残渣中のヘキソーザン量は対絶乾チップ90~95%であった。ペントース溶液よりフルフラール製造に就ては既報⁴⁾⁵⁾によれば200 前後の比較的高温に急速加熱することにより、フルフラール重合物の生成を可及的に少なくすることが知られている。

小パイロットプラント試験としては内径 35 mm、長さ 1.000 mm、内容積 1 l の反応管を設け、ジェット式混合によりペントース溶液に高圧蒸気を直接混合することにより瞬間的に高温加熱する方法⁶⁾を取った。反応完結後は直ちに大気圧下に噴出し、100 まで温度を急冷させた。

この結果よりフルフラール生成の最適条件は反応温度 185~190 、反応時間 15~20 min

Table 1 . Balance of material on extraction of pentose



の範囲にあり、収率は理論量の約60%であった。この際副反応により樹脂状重合物が反応管およびバルブ中に堆積した。特にペントース濃度が高くなるにつれ、その傾向が著しかった。この樹脂状物質の組成は示性式 $(C_{10}H_{10}O_4)_n$ であり、抽出液中のヘスキソーから生成したレブリン酸とフルフラールの縮合物質と推定される。

この方法はペントース溶液からのフルフラール製造方法として、ペントース抽出およびフルフラール蒸溜装置の適当な組合せにより工業化が可能と思われる。

5 . 水蒸気蒸煮法による前加水分解の基礎試験

水蒸気蒸煮による前加水分解条件について、シラカバを原料として、単独水蒸気および酢酸、又は亜硫酸含有蒸気および、塩化カルシウム、又は硫酸を添加しての水蒸気蒸煮等各種条件における基礎試験⁷⁾を行った。

a) 高圧水蒸気による蒸煮

単独水蒸気による蒸煮結果はTable 2,3表のとおりである。フルフラールの収率は140~200

Table 2 . Fresh steam cooking

Cooking		Furfural		Organic Acid		Residue	Analysis of Residue based on residue			
Temp °C	Time hrs. min.	Concn. of Distil. Ave. g/100cc	Yield %	Concn. of Distil. Ave. g/100cc	Yield %	Yield %	Alc-Benz. Ext. %	Lignin %	Pentosan %	Cellulose %
		200	0.45	4.96	6.13	3.81	5.26	76.4	18.2	—
195	1.05	4.96	6.16	3.65	4.78	75.9	16.5	—	3.6	56.1
190	1.30	5.36	6.29	3.51	4.58	75.2	14.2	26.3	5.6	53.8
185	2.10	5.29	6.61	2.81	4.93	76.0	—	—	—	—
180	3.00	5.41	6.04	3.59	4.58	77.5	9.4	30.2	5.1	52.1
175	4.15	5.90	6.39	3.38	4.29	76.9	14.0	30.0	4.9	54.3
170	6.00	5.06	5.49	2.73	3.67	77.2	—	—	—	—
160	8.00	5.04	6.08	1.73	2.40	80.1	11.9	29.5	7.0	56.4
150	16.00	4.77	5.67	1.65	2.43	78.2	10.3	29.5	8.2	58.8
140	32.00	4.14	4.59	0.86	1.35	78.2	10.3	24.2	8.5	60.7

において、蒸煮時間を適切に選択すれば略々一定値を期待することが可能である。又、蒸溜速度はフルフラール、有機酸の収率に及ぼす影響が大であり、次第に上昇するが、或速

Table 3. Effects of distillation ratio to yields and concentrations of furfural and organic acid cooked with fresh steam at 185 , 2 hrs .

Distillation ratio	0.61	1.08	1.24	1.98
Concentration of furfural	7.85%	6.31%	5.27%	4.42%
Concentration of organic acid	1.74%	2.72%	3.11%	2.81%
Yield of furfural	5.2 %	7.0 %	7.3 %	8.8 %
Yield of organic acid	1.9 %	3.5 %	4.1 %	5.9 %

度以上になると略々一定値に達する。又、残渣の収率も蒸溜速度を大とすれば若干向上する。従って、経済的な蒸溜速度はフルフラールおよび蒸気の価格の相関により決定さるべきであるが、残渣収率よりのみ見もと低温の方が有利と考えられる。

b) 含酢酸水蒸気による蒸煮

木材を高圧水蒸気により蒸煮した場合 2~3 %の酢酸を生成することからその一部回収利用による酢酸の触媒効果について検討した。その結果フルフラール収率は 1~3 %酢酸の添加によって若干向上するが、セルロースの分解が極度に促進され、残渣収率も相当量低下するので前加水分解法としては利点が少い。

c) 塩化カルシウム添加水蒸気蒸煮

経済的に可能な量の塩化カルシウム（対絶乾チップ 0.8%）の添加によりフルフラールの収率は顕著に向上したが、セルロースおよび残渣収率共に酢酸触媒同様低下し望ましくない。

d) 硫酸添加水蒸気蒸煮

原料チップに対し 0.5~1 %の極めて少量の硫酸添加でもフルフラールの収率は塩化カルシウム同様極めて高収率であったが、セルロースの分解は最も激しかったので残渣を利用する場合は不適當と思われる。

e) 含亜硫酸水蒸気による蒸煮

3%亜硫酸を含む水蒸気蒸煮によるフルフラール生成速度は数倍加速されたが、残渣の一部が炭化現象を起こし、前加水分解法としては適用困難である。

6 . 水蒸気蒸煮による前加水分解の中規模試験

水蒸気蒸煮による前加水分解の基礎的試験結果に基づいて、木材1日 1.8~4.2 ton処理の中規模試験装置を設置し、連続試験を行った。

蒸煮罐は若干円錐型の堅型であり、直径は上部 600mm、下部 720mmで高さは約 3m のものである。チップは罐の上部より送り込み、反応を終って罐の底部より排出される。水蒸気は反対に罐の底部より入り、上部よりフルフテールを含む蒸気として凝縮器に導かれる。材質はカーボン含量0.08%以下の18 - 8ステンレス（日本工業規格 sus 27）で数千時間の運転の

結果、腐蝕による障害は認められなかった。これにより得られた希薄フルフラール液の蒸溜については、独特な方法により、これに見合う装置を組立て、試験を行った。得られた粗製フルフラールの純度は95%以上であった。

前如水分解は主として175 °、180 °、185 °、2時間および190 °、1時間、溜出比0.5~2.0の種々の条件について試験した。この場合溜出比（溜出液量/チップ重量）と溜出液の濃度は、フルフラール蒸溜の使用蒸気量に影響されるが、この試験では溜出比とフルフラールの収率の関係を求めた。更に、残渣およびセルロースの歩止りとペントーザンの残存率とに対する溜出比の影響についても検討したが、基礎試験と同様、これらに対して溜出比の影響は殆んど認めることは出来なかった。理論的には溜出比によって生成する有機酸濃度が変化する

Table 4. Comparison of steam cooking (Pre - hydrolysis) between fundamental and pilot plant tests

	Cooking conditions			Condensates				Residues		
	Pressure kg/cm ²	Time min.	Temp. °C	Furfural Conc. %	Furfural Yield %	Org. acid Conc. %	Org. acid Yield %	Residues Recovery %	Pentosan Removal %	Cellulose Recovery %
Pilot plant test	10.5	120	185	6.55	6.5	2.6	3.3	77.0	90.4	72.1
Fundamental test	—	130	185	5.05	6.3	2.7	3.9	76.0	86.0	72.0

Table 5. Pre - hydrolysis by continuous steam cooking of several woods .

