

# 木材糖化に関する研究 (I)\*

アカマツの硫酸分解について

福 渡 七 郎 ・ 宮 本 平

(林産製造学研究室)

Shichiro FUKUWATARI, Taira MIYAMOTO

Studies of the Wood Chemical Conversions (I)

Acid Hydrolysis of Pinus densiflora

近年、木材の加水分解につき動力学的研究がすすみ、フルフラール利用が発展し、さらにイオン交換樹脂、耐酸高分子材料の工業的供給が可能となるなど条件がそろって来たので、木材より結晶グルコース及びキシロース又はフルフラールを生産する方式が確立され、再び新しい木材糖化法が企業化されようとしている。(2)(3) 従って工業化のため化学工学的問題が当面の課題であるが、実際には工場立地に関連する地方的な問題、原料問題など少くない。さらに共通の問題としてリグニンの高度利用の問題が残されている。

島根地方における主原料でありかつ針葉樹の代表であるアカマツをえらび、加水分解に関するデータを求めた。

(1) 材料：本学の演習林、大角山より伐採、樹令30年、(昭和33年、11月)、樹高3.4~4.2mの材を試料とした。60°Cにて電気乾燥後、粉碎した20メッシュ通過のものを原料とした。

(2) 分析：木粉を常法により分析した結果は次の如くである。

全セルロースは、(4) アルコール・ベンゾール (1:2)

表 1

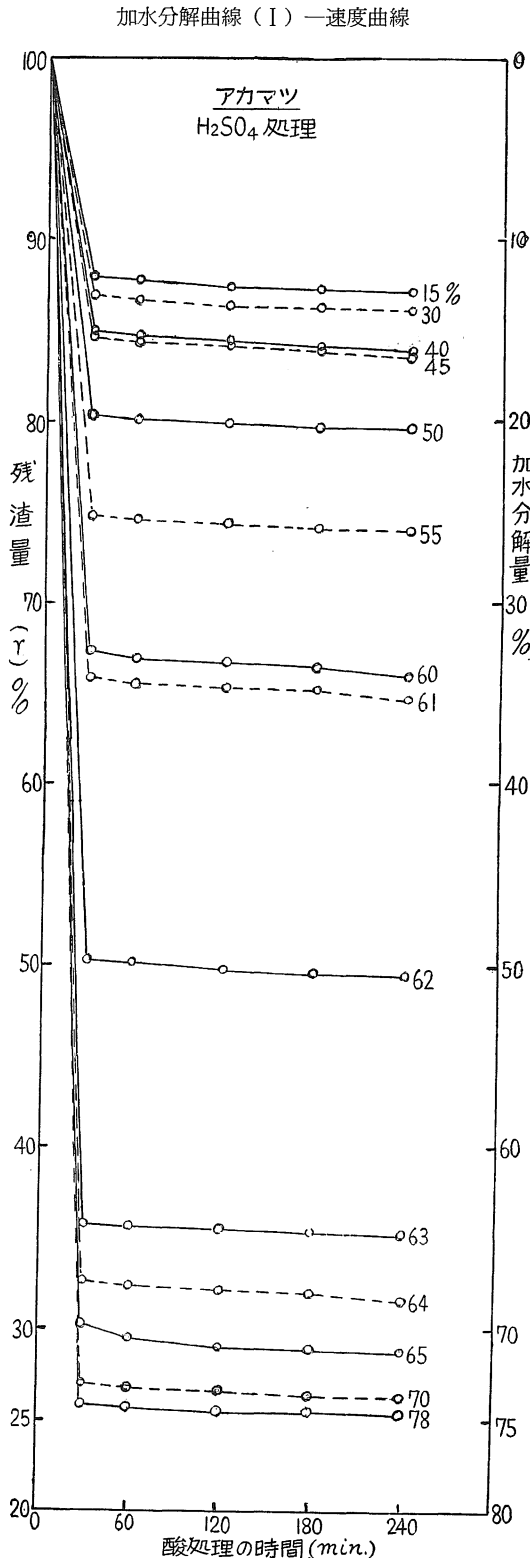
分 析 項 目	アカマツの分析値 (3回平均値)	備 考
1. 水 分	10.28 %	105°C, 16hr
1'. アルコール・ベンゾール抽出後の水分	11.45	全 上
2. 灰 分	0.23 %無水物	電気炉, 以下無水物%にて示す
3. 冷 水 抽 出 物	0.74	室温 48hr
4. 1% NaOH抽出物	11.87	熱浴 1hr
5. アルコール, ベンゾール(1:2)抽出物	2.42	6hr 抽 出
6. 全セルロース抽出物	52.65	2%NaClO <sub>2</sub> , 有効塩素10%さらしこ法
7. ペントザン	10.66	12%HCl法
8. リグニ ン	26.5	72%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 法

