Summary

As an application of the electrolytic preparation of sugars to that other than glucose, preparation of xylose from corn (maze) stalk, and of crystalline fructose from crude inulin of dahlia, were carried out.

Instead of isolating xylan from corn stalks, this was directly saccharified at an ordinary pressure and the saccharified solution electrolyzed in the usual manner. With the purification and removal of iron and color, dissolved furfural disappeared, and a neutral sugar solution of high purity was obtained. This solution was decolorized, condensed under reduced pressure, and the syrup herewith obtained solidified to a crystalline mass giving an m.p. of 108–117°. Yield, 14%. By recrystallization, products of m.p. 141–5°, $[\alpha]_D^{20} = +19.4$ was obtained in a 6.5% yield.

Crude inulin from dahlia bulb was treated in the same manner and fructose crystallized from its syrup. By treating this crystalline mass with methanol, crystalline fructose was obtained in a 41% yield, giving m.p. 91–5°, $[\alpha]_D^{18} = -92.7$. Recrystallization gave pure product of m.p. 96–101°, $[\alpha]_D^{18} = -93.0$. Yield, 35%.

Comparison of the ash content and color of sugar solution obtained by the neutralization method with those of the neutral sugar solution by the present process and those of the original saccharified solution showed the neutral sugar solution obtained by the present method to possess far smaller amount of ash with less color. These have been numerically presented.

(Received September 27, 1949)

121. 水口 純：電解製糖に関する研究（第5報）工業化研究

Jun Mizuguchi : Studies on the Electrolytic Preparation of Sugars. V.
Report on the Industrialization.

(Chemical Laboratory of Natural Resources, Tokyo Institute of Technology)

緒 言

既報の葡萄糖、キシロース、果糖の製造に対する本法の応用例で明らかな様に、本法は従来方法に見られなかった種々の特長を持つ所の新らしい単糖類の製造法であることが実験室的に証明せられたので今回はこの電解製糖なる方式を工業化すべく研究を進めた。

本法の工業化は中和剤を用いずに単糖を製造すること以外に酸糖化液の連続的自動中性化が可能になることで別の見地から大きな問題となる。即ち本法を工業的に行うためには単位電解槽を多数階段式に配列して酸糖化液を流送しつつ電解脱酸する方式によるのが最も効果的であると考えられる。之によれば酸糖化液は一定の速度を以て流下しつつ電解的に脱酸せられ遂に中性化せられた糖液を連続的に得ることが出来る。

澱粉より葡萄糖の連続的製造法は最近に實際化された1例がある。即ち米國の R. H. Rogge 氏の報告⁹⁾によれば、先ず澱粉の酸糖化を連続的に行い、次でイオン交換樹脂塔を通過せしめて糖化液の連続的中性化を計る工業試験結果が報告され、斯界に注目されて居る所である。

9) R. H. Rogge : Ind. Eng. Chem, **41**, (No. 9), 2070–2077 [1949].

然し乍らこの方法によつても酸及び樹脂の賦活剤が消費せられるが本法によれば中和剤を全く用いずに又酸を回収しつつ自動中性化が可能になることは極めて興味ある所であつて、本法の工業化が確立されれば上記米國の合成樹脂法と好対照をなす連続的中性化法と成ることは葡萄糖の工業的製造上頗る有意義である。

而して以下に詳しく報告する様な工業化研究の成果として、日産 100 kg 葡萄糖程度の規模に於て半工業試験に成功することが出来た。

尙本法と従來の中和法とを比較検討した結果及び普通に行われる電気透析法との比較を次に示す。

中和法と本法の比較

		中 和 法	本 法
中 和 剤		要	不 要
酸糖化液の連続的自動中性化 ⁹⁾		不 可 能	可 能
酸 の 回 收		困 難	可 能
糖化用酸の選択		限定される ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{HCl}$)	自 由
消 耗 物 資		酸並びに中和剤	電 力
糖化液の中性化に伴う	pH の 移 動	酸性側アルカリ性側を交互に繰返えしつつ中性に到る	酸性側を保ち乍ら中性に到る
	脱色精製効果	な し	著 し
	重金属除去効果	?	略 定 量 的
	無機質混入	著 し	皆 無
活 性 炭		大 量	少 量
澱粉精製の効果		効 少 し	著 効
製 品 の 純 度		不 純	純
純品の収率(局方葡萄糖収率)		小 (20~25%)	大 (50~60%)
特 徴		粗原料から粗製品を大量製造するのに適する。例えば食用	純原料から高純度の製品を製造するのに適す。例えば医薬用