Wood species		1	2	3	4	5	6	7	8
Pentosan content of chip	%	22.9	20.9	22.9	21.0	20.7	19.4	17.2	18.2
Furfural yield based on chip	%	7.8	6.4	6.3	5.4	5.2	5.2	4.2	3.5
Lignocellulose yield	%	77.4	81.5	78.6	76.5	77.2	79.5	73.3	70.2
Analysis of lignocellulose									
Hot water ext.	%	—	10.2	11.3	10.9	—	10.0	9.8	10.9
Alc-Benz. ext.	%	18.6	19.7	19.8	22.4	22.5	16.4	13.4	23.6
Pentosan	%	2.5	2.7	2.9	2.9	3.1	2.8	1.7	2.6
Total reducing sugar (as glucose)	%	54.5	59.7	58.2	58.3	66.7	63.5	58.6	59.2
Lignin	%	24.6	27.6	26.2	27.4	38.6	25.5	33.6	27.6

- Note : 1. Wood species : (1) White birch , (2) Alder , (3) Oak , (4) Yachidamo : *Fraxinus excelsissima* Koidz . , (5) Shinanoki : *Tilia Japonica* Simk . , (6) Itayakaede : *Acer pictum* Thumb . , (7) Katsura : *Cercidiphyllum japonicum* Sieb . et Zucc . , (8) Elme .
- All tests were done on same cooking conditions , 185 ° , 120 min . by a continuous digester in our pilot plant .
 - These cooking conditions were choosed for white birch , so these conditions may be not suitable for other species . Then furfural yields were low in other species .
 - Quantitative analyses of lignin were done by ordinary way with 72% sulfuric acid .
 - Accurate comparison between wood specieses should be done on a scale of fundamental studies . But wood specieses is not so large problem on wood saccharification as on pulp , we think . of course by - products such as furfural or xylose are depends on the content of pentosan .

ので、当然これらにも影響をおよぼすと考えられたが、この試験結果からみて工業化の範囲内では無視し得るものと思われる。

この点については伊藤等³⁾の酢酸による加水分解速度の研究によっても、ペントザン加水分解反応速度におよぼす酢酸の濃度効果は極めて小さいと述べていることと一致する。

溜出比は溜出液のフルフラール濃度と収率に著しい影響を与えたが、この試験結果より工業化の際の溜出比は1.0~1.2附近が適当であると認めた。

本試験結果と基礎試験結果とは、大体よく一致した値を示したが、中規模試験では基礎試験よりも同一反応条件下では若干反応が進行し、フルフラール収率、ペントザン除去率は向上したが、セルローズ歩止りは逆に低下の傾向を示した。(Table 4)

又、樹種によるフルフラール生成量の差異について185、2時間の反応条件で試験した結果、フルフラール生成量からのみでは、シラカバ、ハン、ナラ、タモ、シナ、イタヤ、カツラ、ニレの順に低下することを認めた。この順位は大体、これら広葉樹のペントザン含有量に従うが、フルフラール生成量の低下率は、ペントザン含有率を遙に上廻っている。この理由については再検討を要する。(Table 5)

この試験装置の運転は今日まで数千時間におよんでいるが、以上試験結果より、装置容量も考慮して、工業化の際の適当な運転条件が決定された。

7. 主加水分解工程の基礎的研究

希硫酸、高温による加水分解の動力学的研究⁹⁾はすでに行なわれていたが、結晶ブドウ糖製造を目的にした場合、濃硫酸による比較的低温における加水分解の動力学的研究の必要を認め、1949年よりその基礎的研究を開始した。これについては1952年詳細な報告¹⁰⁾がなされた。

その結果、糖類の硫酸中における分解はすべて一次反応であることを認め、分解速度恒数は次の如く求められた。但し、Cは硫酸濃度を表す。

$$\text{グルコース} \quad k_2 = 6.50 \times 10^{13} C^{1.19} \exp(-32.000/RT)$$

$$\text{temp.} : 100 \sim 150 \quad C : 1 \sim 32\%$$

$$\text{キシロース} \quad k_2 = 1.27 \times 10^{13} C^{1.07} \exp(-29.600/RT)$$

$$\text{temp.} : 100 \sim 150 \quad C : 0.5 \sim 16\%$$

$$\text{マンノース} \quad k_2 = 5.63 \times 10^{19} C^{1.29} \exp(-42.700/RT)$$

$$\text{temp.} : 100 \sim 135 \quad C : 2 \sim 16\%$$

$$\text{ガラクトース} \quad k_2 = 2.85 \times 10^{16} C^{1.49} \exp(-37.400/RT)$$

$$\text{temp.} : 100 \sim 135 \quad C : 2 \sim 32\%$$

$$\text{フラクトース} \quad k_2 = 2.48 \times 10^{14} C^{1.13} \exp(-29.800/RT)$$

$$\text{temp.} : 100 \sim 150 \quad C : 0.125 \sim 16\%$$

更にセルロースの51~75%硫酸濃度における加水分解速度恒数は次の如く求められた。

$$k_1 = 2.60 \times 10^{15} C^{0.653} \exp(-29.800/RT)$$

temp. : 15~50 C : 51~75%

この結果より、セルロースは濃厚な硫酸では極めて早く加水分解されることが明らかとなった。

濃硫酸による糖化を経済的に有利に行うには、濃硫酸の使用量を減じて、十分な糖化を行うことが重要であるが、硫酸使用量を減ずればその反応速度は低下する。純粋なセルロース（濾紙）を使用して行った試験¹¹⁾では、硫酸濃度 80%、反応温度 30 °C では混合比（硫酸/セルロース）100では1min.程度、1.6では30min.程度で殆んど100%近くの糖化率が得られるが、混合比が更に低い1.0となるとその反応時間は2.700min.となり、その糖化率も80%に止まる。又、これ以上反応時間を延長しても還元糖の収率は上昇しない。

ただし、この試験は硝子チューブと硝子棒で行ったものであり、混合比はセルロースに対する硫酸をもって表わしたものであり、鋸屑など乾物量を基準として表わした混合比とは相異なるが、後記¹²⁾¹³⁾の様に機械的な混合により木材を糖化した場合、反応速度が速やかになることが認められた。

更に、硫酸の混合装置を選択し、硫酸の使用量を減じ、糖化率を向上させることを目的として、装置試験を行った。選択された装置の型式は、内面ロール型¹²⁾とエキスペラー型¹³⁾であった。

内面ロール型は、外輪の直径 600 mm、内面ロールの直径 100 mmのもので、鋸屑を原料とする試験の結果を第 1 図に示す。

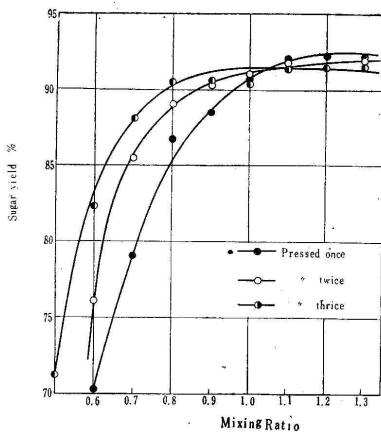


Fig. 1. Main hydrolysis with internal roller type impregnator (Effect of number of rollers)

この型の浸透機を使用すれば、混合比を 0.8 程度迄下げることが可能であると推定された。接触圧力 (p) と糖化比 (y) の関係は $y = kp^n$ で表わされた。尚、Fig.1 中浸透回数 3回の場合混合比 .9~1.3で糖の収率に多少の変動があるが、過分解の影響と思われた。

次に杉の鋸屑を原料とし、直径 40 mm、長さ 78 mm、および直径 90 mm、長さ 158 mm、の二種のエキスペラー型の装置を用い主加水分解の試験を行った¹³⁾。