混合液を用いて脱脂した試料1grを200cc容のフラスコにとり、2%亜塩素酸ナトリウムNaClO<sub>2</sub>溶液100ccを加え逆流冷却器をつけ10分間ゆるくボイルし、あらかじめ秤量管に入れ恒量を求めたガラスフィルター1G3を用い濾過し、熱水で洗い、残渣はフラスコにもどし、10%の有効塩素をふくむ晒粉の浸出液5cc, 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>液20cc, 及び蒸溜水100ccを注ぎ、時々静かに振盪しつゝ、

10分間放置したのち濾過洗滌する。この残渣を再び上記の操作をくりかえす。以後さらしこ処理以下だけをくりかえす。残渣が白くなれば止めるが、さらしこ処理のくりかえしは5回行えばリグニンは完全に除かれる。最後に熱水及び50%アルコール熱液、及びエーテルで洗い、乾燥秤量した。

(3) 硫酸加水分解実験：上記の標準フルイ20メッシュを通過せる木粉を1grづつ正確にとり、種々の濃度の

\* 本研究は1960年7月1日日本化学会常会(松江市)にて発表した。



硫酸を試料に対し 20 倍容量 (20cc) 加え、正確なる温度 30°C (±0.01°C) の恒温水槽で、一定時間それぞれ反応させた。次いで 10% NaOH 溶液にて冷却しつゝ、正確に pH. 7 に中和した。のち少量の熱水 (80°C) にて洗い、次いで冷水 300cc を用いて洗滌し、ガラスフィルター (1G3) にて濾過洗滌し、100~105°C にて 6 時間乾燥し秤量して絶乾残渣量 r を求めた。r は乾燥木粉に対する 絶乾残渣量の割合である。

### 実験結果とその考察

硫酸の濃度が 40% 以下の場合には、反応の後も残渣の色の変化をみとめず、50~60% 濃度にて処理せるものは褐色化し、フミン化を示めし 60% 以上の残渣は黒褐色化し、酸化した硫酸リグニンの外観を示めす、中和のとき生成する芒硝は、60% 以上のとき、コロイド状となり、濾過は困難となる。濾液の色は、70% まではすべて無色透明である。78% の高濃度のもののみ褐色をおび、リグニンの溶出することを示めた。無色の糖液は 70% 処理まで得られた。

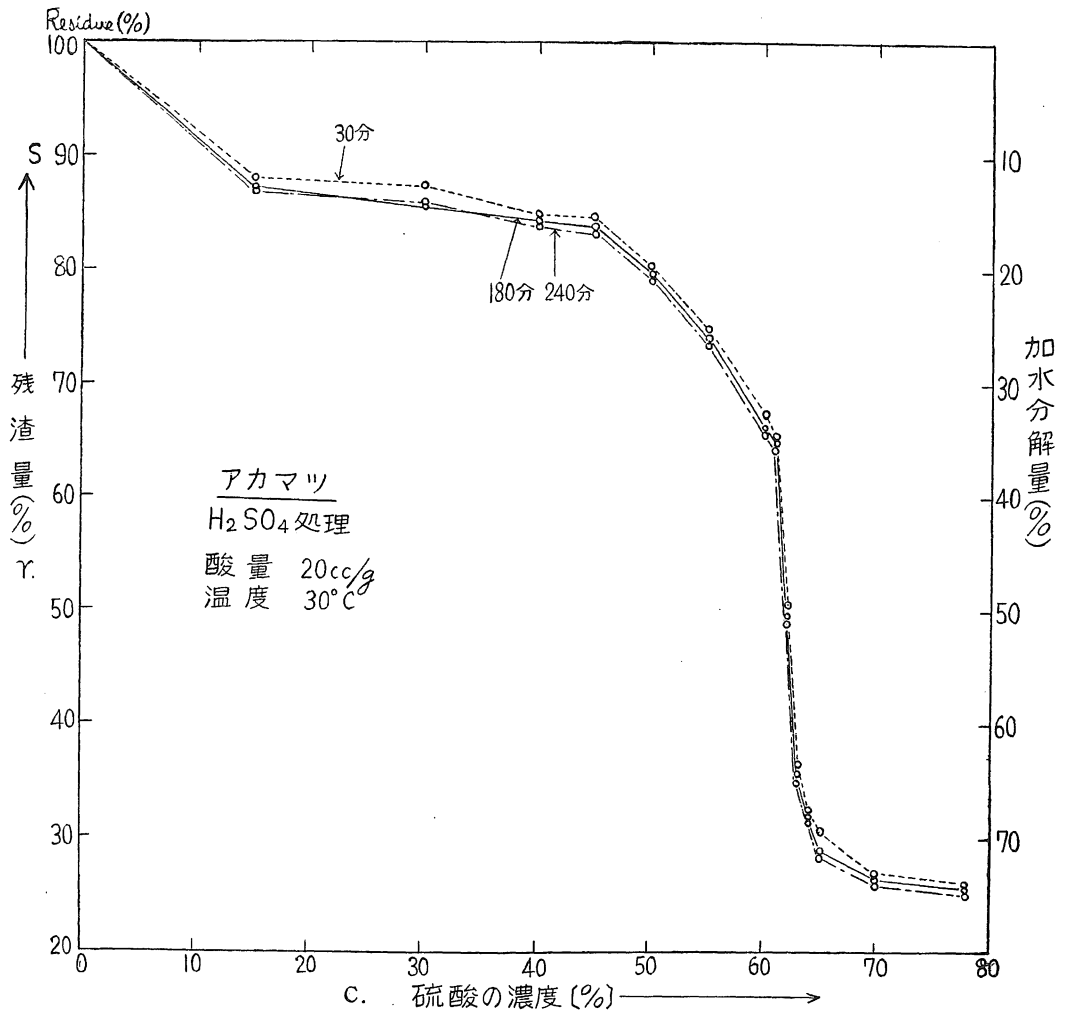
これらの結果をまとめた、第 2 表及び第 1 図を見るに 30°C において、反応時間については何れも 30 分以内に反応が完了することを示した。