電気透析法と本法との比較

		電 氣 透 析 法	電 解 製 糖 法
目 的 (特 徴)		中性糖液中の微量灰分除去 (大量の無機質除去には不採用) "Refining"	糖化工程と結合し、電解による酸糖化液の脱酸並びに回収 "Preparation"
原 理		糖液中の無機質を陰陽両極室に誘引除去する、陽イオンの方が除去されて糖液は酸性に傾き易い	多糖質酸糖化液中の酸イオンのみを選択的に陽極室に移動せしめる、糖液は中性に向ふ
方 法	電 流 の 運 搬	陰極室→中性室 (脱アルカリ的) 中性室→陽極室 (脱酸的)	陽極室→陰極室 (脱酸のみ)
	原 料	中 性 糖 液	酸 糖 化 液
	電 解 様 式	一 般 に 3 室 電 解	2 室 電 解
		陰極室 水 中性室 糖 液 陽極室 水	陰 極 室 陽 極 室 酸 糖 化 液 稀 硫 酸
		糖液は陰極に接しない	糖液は陰極に接する
法	電 圧	大	小
	電 流	小	大

	抵抗		大 (10~100 倍)	小
	隔	膜	陰陽隔膜を異にしその膜電位を重視する	素焼製で可
効 果	脱酸中性化（酸糖化液より中性糖液の1段採取）		困 難	容 易
	陽イオン除去	程 度	完 全 に 近 い	限 定 さ れ る
		原 因	中性室へ移動除去	陰極で析出除去
		理 由	陽電荷であればよい	陰極で金属類が析離するのみ
工 業 化	陰イオン除去		比 較 的 困 難	容 易 (定量的)
			未	確 立

工業化研究結果

I. 本法工業化に対する諸考察

本法の工業化は、単位電解槽を多数直列に階段式に配列して、糖化液及び稀硫酸液を夫々陰陽両極液として上の第1槽に流入し、液は電解を受け乍ら順次流下して行き、最下段の槽から流出する陰極液として中性糖液が、同じく陽極液として回収硫酸液が、夫々自動的に得られる様に行うことを理想とする。次に既往の実験室的結果から予測せられた工業化に対する諸問題について記す。

(a) 流液式電解方式が適用出来るか否か。之は包括的な事項であるが主として本法の根本をなす電解脱酸が流液式の場合に於ても定量的に行われるか否かの点にある。

之等は未知数ではあるが、各槽へ流入した糖化液が新旧の序列を乱さずに順次流液して行けば、単槽電解の場合と同じ結果になり SO_4^{2-} の除去並びに回収は完遂されるものと予測される。

又 SO_4^{2-} が微量となつた頃に於て、液が流れることによる隔膜を通じての拡散の異常或は液量の増減があるかも知れぬが之に関しては只実験に俟つこととした。

(b) 直列階段式に配置された各槽の固有抵抗に対応する様な配電の問題。単槽電解の場合は、電解進行と共に、陰極液は硫酸が陽極室に移動するため電解質欠乏の状態となり液の抵抗は増大して来る。従つて一定電圧では通電量が小さくなる。之等の状況について実験的に測定した結果を抜萃して次に示す。

単槽電解に於ける電圧、電流、抵抗値の時間的变化。

電解槽：第1報 Fig. 5, 陰極液：葡萄糖 220 g/l, H_2SO_4 1.0. n の常圧糖化液 1.5 l, 陽極液：1.5 n H_2SO_4 1.8 l, 電源：容量 1160 Ahr (10 hr) の鉛蓄電池, 20 V.