硫酸と木材乾物量の混合比0.5~1.5の範囲では糖収率には、混合比が支配的に働き、その他反応に関与すると考えられた因子の影響は認め

られなかった。従って、還元糖収率は混合比の函数として次式で与えられた。

$$y = Y [1 - e^{-(a + bR + cR^2)}]$$

Rは混合比、Y は最大還元糖理論収量であり、a、b 及び cは試料樹種及び粒度によって決

定される恒数である。杉の鋸屑の場合には、夫々 0.043、0.651及び1.089であった。結果は Fig.2に示す通りである。

熟成時間については、40 で15、30、60、120、150min.について試験したが、糖収率に対する影響は認められなかった。

主加水分解後のリグニン濾過についての濾過試験を各条件について行い、濾過速度を求め、これより比抵抗を算出して、化学工学的に検討した。この結果濾過速度は、主加水分解の際の混合比により支配されることが認められた¹⁴⁾。

又、濾過速度を増加させるため、濾過助剤を添加した場合には、速度は約 3倍程度増加することが期待できた。

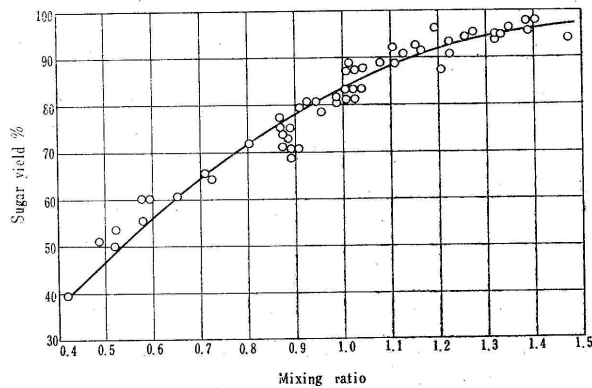


Fig. 2. Main hydrolysis by expeller type impregnator

その後、中規模試験装置により主加水分解を行い製造されたスラリー（後加水分解前）について、リグニンの濾過試験を行った。この試験に供した糖液の組成は、リグニン15.1%、還元糖15.3%（重合度4.04）硫酸濃度31.2%である。濾液量と濾過時間の関係は第 6 表および Fig.3 の通りである。

Table 6. Filtration of main hydrolyzed residue by constant pressure

Pressure kg/cm ²	Time min.	filtrate volume cc	Cake weight g	Cake thickness mm	Cake moisture %
2	15	30	50	3	76.4
2	30	55	92	6	67.5
2	60	85	123	9	68.5
2	70	100	148	11	66.9
2	120	172	172	13	65.7
4	15	42	88	6	63.5
4	30	72	109	8	68.5
4	60	110	151	11	63.7
4	90	122	195	13	66.5
4	120	157	200	15	64.7
6	15	55	89	7	65.5
6	30	86	103	9	61.5
6	60	116	154	13	65.5
6	90	150	189	15	63.5
6	120	176	216	17	64.5

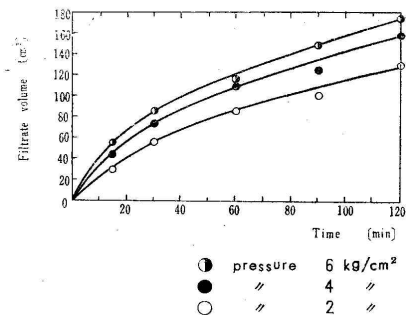


Fig. 3. Filtration of main hydrolyzed residue (Relation between filtrate volume and time of filtration)

この結果により比抵抗は次の如く算出された。

濾過圧力 P [kg/cm²] 2 4 6
 比抵抗 [cm/gm] 8.4 × 10¹¹ 12.0 × 10¹¹ 22.9 × 10¹¹

Grace¹⁵⁾ による加圧濾過が適当とされる場合の比抵抗の下限値、3.35 × 10¹⁰ [cm/gm] を基礎として考えると、この試験により示される比抵抗ならば、当然加圧濾過を採用すべきである。

又、圧力と比抵抗の関係の試験結果より、濾過圧力の上昇に伴って、比抵抗も上昇し、 $\tau = P^n$ の関係が認められ、 $\tau = 1.33 \times 10^9 P^{0.84}$ (P : [gm/cm²]) と算出され、これを Ruth の濾過速度恒数 K を表す式に代入すると、

$$K = \frac{2A^2 \cdot P^{0.16} g c}{\mu}$$

即ち、加圧の効果は、濾過速度に対して0.16乗しか影響せず、したがってリグニンの濾過に対しては、高圧で濾過することはあまり有利でない。

更に、ケーキの脱水率と圧力については、ケーキ含液分を M % とすると、 $M = 74P^{-0.08}$ となり、圧力を高めても脱水の効果はそれ程期待できない。

以上の結果より、濾過圧力は 4kg/cm² が適当であると認めた。

次に後加水分解について基礎試験を行った結果、後加水分解は殆んど定量的に進行し平均重合度の減少速度は一次反応であることは既知の通りであるが、一次反応の速度恒数 k_1 は

$$k_1 = 1.38 \times 10^{14} C^{1.23} \exp(-28,600/RT)$$

で表された¹⁷⁾。

工業的には、100 前後で加水分解を行うのが都合よいと考えられるが、Fig.4に示す如く100 の場合、硫酸濃度10%では 100min. , 8%では130min. , 5%では220min. である。

最近、新しい糖化法を考案した。それは前加水分解を行った原料を希硫酸中に浸漬させた後ある程度脱液し、これを 40~60 の脱湿した空気で乾燥し、硫酸を濃縮すると同時に、主加水分解反応を完結しようという方法で、小規模の試験装置により、基礎試験¹⁸⁾を行った。

この主要な結果はTable 7およびFig.5に示す。この結果は、還元糖の収率をyとし、混合比をRとすると、 $y = 96R - 8$ なる実験式であらわされ、エキストルーダー型の糖化機による加水分解結果と比較すると、混合比 1.0 程度であれば同程度の収率である。

この方法によれば、前加水分解後の原料の乾燥を必要とせず、又、加水分解後のリグニンの濾過も比較的容易になるという利点があり、イオン交換膜による脱酸と組合せることにより、主加水分解後、希釈、リグニン分離の後、イオン交換膜で脱酸し、この脱酸液を、主加水分解前の希硫酸として使用することができるので、まことに興味もたれる方法である。

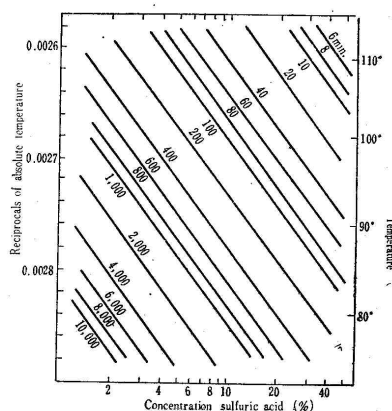


Fig. 4. Time of post hydrolysis of glucose polymer expressed as functions of temperature and sulfuric acid concentration

Table 7. Main hydrolysis of drying method

Mixing ratio	Temperature °C	Sugar Yield %
0.56	40	45.5
0.59	60	43.0
0.64	60	53.0
0.73	40	67.0
0.76	40	65.5
0.76	60	66.5
0.81	60	67.0
0.84	60	73.5
0.85	60	75.0
0.88	60	73.5
0.96	40	83.0
0.96	40	84.0
1.02	40	92.0