表 2 アカマツ木粉の硫酸分解における残渣率 r [%]

時間分 処理濃度%	r [%]						
	30	60	120	180	240	720	1,440
15	87.79	87.57	87.36	87.30	87.06	84.65	82.34
30	87.29	86.61	86.43	86.39	86.35	84.75	82.56
40	84.76	84.58	84.41	84.22	84.14		
45	84.71	84.43	84.21	84.04	83.92		
50	80.43	80.10	79.95	79.82	79.65		
55	74.90	74.69	74.41	74.26	74.04		
60	67.30	66.80	66.57	66.44	65.81		
61	65.80	65.52	65.34	65.10	64.85		
62	50.38	50.15	49.91	49.73	49.65		
63	35.82	35.79	35.62	35.43	35.35		
64	32.69	32.41	32.24	32.03	31.65		
65	30.05	29.50	29.10	28.94	28.85		
70	27.10	26.68	26.60	26.43	26.35		
78	25.85	25.78	25.62	25.58	25.40		

次に硫酸濃度については 60% 附近において著しく促進されることを示す。この間の状況は第 2 図によって一層明らかである。加水分解を酸の濃度についてみるに、分解反応は 3 段階に分ることが出来る。すなわち、この曲線は二つの転向点 (Inflection points) をもっていると考えられるので、これを簡単に図上に求めると、第一転向点は a 点で、残渣量 r = 87.5%、硫酸濃度 c = 30%、

加水分解曲線線 (II)



第二転向点は b 点で、 $r = 50\%$ 、 $c = 62\%$  である。第一反応は a 点附近で終了し、第 3 反応はその反応の  $1/2$  が b 点以下において行われたものとする。第二反応は、第一反応後より、第 3 反応の初まるまでに行われたものと見ることが出来る。以上の考えにもとづき各段階の反応によって行われた加水分解量は、次表 (3) の如く計算される。また、試料よりリグニンを差引いた部分を天然のまゝのホロセルローズと考えてこの天然ホロセルローズ量に対する % を算出した。

第 3 表において転向点に相当する硫酸濃度は 30% 及び 62% 附近であるが  $H_2SO_4, 3 H_2O$  に相当する硫酸濃度は 64% であり、 $H_2SO_4, 2 H_2O$  は相当する濃度は 73% である。即ち 62% においては木粉の 50% すなわち天然ホロセルローズの 68% が分解するにとどまるが、30 分にて完全

表 3

加水分解	転向点		分解量	
	r %	c %	対アカマツ 木粉 %	対アカマツ天然 ホロセルローズ %
第一段反応	87.5	30	12.5	17.0
第二段反応	50.	62	14.0	19.0
第三段反応			47.0	64.0
			61.0	83.0

(但し r は分解量、c は硫酸濃度、リグニンは木粉中 26.5%) に分解し終るには、濃度 73% 即ち  $H_2SO_4, 2 H_2O$  の硫酸を必要とすることを示す。

次に加水分解量の点より見ると、アカマツ木粉の全セルローズは上記分析の通り約 52% 含まれているが、 $\alpha$ -セ

ルローズは、40%前後であるから、第3反応は主として、セルローズ、特に $\alpha$ -セルローズに対して行われるものであろう。木粉中のペントーザンは分析によれば10.7%であるから第1反応は主として易分解性のヘミセルローズに対し行われるものである。第2反応は難分解性のヘミセルローズ、或いは易分解性のセルローズに対して行われると見られる。

本実験に助力された安田徳郎氏に謝意を表します。

#### 文 献

- (1) 福渡:大陸科学院井報. Vol. 2, No. 2. p. 145
- (2) K. Schönemann : Chem. Eng, 1954 No. 2. Feb. p. 138. : Ind. Eng. 1954 No. 3 March. 13A.
- (3) 福渡・森田 : 木材よりフルフラールの製造. 大陸科学院井報. vol. 6 (1942) . No. 3. p. 74.
- (4) 東大農学部 : 林産化学実験書 (昭31)