電解進行に伴う電圧、電流、抵抗、温度等を測定した結果を次の Table 18 に示す。但し抵抗値は過電圧及び温度の影響等を一切含めた全抵抗を示した。

この様に電解槽固有の電圧、電流、抵抗が時間的に激変する経過を辿る電解の例は有機無機電解を通じて一般には珍らしく、この様な特性を持つ電解に於て之を流液式で連続することは從來試みられた例が無い。

(c) 連続電解に於ける発泡の問題。本法の電解に於ては澱粉中の不純物のために陰極から発生する水素気泡によって極めて微細なクリーム様の泡が生成蓄積し消失し難い時期がある。電解を継続するに従つてこの泡の成分が凝集するために黒褐色脂状の物質を残して泡は消失する。之によつて所謂“アク”が除去され糖液の精製が行われるのであつて、本法の重大な効果の一つが生ずる所以である。所が連続電解の實際に當つては之が最も懸念された大きな問題であつて之が防止し得ぬ時は泡が電解槽外に溢流し糖の損失或は洩電等の障害を呈し、ために本法の工業化は至難であると見做さねばならない位であつた。然し之は後に示す様な特殊電解槽の試用によつて完全に解決することが出来た。

(d) 其他実験室的成果の確認。之は実験的に既に知られた脱色、脱鉄、脱灰等の糖液精製効果及び糖の収率等が大規模に行われた時に差異を来すか否かの問題である。

Table 18 Electric Characteristics in the Unit Electrolysis

Duration (hr: min)	V	A	Ω	°C	Acidity of Catholyte
0	14.5	21	0.69	19	0.33 ₅ n
40	10.2	52. ₆	0.19₄	26	0.20 ₁ "
1:30	13.7	32. ₂	0.42₅	28	0.05 ₈ "
2:00	16.0	17. ₁	0.93₅	22	pH 3.0~3.5
2:30	17.0	6.6	2.5₇	18	" 3.5~4.0
3:00	17.5	4.7	3.7₂	13	" 4.0~4.5
3:30	17.5	3.3	5.3	11	" 4.5~5.0
4:00	18.0	2.8 ₃	6.3₆	11	" 4.5~5.0
4:30	18.0	2.7 ₆	6.5₂	10	" SO ₄ ⁻ negative 5.0~5.4
6:30	18.0	2.5	7.2	10	" " 5.2~5.4

II. 半工業試験企畫

(a) 半工業試験の規模及び目的 試験規模は、流液電解の新らしい試みが充分に果せる範囲内で最も小さく且之に成功すれば本格的生産化を立証し得る程度のものに計画した。試験の目的は前記の各項目の実地検討にあるが特にその内でも流液電解が可能か否か殊に泡の問題に注目し之等の障害を排除し実用可能な電解様式を決定することに重点を置いた。

(b) 単位電解槽 前記した泡の問題を特に考慮し、その対策として Fig. 15 に示される様な特殊電解槽を設計、試作して用いた。

この電解槽について下に説明する。

1) 糖液の流入孔の上辺(4辺)の内電解糖の内側に面する1辺を特に低くして、泡が大量発生した時は此処から直接陰極液上に溢流(overflow)を許す様にしたこと、之がこの電解槽の最も大きな特徴である。