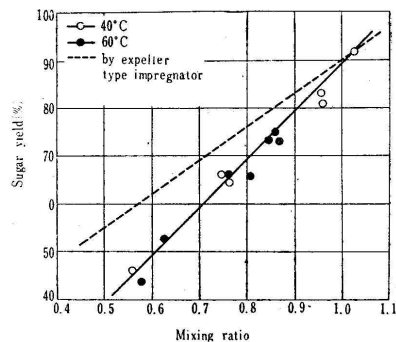


Fig. 5. Main hydrolysis of hard wood by drying method

8. 主加水分解工程の小パイロットプラント試験

主加水分解の試験としては、100kg/day の小パイロットプラントを用い、シラカバの希硫酸による前加水分解したものを原料として、主加水分解の試験を行った¹⁹⁾。糖化機にはエキストラージャー型を採用した。

本試験では反応温度、反応時間および反応時の硫酸濃度などを変えた試験を行ったが、還元糖の収率は殆んど使用する硫酸量のみ支配され、他の諸条件の影響は見られなかった。

最大還元糖に対する還元糖の収率を y 、硫酸の混合比を R とすると、混合比 0.5 ~ 1.4 の間では、 $y = 31 + 48R$ なる実験式が得られた。

リグニンの濾過については、一面の濾過面積 0.03m^2 であるフィルタープレスを使用して濾過試験を行った。使用濾布については、先にその耐酸性、濾過性について予備試験が行なわれたが¹⁴⁾、今回の試験でもピニリデン系のものが最も優れていることが認められた。

原料としては、鋸屑を直接加水分解し希釈したものをを用いたが、充分濾過可能であることが認められ、この試験によりパイプラインおよび加圧ポンプの型式等についての諸元が得られた。

後加水分解については、約 50 l の攪拌機、ジャケット付の分解槽により回分式により先に行なわれた試験²¹⁾では、100 ，硫酸濃度 10% のとき反応時間は 1.5 ~ 2hrs . で充分であり後加水分解中における還元糖の損失は認められなかった。

又、後加水分解装置の構成材料については、高珪素鋳鉄、鉛、真鍮、銅および砲金等について耐蝕試験を行った結果、加水分解装置には高珪素鋳鉄が最適であるが、加工上および価格の点からみて鋳鉄に鉛ホモゲンを施したものであれば充分使用に耐えることを認めた。又パイプおよびパイプ接手部分は真鍮、鉛は用い得るが銅、砲金は使用出来ないことが判った。

9. 主加水分解工程の中規試験

主加水分解装置については基礎試験においてロール型、エキスペラー型により、又小パイロットプラント試験において、エキストルーダー型によって試験されたが、その何れの場合でも還元糖の収率は、使用硫酸量により、支配されることが明らかにされている。

従って、本中規模試験においては、少量の硫酸を、見掛け比重の小さい原料に、急速に且つ均一に混合することが、使用硫酸量を減少し、糖収率を上昇せしめる有力な手段であると考え、硫酸の混合方法に、機械的考慮を払うことにした。

この混合装置は、瞬間混合機と称するもので、その概略の形は Fig.6に示される。この

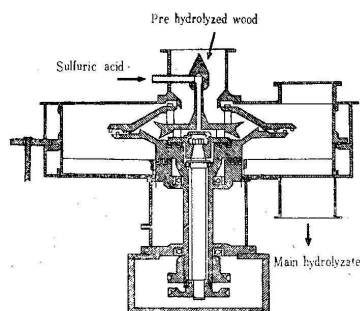


Fig. 6. Flash mixer .

混合機の混合機構は粉体を薄い膜状にして、硫酸の霧と衝突させ瞬間的に混合するものであり、これによって混合が均一に行なわれるばかりでなく、混合に要する時間は、取出す時間を含めて、僅か20sec.程度である。

試験は前加水分解によりペントーザンの大部分を除去したシラカバについて主加水分解の連続試験を行った。

硫酸と混合されたペースト状物は一定温度で2~3min. 保たれた後、希釈液により希釈される。

この工程において、原料中のセルロースの大部分は、希硫酸に可溶性のグルコースポリマーに加水分解される。

本試験による、混合比 0.64 より 1.61 における、糖化率を Table 8 に示す。

この結果、混合比 0.9以上では、殆んど90%以上の還元糖収率が得られることが、装置的に実証された。

さきに、装置の基礎試験において、希硫酸可溶性のグルコースポリマーの収率は、グルコース量として、 $y = 31 + 48R$ なる実験式であらわされることを述べたが、この場合は小型のエキストルーダーにより、酸の混合には特別の考慮は払われていなかったため、均一のペーストに混合されるには数分間費されていると考えられる。

本試験の瞬間混合機を使用した場合、主加水分解による還元糖の収率は $y = 31 + 48R$ で求められる値より約15%以上の収率の向上が認められた。この事実は前加水分解条件、及び方法の相異も一つの大きな因子となっていることは明かであるが、酸混合方法の進歩が大きな一因となっていると考えられる。

この瞬間混合機を使用した場合は、エキストルーダー型やロール型糖化機を混用する必要はなく、リボン式スクリュウコンベア型で充分である。

Table 8. Main hydrolysis
With flash mixer .

Mixing Ratio	Sugar Yield
0.64	62.3
0.76	83.0
0.85	84.6
0.95	95.1
1.00	96.3
1.15	96.7
1.24	102.1
1.56	96.4
1.61	96.1

又、後加水分解工程においては、糖の分解損失は認められなかったが、約 5%の残存重合糖が検出された。この原因は、本試験装置の温度不均一によるもので、装置の型式の改善により、充分減少せしめることが可能である。

10. 脱酸および酸回収の基礎的研究

濃硫酸法にとって、硫酸を糖液より分離することは最も厄介な問題であり、本法の経済的価値を左右する一つと考えられる。従って、長い期間に亘り、石膏法²²⁾、第二磷酸石灰法²³⁾ 硫酸法^{24)~26)} イオン交換膜法等が検討されてきた。

石膏法は最も一般的方法であるが、現在需給を遙に上廻る多量の石膏が価値低く副産することは経済的に不利である。

第二磷酸石灰法は、糖化液に磷鉱石を加えて加熱し、硫酸根と磷酸根との置換反応を行わせ、磷鉱石の第二磷酸石灰を可溶性塩として溶かし、副生した石膏を分離する。次に石灰乳を加えて磷酸根を肥効性ある第二磷酸石灰として、沈澱分離して糖液を得る方法である。

又、硫酸法は直接法²⁴⁾²⁵⁾ と間接法²⁶⁾ があり、直接法では、硫酸根の大部分を硫酸結晶として直接除去するのに、低温と遊離アンモニア濃度を高くすることで糖分解を避けつつ行う方法であり、間接法は別名石膏硫酸法とも云われ、初めに石膏を生成分離後、炭酸ガス、およびアンモニアガスと反応させて炭酸カルシウムと硫酸を得る方法である。

イオン交換膜による回収法については、初め電解透析法が試みられたが、更に拡散透析法について基礎研究を行った結果、後者は電力を必要とせず、糖損失も少いので有利であることを認めパイロットプラントテストを行った。

11. 電解透析回収法の基礎試験

イオン交換膜による回収は、直接回収された硫酸を濃縮して再使用できる利点があり、従来の回収法に比して頗る有利な方法である。

この方法は、近年盛んに研究されている、海水より濃厚食塩水を得る方法とは逆に、糖液中の硫酸を電解透析により回収、硫酸水を得るものである。

試験は1955年に開始されたが、この方法の原理は、陰、陽両イオン交換膜の交互の配列により隔てられた多室の電解槽を用い、膜を隔てて、水と含硫酸糖液とを交互に向流させ、直流電流を通じて H^+ 、 SO_4 を陽および陰イオン交換膜を通して電解透析的に水に移動せしめるものである。

この回収工程では、硫酸移動の電流効率、極間電圧、およびグルコースが電気滲透水に伴い損失する量等が工業化における経済的ファクターとなる。

本法で、回収効率を支配するのは、当然陰イオン交換膜であると考えられ、これを主とした研究を実施した。

これらの基礎試験結果は、既に桑田、田中により詳細報告²⁷⁾されたが、その要点は次の通

りである。

これで即ち、陰イオン交換膜の性能試験として、40 % H_2SO_4 100 部に対し、グルコース 20部の入った液が電解槽の一端より入り、他端より常に硫酸濃度 5%差の液が向流することの想定の下に、各濃度の試験を行った。

この試験においてFig.7の如き結果を得た。即ち、回収液の硫酸濃度が 15%になるまでは

電流密度を大にしても、その電流効率には大差がない。このため、設備としてむしろ電流密度を大にして、室数を減じた方が経済的である。しかし15%以上では、電流密度を大にすると電流効率を著しく減ずるので、電流密度を小にして室数を増し、電力の低減をはかった方が経済的であろうと推論された。

更に以上の陰イオン交換膜のみで行った試験結果に比し、陰、陽両イオン交換膜を同時に脱酸にたずさわせた際に、同一の結果が得られるか否かについて試験された。

有効膜面積 $92cm^2$ の陰、陽両イオン交換膜をそれぞれ5枚と4枚を用いた10室構成の電解槽を組立て、試薬のグルコースより調製された糖液と硫酸水とを硫酸10%濃度差で向流せしめた。

電流密度は $5A/dm^2$ である。

この結果より、回収液が 5%濃度差を示す点

の電流効率は、陰イオン交換膜のみで行った試験では、回収硫酸濃度が15%以上では上昇したのに対し、陰、陽両イオン交換膜を使用した場合は著しく低下した。

また一方、糖洩れは、後者の向流試験で約12%の多量におよんだ。

このように、電流効率の低下と糖洩れの増大は、陽イオン交換膜を併用した影響であって使用した陽イオン交換膜の性能が不適當であった為によるものであり、陽イオン交換膜の性能の改良により、電流効率の向上と糖洩れの減少が期待できることが予想された。

又、木材糖化液について試験した結果²⁸⁾、Table 9に示す様に糖液中の可溶性硫酸リグニンが効果的に作用し、電流効率を低下することなく、糖洩れを半減し約 6%になることが判った。

この種に糖化液を用いば、一応糖洩れが低下することが認められたが、工業化においては、いまだに糖洩れの量が多く不十分なものであり、改良の余地が残された。然し次の拡散透析による回収法が、より効果的であることが認められたので、その後膜の改良についての試験は中止した。

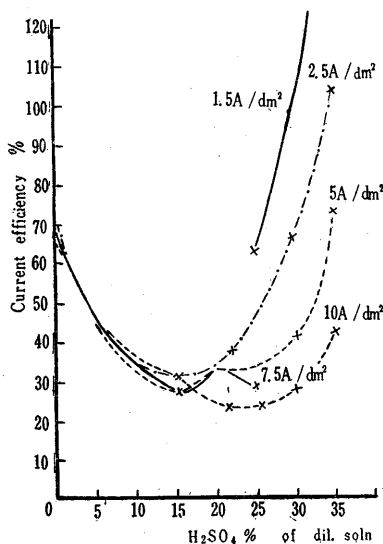


Fig. 7. Relation between current density and current efficiency at the difference of concentration is five percent

Table 9. Results of comparative tests using wood hydrolysis solution and H₂SO₄ plus glucose "mix" solution

Time	Electricity Passed (Fr)	Classification of electrolysis cell	Classification of cell	After electrolysis			Component transferred		(B) (A)	Current efficiency (%)	End-electrode Potential			
				Volume (cc)	H ₂ SO ₄ (gr/100cc)	Glucose (gr/100cc)	(A) H ₂ SO ₄ (gr)	(B) Glucose (gr)			X 100 (%)	Initial (volt)	Maximum (volt)	Final (volt)
1	0.457	Wood hydrolysis solution	+	64.5	21.662	0.086								
			C	71.5	33.866	14.572	7.111	0.249	3.5	31.8	5.28	5.45	5.00	
			-	62.6	12.535	0.307								
		Mix solution	+	64.8	22.015	0.094								
			C	66.2	35.871	14.972	7.968	0.497	6.23	35.6	5.12	5.27	4.91	
			-	62.7	12.995	0.437								
2	0.437	Wood hydrolysis solution	+	65.4	22.321	0.0795								
			C	67.8	35.137	14.186	7.641	0.279	3.65	35.5	5.27	5.42	5.02	
			-	62.3	13.411	0.365								
		Mix solution	-	64.6	22.628	0.13								
			C	73.5	22.294	14.600	8.196	0.460	5.62	38.3	5.17	5.25	4.90	
			-	63.0	12.868	0.449								
4	0.467	Wood hydrolysis solution	-	64.6	22.628	—								
			C	73.5	22.294	14.171	7.892	0.208	2.63	34.5	5.28	5.40	4.90	
			-	63.0	12.868	—								
		Mix solution	+	65.3	22.893	—								
			C	67.2	34.964	14.643	8.504	0.467	5.49	37.2	5.19	5.26	4.82	
			-	63.0	13.151	—								

Remarks : Wood hydrolysis solution is Post hydrolysis solution

12. 拡散透析回収法の基礎試験

この試験は、硫酸、グルコース、苛性カリの溶液を用いて、電解によらず、各溶質を膜を隔てた液の濃度差を利用してイオン交換膜を透過拡散させた研究に端を発した。即ち、各種の液濃度差で試験したものの一例を Table 10 に示した²⁹⁾。なお、この速度表示には八幡屋等の漏洩係数³⁰⁾を用いている。

この結果陰イオン交換膜は硫酸を、陽イオン交換膜は苛性カリを通し易く、又、グルコースは膜の有する細孔の大きさ即ち膜の比抵抗にのみ左右されることが判った。

Table 10. Diffusion leakage coefficients of H₂SO₄, KOH and Glucose

Solute	Combination of conc soln. vis. dil. soln.	K _s · 10 ⁵ (g/% · cm ² · hr)		K _r · 10 ⁴ (cc/% · cm ² · hr)	
		Amberplex C-1	Amberplex A-1	Amberplex C-1	Amberplex A-1
H ₂ SO ₄	10% : 5%	5.94	25.21	25.22	-2.8
KOH	10% : 5%	50.4	0.78	5.4	16.2
Glucose	30% : 5%	2.3	1.01	6.14	1.22

Remark : In the velocity indication, leakage coefficient by Yahataya (Yahataya and others : Report of Asahi Glass is Vol. ■
% : gr/100cc.