2) 泡を含めて糖液が次の槽に送られ易くするために槽から液が流出する部分は“管”を用いずに寬い“樋”状にしたこと。

3) 電流濃度を可及的高くしたこと。

4) 陰極面積を可及的大きくし同時に陰陽兩極間を接近せしめて、浴電圧を可及的低下せしめたこと。

5) 必要に應じて冷却し得る様にしてあること。

6) 素焼隔膜の都合上陽極液の流送は行わないこと。

(c) 全装置及び操業: Fig. 6 に示した通りである。

1) 電解槽を 15 個用い、之等を階段狀に 1 列に並べた。

2) 電解槽群の配電は Fig. 16 にも示される通りで 5~3 個の電解槽を直列にした 4 組を並列に結線し、各槽の能力

(電流量)を可及的一致せしめる様にした。実験の結果によれば Fig. 16 の様な組合せによる配電が最も良いことが判った。

3) 其他の器機に関する説明は Fig. 16 の通りである故省略する。

Fig. 15 Unit Cell for Flow-Electrolysis

Fig. 16 Diagram of the Electrolytic Preparation of Glucose

III. 半工業試験結果

(a) 糖化液の製造 供試澱粉：主として上質の甘藷生澱粉を用いた。糖化：鉛ホモゲン高压釜に水 30 l 及び所定量の硫酸を入れ、間接蒸気によつて煮沸せしめて置き之に生澱粉 40~50 kg を水 30~40 l で乳化した液を徐々に注入し、全量加え終つた後注入孔を閉じ圧力を 2~3 kg/cm² に高めて適當時間加熱を続行した。糖化終了後釜内の自圧によつて糖化液を上方の陰極液貯槽に送入した。糖化液製造の 1 例を Table 19 に示す。

Table 19 Saccharification of Starch under High Pressure

Starch * (kg)	H ₂ SO ₄ (kg)	Duration (min.)			Maximum Pressure (kg/cm ²)	Saccharified Solution
		charging	till 2 kg/cm ²	after 2 kg/cm ²		
37.5	0.314	18	10	109	3.3	Acidity 0.06 _n
37.5	0.314	23	9	113	3.1	
37.5	0.314	26	5	127	3.2	Glucose 190 g/l Dextrine 20 g/l
37.5	0.314	18	7	152	3.1	

* sweet potato starch, moisture 44%, starch value 56%

(b) 流液電解 上記糖化液を所定の様に Fig. 16 の電解槽の第 1 槽以下に流液しつつ電解を行った。流速は第 13 槽附近に於て SO₄²⁻ が既に陰性となる程度に調節した。この時の各電解槽の電圧、電流等について測定した値を次の Table 20 に示す。

多数行つた電解試験結果の内代表的な例を一括して Table 21 に示す。

但し Table 21 中 A は低電圧即ち低電流濃度及び比較的低温で電解したものであり、B は高電圧即ち高電流濃度に於て比較的高温で電解を行つたものである。その結果 B の方が所要時間が 1/2 となり電解槽の稼働率が 2 倍も大きく、泡の問題も温度の高いためか却つて少ない良結果を収めた。

Table 20 Results of Electrolysis (1)

	Voltage (V)																Current (A)					Tem- pera- ture (°C)	F.V. (**hr)	
	*	I					II				III			IV			Total	I	II	III	IV			Total
	Cell No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15								
Examples	1	12	15	13	11	13	16	21	18	14	25	23	21	21	17	31	70	11.0	12.5	14.5	8.0	42	21~37	24
	2	17	15	14	12	15	17	24	19	13	28	24	20	22	17	33	75	11.0	11.0	14.0	8.0	40	20~43	18
	3	18	16	15	12	14	17	24	20	14	28	24	22	24	17	34	76	11.5	13.0	15.0	7.5	42	18~40	21
	4	16	17	23	14	17	15	37	26	9	33	36	19	34	14	37	88	12.5	10.5	10.7	6.0	37	22~60	18
	5	17	18	22	13	16	14	36	28	10	34	34	19	35	16	36	87	14.0	12.0	11.0	6.0	40	23~64	24

* Group No.

** Flowing Velocity

Table 21 Results of Electrolysis (2)

	Saccharified Solution		Flowing Velocity (l/hr)	Total Volume of Catholyte (l)		Hour	Total Voltage (V)	Total Current (A)	Glucose Solution (Flowed out)		Temperature (°C)	Yield* (%)	Electric Power (kWh/C ₆ H ₁₂ O ₆)
	H ₂ SO ₄ (n)	glucose (g/l)		input	output				pH	glucose (g/l)			
A	0.034	182	24	320	320	15	65	35	5.0~5.8	179	10~40	99	0.6
	0.034	192	24	320	300	16	65	40	5.0~5.4	199		97	0.7
B	0.037	173	40	320	280	8	85	67	5.0~5.4	189	40~60	96	0.8 ₃
	0.039	189	43	320	310	8	84	71	5.2~5.6	188		97	0.8 ₁