このことから比抵抗値の大きい陰イオン交換膜が、糖洩れ速度も小さいことが説明できた。このことは、適当な膜を選択すれば硫酸を拡散透析のみにより回収し、糖洩れを少なくし得る可能性を暗示し、本法発展の端緒となった。

即ち、従来の電解透析用の膜より数段含水率の高い膜（含水率67%、イオン交換容量1.53 meq/g）を作り拡散透析を行った。その結果、電解透析用の陰イオン交換膜の数倍の硫酸回収能力のあることを認めた。尚、従来用いられた電解透析用の陰イオン交換膜 Amberplex A-1 は含水率 25~35%、イオン交換容量 1.1meq/g である。

この拡散透析による回収を目的として、膜の合成法を研究し、共重合物中のスチレン基をアミノ化した均一膜が適することを知り、その製造条件についても種々の試験を行い適するイオン交換膜を選択した。

この結果、含水量はイオン交換容量の増加と共に増大し、また基本物質中のスチレン含量と、含水率および交換容量との間に密接な関係のあることが判った³¹⁾。

これらの膜を用い、硫酸にグルコースを溶かして調製した糖液により、性能の基礎試験を行った。この結果の一部について示すと Fig.8の通りである。即ちブドウ糖の拡散移行量と硫酸の拡散移行量との比（分離比）は、膜の含水率とイオン交換容量とに支配され、各組合せの試験結果は何れも、含水量では45%前後は急上昇を示し、またイオン交換容量では0.75以上で急上昇することが判った。したがって分離比の小なる部分の含水量およびイオン交換容量の膜が、本法に適することが判った。

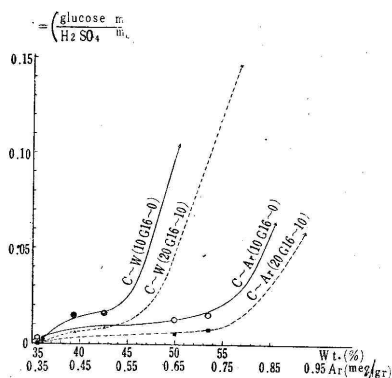


Fig. 8. Relation between water content (W) and ion-exchange capacity (Ar), ratio C (glucose transferred/H₂SO₄ transferred)

又、グルコースが重合している程、糖の移動量が少なくなることも確められた。かくして、実験室的に作った膜を用い、有効膜面積 92cm²、膜間距離 0.9cm のもの10室を

組立て、電解透析の場合と同様に向流試験を行った。

糖液は試薬のグルコースより調製し、向流液の硫酸濃度差を 10 % とした。

この試験の結果、脱酸した糖液硫酸濃度 14.4%、回収硫酸濃度34.37%で、糖洩れは全系列を通じて全糖量の1.82%であった。

この結果、この方法は充分工業化に使用可能であり、電解透析法に比し、膜面積は同じ程度必要とするが、電力が完全に節約できた。

13. 拡散透析法による中規模試験

中規模試験で用いた脱酸槽は有効膜面積 0.145 m² のもの 200 室からなり、膜間隔は 11 mm

であるが、各種の試験を可能にするため、50 室のもの 4 基とした。

中間試験装置を組立てるに当り、膜の強度を高める必要が生じ、耐酸性織物の上に前述の共重合物を被覆し、反応させた膜を使用した。

この膜は、強度的にみて相当強靱であり、液圧の変動にも充分耐えるもので、工業的にも使用できるものであった。

また、実際には配管および槽内で液が流動するため、圧力損失を生ずるが、計算した圧力損失値と、実測の結果と殆んど一致した。パイロットによる脱酸試験結果の一例をTable 11に示し

Table 11. Some result of acid-recovery pilot plant test
(case of 10% concentration difference counter-current flow test)

		Volume of soln. flowed. (l)	Sp. Gr. (mean value)	Weight of soln. flowed. (kg)	Weight of mean flow-rate. (kg/hr)	Total acid (as H ₂ SO ₄) (Wt%)	Red. sugar (as glucose) (Wt%)	Simplified symbol of soln. Component.	Weight of total acid transported (as H ₂ SO ₄)	Weight of red. sugar transported (as glucose)	Weight of water transported			
												inlet	outlet	inlet
Test-program from fundamental experiments.	hydrolyzed soln.	inlet	1.2855		5.418	30.678	11.378	34.62	1.157 kg/hr	0.037 kg/hr	1.474 kg/h.			
		outlet		1.100		5.698	8.86	10.07				9.85		
	Recovery soln.	inlet		1.000		4.98	0.0	0.0				water	(69.6% recovery)	(6.06% leakage)
		outlet		1.178		4.70	24.62	0.787				24.82		
Result of pilot plant test	hydrolyzed soln.	inlet	265.4	1.2855	341.2	5.73	0.678	11.378	34.62	Ave. 64.87 kg/59.5hrs =0.891kg/h.	Ave. 0.779 kg/59.5hrs =0.0131 kg/hr	Ave. 0.779 kg/5.95hrs =1.3495 kg/hr		
		outlet	320.5	1.1145	357.2	6.003	11.89	10.64	13.31					
	Recovery soln.	inlet	285.1	1.000	285.1	4.79	0.0	0.0	water				(61.98% recovery)	(2.01% leakage)
		outlet	243.2	1.1176	271.8	4.73	24.85	0.286	24.92					
								G 0.287						

Remarks : TW-membrane 98 sheets (effective area 14.2/m²) Results of 59.5hrs. test after constant state

た。この様に、基礎試験結果より算出したものと、中間試験結果が極めてよく一致することを認めた³²⁾。

更に、この中規模試験により、糖液中に僅かに含有する有機酸が、硫酸と共に脱酸され次の工程に有利となることを認めた。

14. 精製並びに結晶の基礎試験

イオン交換膜脱酸を終了した糖液は大約次の糖組成を有している。

直糖	8.93%
全糖	9.67
ハイドロキシメチルフルフラール	0.97
キシロース	4.54
マンノース	0.32
グルコース	90.27
二糖類以上	2.91
ウロン酸	1.99

試験としては上記の如く、重合糖を含む希硫酸糖液であるため、これを一旦後加水分解（100 1hr、加熱）した後、石灰中和及び、精製工程を経て結晶グルコースを得る基礎的な検討を行った。

中規模試験装置により後加水分解を終了した糖液は約 8%の硫酸を含むのでこれを石灰で中和し石膏として分離する。この際糖液中に溶解するカルシウムの量は pH2.5を越えると急激に増加する。（Fig.9）

従って石灰中和による工業的 pH の終点は 2.5 附近が適当であることを認めた。又、pH 2.5 まで中和した糖液中の溶解カルシウム量は純粋な硫酸カルシウムの場合の（同一糖濃度における）2~5倍の値を示した。これは木材の濃硫酸加水分解が極めて強烈な化学処理であるので、レヴリン酸等の有機酸類を生成するためであると思われる。

この外の灰分としては、木材中に含まれる鉄、マグネシウムおよび中規模試験装置より溶出した鉄、クロム、ニッケル等の重金属類が糖液中に含まれる。（Table 12）

これらの除去については、急速に pH7 以上にして重金属塩類をその水酸化物として除去し更に炭酸ガス、亜硫酸ガスにて処理し、カルシウム等の溶存量を低下させる方法、蓚酸塩

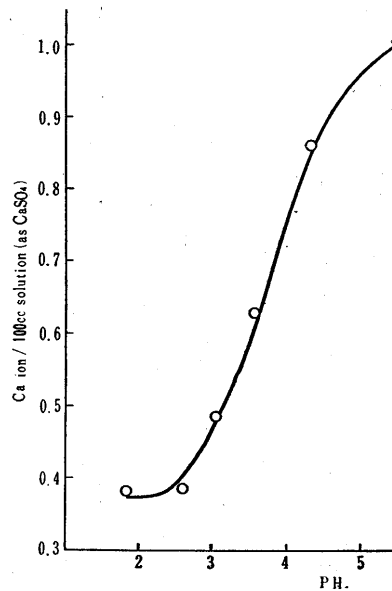


Fig. 9. Relation of calcium ion to pH value during lime neutralization (in glucose solution)

Table 12. Ash composition of glucose solution resulting from lime neutralization

composition	Weight percentage							
	Fe ₂ O ₃	CaSO ₄	CaO	SiO ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃	Cr ₂ (SO ₄) ₃	NiSO ₄	SO ₄ ⁼
18.4% glucose soln. basis	0.072	0.346	0.0588	0.034	0.0077	0.0009	0.0016	0.299
Ash basis	11.53	55.6	9.46	5.50	1.24	0.139	0.249	48.1

磷酸塩としてカルシウムの溶存量を低下させる方法等について基礎的な試験を行ったが、これらについては省略する。

イオン交換樹脂による塩類の除去は最も効果ある方法であるが、木糖液の如く塩類および着色性物質の多いものではイオン交換樹脂量も大きくなり、従ってまたそのランニングに要する費用が大きく経済的ではない。更にグルコース以外の糖類及び着色の基因物質であるハイドロキシメチルフルフラール(H.M.F.)等も存在していることから、木糖液の場合澱粉糖化液の如く一般的な精製の後、直接結晶化させることは精製費がかさむばかりでなく結晶収率も低く、グルコースの原価を高くする。

この点、食塩とグルコースとの複塩($C_6H_{12}O_6$)₂NaCl·H₂Oを生成させることによってこれら不純な糖液からグルコースを取出すことは、価値のある方法である。

従って、複塩法を取る場合を想定し、効果のある且つ経済的な精製方法について検討したが、省略することとする。

次に木糖液より複塩の生成および複塩の分解による結晶ブドウ糖製造条件について、詳細なる基礎試験を行った。

純粋のグルコースと食塩との複塩に関しては古く松浦の報告³³⁾があるが純化学的な立場からの検討に過ぎない。

木糖液と食塩との複塩に関する一聯の試験結果については未だ発表の機を得ていないが最近の知見によれば、ラトビア共和国の Lebedev 一派が、我々と全く同時期にかなり詳細な基礎試験^{34)~37)}を行っていたことは興味あることである。

複塩の生成に当っては、糖液中より出来るでけ多くのグルコースを複塩として結晶分離することが望ましい。そのためには或程度の精製を先行することが必要である。

又、複塩の分解において、脱塩率を効果的に向上させ、グルコース結晶中の食塩量を極めて少くするためには、最初の複塩中に遊離の食塩結晶の存在を可及的に避ける必要がある。

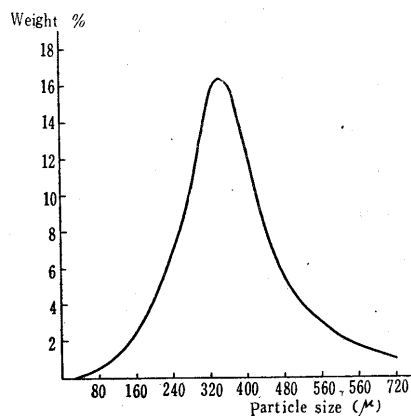


Fig. 10. Distribution of particle size of crystallized glucose

即ち木糖液を60 附近でBx . 50まで濃縮し、複塩としての対糖理論量の食塩を加えて、溶解し、特別の結晶法により複塩を生成させるときは、この複塩には殆んど遊離食塩は含まれない。

複塩分解については、種々の条件について試験した結果、分解後、一回の結晶操作で糖収率 62~64 % を得た。

複塩分解により出来た結晶グルコース中の食塩量は0.1%であり、必要によっては0.03%以下にすることが可能である。又、このと

きの結晶グルコースの粒径も300~350 μ のものが最も多く、その粒径分布も従来の市販品に比し、満足すべきものであった。(Fig.10)

15. 精製並びに結晶の中規模試験

この試験は、前加水分解残渣 1.000kg/dayの装置により糖化され、脱酸、後加水分解された糖液 400kg/day 処理の装置により試験された。

後加水分解液中の硫酸は石灰により中和した。基礎試験で行われた方法に従い、カルシウムの溶存量を少なくするため、攪拌しながら pH 2~3まで中和し24 バスケット型遠心器により石膏を分離した。

水洗により石膏に附着した糖の回収を図ったため、これによる糖損失は2~3%であった。中和液の糖液中に含まれるカルシウム量は糖濃度によってことなるが、対糖 1%に達した。

Table 13. Ash in the process of purification (based on glucose)

	Crude Ash *	Ca ion	SO ₄ ion
After lignin removal	0.02	—	—
After de-acidification	—	0.008	—
After Post-hydrolysis	—	0.013	—
After neutralization	3.88	1.09	1.00
After de-colorisation	4.00	1.07	0.98
Medium concentrated liquor	2.53	0.03	0.03
Double salt	16.70	0.02	0.002
Glucose crystals	0.028	trace	trace

* 550-600 °C, 3 hrs. ignition

このカルシウムの除去には可成り苦心したが、基礎試験によって求められた適当な除去方法が取られた。

更にカルシウム、以外に木材成分³⁸⁾³⁹⁾として最初から原料チップ中に含まれる灰分、及び石灰等副原料中に含まれている塩類等も、糖液中に溶出する。

木材及び石灰の灰分組成(対乾物%)の一例を挙げると、大略次の通りである。

	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
原料木材 (ナラ)	0.02	—	0.007	0.07	0.03	0.20	0.01	0.05
石灰	0.3~0.6	—	0.5~1.0	98.2	0.2~0.5	—	—	—

これらからの溶出量は工業用水中に含れる金属イオン量を遙に超えたものである。

(Table 12)

更に前加水分解装置は 18-8ステンレス鋼であったが、硫酸混合機は鋳鉄、糖化機、希釈装置等が13クロム鋼等であったため、酸によるこれら材質からの金属イオンの溶出が可成りあったが、この点については、合成樹脂被覆により、相当改善された。

これらの灰分を予め一部除去することは、最終結晶の純度を上げるため望ましいことである。次にこの糖液から複塩法を用いて、グルコースと食塩との複塩を晶出せしめ、これを分解して、結晶ブドウ糖を製造した。母液は再び脱色等の簡単な精製を行い再結晶を行った。これによる結晶収率は80%以上であった。

このプロセスによる中規模試験工程中の粗灰分および、カルシウム、硫酸イオンの変化は前記 (Table 13) の通りである。又、ペーパークロマトグレイフィーによる測定の結果得られた糖類組成の変化は Table 14 および Fig.11 の通りである。

Table 14 . Sugar composition at each manufacturing step by paper chromatography (as glucose) .

	* Reductone	Xylose Arabinose Mannose	Glucose	Di- , Tri- , Saccharides	Tetra- Saccharides and over
Hydrolysis liquor	1.10	3.26	62.37	18.00	15.27
Post-hydrolysis liquor	0.58	2.27	91.74	4.73	0.67
Neutralization liquor	0.29	1.77	92.51	4.94	0.45
De-colorising liquor	0.45	2.05	92.53	4.55	0.53
Medium concentrated liquor	0.34	2.69	92.36	4.08	0.80
Double salt	0.26	0.46	98.55	0.40	0.33
Glucose crystals	0.13	0.15	99.42	0.15	0.12

* There is a possibility that a reductone part of the xylose fraction is included.