* dry basis

(c) 其他 1) 泡の発生量は原料澱粉の純度による影響が最も大きかった。電解液温を高く保つたために実験室の結果より遙かに発泡が少なかつた。所謂 4 等澱粉と称する格外品を用いた場合以外は、予め用意した泡の溢流装置は必要が無かつた。又デキストリンの著しく多い水飴用糖化液をも電解して見たがデキストリンの存否は発泡に大きな影響が無い様であつた。

2) 勿論 SO_4^{2-} は検知し得ない迄に完全脱酸される。

3) 鉄分は最初 20~50 mg/l 程度に存在していたのが電解後には $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ を以て微に緑青色を呈する程度となり比色分析も難しい程度に迄除鉄されることを確かめた。

4) 脱色の度合については、低温で電解を行えば確かに淡色の液が得られるが Table 21 B の様な高温で電解した場合には見掛けの色は原液と大差が認められなかつた。然し乍ら低温で得られた糖液でも高温で得られた糖液でも之を完全脱色にするのに必要な活性炭の量に大差はない様であつた。

5) 電解による糖の損失は 1~4%であつて実験室の結果と同程度であつた。

(d) 電解脱酸液より精製葡萄糖の採取 電解槽より自動的に流出して来る糖液に $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 当り 0.5~1% の活性炭*を加え 60° 附近で約 1 時間攪拌した後フィルタープレスに吸引せしめて濾過し殆ど無色の液とした。

次に之をカランドリア單式蒸発罐に入れ 40 mm-Hg 程度の減圧下で蒸発濃縮し葡萄糖濃度が略 720 g/l 程度に到らしめ之を取出して放置すれば 1 夜にして結晶が析出して全体が白色濃粥状になる。試みとして之を遠心分離機で分蜜して結晶分を採り母液を再び濃縮して前同様品出、分蜜することを反覆して第 3 次結晶迄採取し所謂精製葡萄糖 (水分 5~10% 程度の粗結晶) を水分 15% の澱粉 360 kg 当り 210 kg を得、最後の母液を結晶固化せしめたもの 90 kg (水分約 15%) を得た。

終りに臨み、本報全般に亘つて御教示戴いた菅沢重彦先生に厚く御礼申上げる。実験に熱心に協力された林吾

* 性能不詳の市販品 (非高級品)

朗，鈴木周一，大沢育太郎，元井操一郎，五十嵐靖明の諸氏に感謝する。

研究遂行上御便宜戴いた相模化成工業株式会社並びに同社専務取締役梅田美喜氏に御礼申上げる。

本研究は昭和 24 年度文部省科学試験研究費（Ⅱ の 40 号）及び服部奉公会研究費等によつて行われたものである。併せて謝意を表する。

東京工業大学資源化学研究所（昭和 24 年 9 月 27 日受理）

Summary

Having succeeded in obtained glucose, xylose and fructose of high purity in good yields by the electrolytic process, its industrialization was planned and experiments on a semi-industrial scale were carried out. As a result, automatic, continuous neutralization of starch saccharified solution was successfully carried out thereby confirming the possibility of practical industrial application of this process for the manufacture of monosaccharides.

Points noted in the industrial application of this process were as follows :

1) In order to make automatic, continuous neutralization of acid saccharified solution, flow type electrolysis was used in a following manner :

a) In order to allow electric wiring so as to correspond to individual resistance of cells connected in series and placed on different levels, a suitable number of electrolytic cells lined in series is taken as one group and these groups are connected in parallel. By such combination of electrolysis in series and in parallel, capacity of each cell is approximately equalized.

b) A special electrolytic cell was designed so as to cope with excessive effervescence of saccharified solution (catholyte). However, in actual practice, the effervescence was not strong enough to necessitate the use of such special cells

2) Iron is almost quantitatively removed at the time of electrolytic deacidification.

3) It goes without saying that the electrolytic removal of SO_4^{--} is completely quantitative.

4) The yield on sugars was 96~99% and the loss was very small.

As can be seen from these results, the experimental application on semi-industrial scale was more than equal to that of laboratory scale.

(Received September 27, 1949)