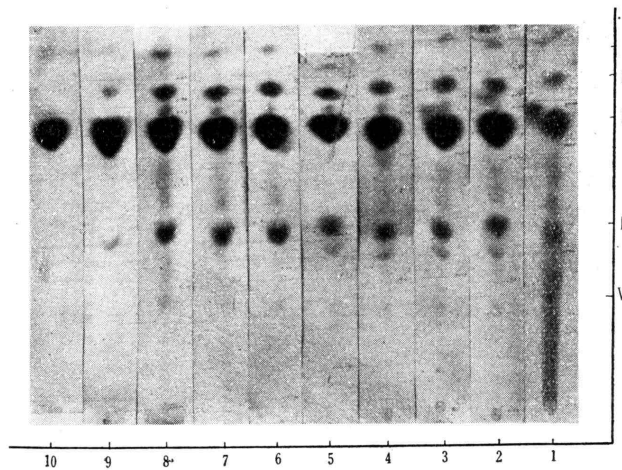


Fig. 11 . Paper chromatography of oligosaccharides in the process of purification

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1 . After ion-exchange membrane deacidification | . Reductone |
| 2 . After post-hydrolysis | . Xylose , Arabinose , Mannose |
| 3 . After lime neutralization | . Glucose |
| 4 . 5 . 6 . After purification | . Di- , Tri-saccharides |
| 7 . 8 . Medium concentrated liquor | . Tetra-saccharide and over |
| 9 . Double salt | |
| 10 . Glucose crystals | |

この複塩法によって最終的に得られた結晶ブドウ糖の品質⁴⁰⁾は従来の方法によるものと大差なく、寧ろ良質であった。

その分析値の一例を示すと第15表の通りであった。

Table 15 . Property of crystallized glucose by doublesalt degradation

Moisture	8.66 percent
Ash	0.028 %
Oligo saccharides	0.34 %
H.M.F.	3.8 ppm.
pH	6.52
Acidity	0.45 c.c.
Conductivity	23.6 μ V/cm
Color	0.04
Turbidity	0.004
Purity	99.53 percent

16 . 要 約

前加水分解から結晶までの一聯の中規模試験の結果、広葉樹 1 トンから65 ~ 75kgのフルフラールと280 ~ 290kgの結晶グルコースを得ることが出来た。

前加水分解は純粋な結晶グルコースを得るためには極めて効果があることを認めた。

硫酸混和方法の選択によって、硫酸の10 ~ 15%を節減出来ることを認めた。

リグニンの濾過についても相当改良が加えられた。

イオン交換膜による脱酸は電力を用いることなしに糖の損失を 2%以下にし、且80%以上の硫酸を回収するよう改善された。

この膜は一年以上使用し得ると予想されるので硫酸は安価に回収され、再使用出来ることが確められた。この急速な進歩は恐らく、工業的な利用面の経済性を改めることと思われる。

木糖液の精製については極めて簡単な、経済的な方法が、試案された。

結晶グルコースの製造分野においては、複塩法による新しい技術が試みられた。結晶収率は80%に達し、その品質及び性状も極めて優れたものであった。

この場合再結晶の必要もなく結晶化の費用は可成り節減された。又、この際使用した食塩の殆んど大部分は回収された。

17 . 謝 辞

終りに本研究遂行に当り研究費の一部を援助された通産省並びに北海道木材化学株式会社に感謝すると共に、委託研究者として協働された東京教育大学小林達吉教授、(元)東京工業大学葛岡常雄助教授、東京大学桑田勉教授、横浜国立大学松野武雄教授等諸氏に謝意を表する次第である。

(註)

木材糖化研究室

保坂秀明*、鈴木弘、伊藤多賀司*、唐牛勇*、布村昭夫、小林佳一*、上杉隆久、池田修三、見立和夫*、種田健造、波岡保夫、高橋弘行、長谷川真、唐沢了*、斎藤隆悦*、以下略

*北海道木材化学株式会社勤務

18. 引 用 文 献

- 1) 小林, 酒井 ; 林指研究報告, No. 10, P. 1 (1956)
- 2) 保坂他 ; 同, No. 15, P. 1 (1959)
- 3) 伊藤, 中山 ; 林試報告, Vol. 4, No. 6, P. 223 (1958)
- 4) Bureau of Mines, Report of Investigations. 4772.
Annual Report of the Secretary of the Interior for 1950.
- 5) D. F. Root ; Doctoral Dissertation Series Publication No. 20,259, P. 27 (1957)
- 6) 保坂他 ; 林指研究報告, No. 15, P. 32 (1959)
- 7) 保坂他 ; 同, No. 15, P. 41 (1959)
- 8) 松野, 保坂 ; 日本特許, (1960)
- 9) Saeman ; Ind. Eng. Chem. Vol 37. No. 1, 43 (1945)
- 10) 小林 ; 林指研究報告, No. 3, P. 1 (1952)
- 11) 小林 ; 同, No. 7, P. 29 (1953)
- 12) 葛岡 ; 同, No. 7, P. 1 (1953)
- 13) 小林, 伊藤 ; 同, No. 9, P. 1 (1954)
- 14) 小林, 見立 ; 同, No. 15, P. 149 (1959)
- 15) Grace ; Chem. Eng. Prog. Vol. 47, 502 (1951)
- 16) Ruth ; Ind. Eng. Chem. Vol. 27, 708 (1935)
- 17) 小林, 酒井 ; Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, Vol. 22, 117 (1958)
- 18) 小林, 見立 ; 日本農芸化学会報告, 1959年4月
- 19) 小林他 ; 林指研究報告, No. 15. P. 138 (1959)
- 20) 葛岡 ; 同, No. 8, P. 17 (1954)
- 21) 葛岡 ; 同, No. 8, P. 1 (1954)
- 22) 小林 ; 同, No. 7, P. 31 (1953)
- 23) 小林 ; 日本特許, 206423 (1954)
- 24) 小林 ; 林指研究報告, No. 10, P. 45 (1956)
- 25) 小林 ; 日本特許, 231289 (1956)
- 26) 青山, 小林 ; 日本特許, 176474 (1948)
- 27) 桑田, 田中 ; 林指研究報告, No. 15, P. 106 (1959)
- 28) 松野, 唐牛 ; 同, No. 15, P. 65 (1959)
- 29) 松野他 ; 日本電気化学会報告, 1959年4月
- 30) 八幡屋他 ; 旭硝子研究報告, Vol. III, No. 2, P. 180 (1953)
- 31) 桑田他 ; 日本化学会報告, 1960年4月
- 32) 保坂他 ; 日本電気化学会報告, 1960年4月
- 33) 松浦 ; Bull. Chem. Soc. Japan, 11 (1927)
- 34) Sarkov ; Žurnal Priklanoi Himii, No. 11, 1759 (1958)
- 35) Ssipjagin ; Stärke, No. 8, 192 (1956)

- 36) Lebedev ; 化学と工業 (露誌) , Vol. 2, No. 4, 437 (1957)
- 37) Lebedev ; Vniigs, No. 7 (1958)
- 38) Hügglund ; Chemistry of Wood, 314 (1951)
- 39) 三浦他 ; 木材化学, P. 43 (1947)
- 40) 布村 ; 指導所月報, No. 85, P. 18 (1960)

19. Résumé

From a series of pilot plant test from prehydrolysis to crystallization, it has been proved that one ton of hard wood could produce 65~75 kg of furfural, and 280~290 kg of crystallized glucose.

Prehydrolysis is quite effective for obtaining pure glucose. By selection of a proper method of mixing 10~15 percent of sulfuric acid could be saved. The filtration of lignin was also greatly improved.

De-acidification by ion exchange membranes without the use of electricity improves the recovery of sulfuric acid by over 80 percent guarantees less than 2 percent of leakage of sugar.

Since the expectation of life for this membrane is more than one year, and it is known that sulfuric acid is recovered at low cost and can be re-used, a rapid progress would improve its economic use in industry.

For the purification of sugar liquor, a quite simple and economically special method has been devised.

In the field of manufacture of crystallized glucose, a new technique by double salt has been developed. The yield of crystal reached 80 percent and the quality and the granule size of crystallized glucose are so excellent that no re-crystallization is needed and the expense of crystallization is saved. Almost all the table salt is recovered.

A new company called the "Hokkaido Mokuzai Kagaku KK." (President Mr. Masanobu Nagata) using the "Hokkaido process" of wood saccharification by concentrated sulfuric acid was established in 1959. Its plant is now under construction at Asahigawa, Hokkaido, with a capacity for treating 100 tons of dry wood per day. The necessary machines and equipments have already been ordered.