

算は立たない。

(4) アルコール法 メタノール、エタノール、ブタノール等のモノ・アルコールは、アルカリ又は酸を觸媒とし、150~180°Cで植物體を煮沸する時は、リグニンを溶解し、纖維素をパルプ状として残す。従てパルプ化劑として使用する事が出来る。殊にアルコール法の興味ある點は、リグニンが比較的變化せず、アルコールに溶解し、而もその回収が容易な點にある。従て本法はリグニン研究に用ふるリグニンの抽出に、實驗室で利用されてゐる。

何れのアルコールでも、そのパルプ化の主旨は大體同一であるがブタノール  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  を使用する場合には次の如く行ふ。木材はなる可く細粉とし、その100gに對しブタノール1000cc、水1000cc、NaOH 40gを取り、全部を加壓罐に入れ160~180°Cで3~6時間煮沸する。次で冷却した後、煮沸物を取り出し、溶液を濾別し、パルプを採取する。パルプは水洗の上、軽く漂白すると純白となる。α纖維素86~90%、リグニン痕跡以下、樹脂分0.2%以下、ペントザン6%以下の優良なパルプを得る事も難しくない。

濾液は上層のブタノールと下層の水との2層に分れ、リグニンは水層に入る。依て上層からは蒸溜によつてブタノールを回収し下層からは、これに36% HClを加へて、メヂウムを0.1~1.0% HClとし、リグニンを沈澱せしめる。リグニンはアルカリ溶解と

鹽酸沈澱とをくり返へして精製する。リグニンの研究試料として適當してゐる。

本法は、パルプの收量が多く、且つパルプの品質が良いので、工業化の價値が充分にあるのだが、ブタノールの回収が有利に行はれた上に、リグニンの利用方法が発見されない限り、經濟的に成立し得ない。

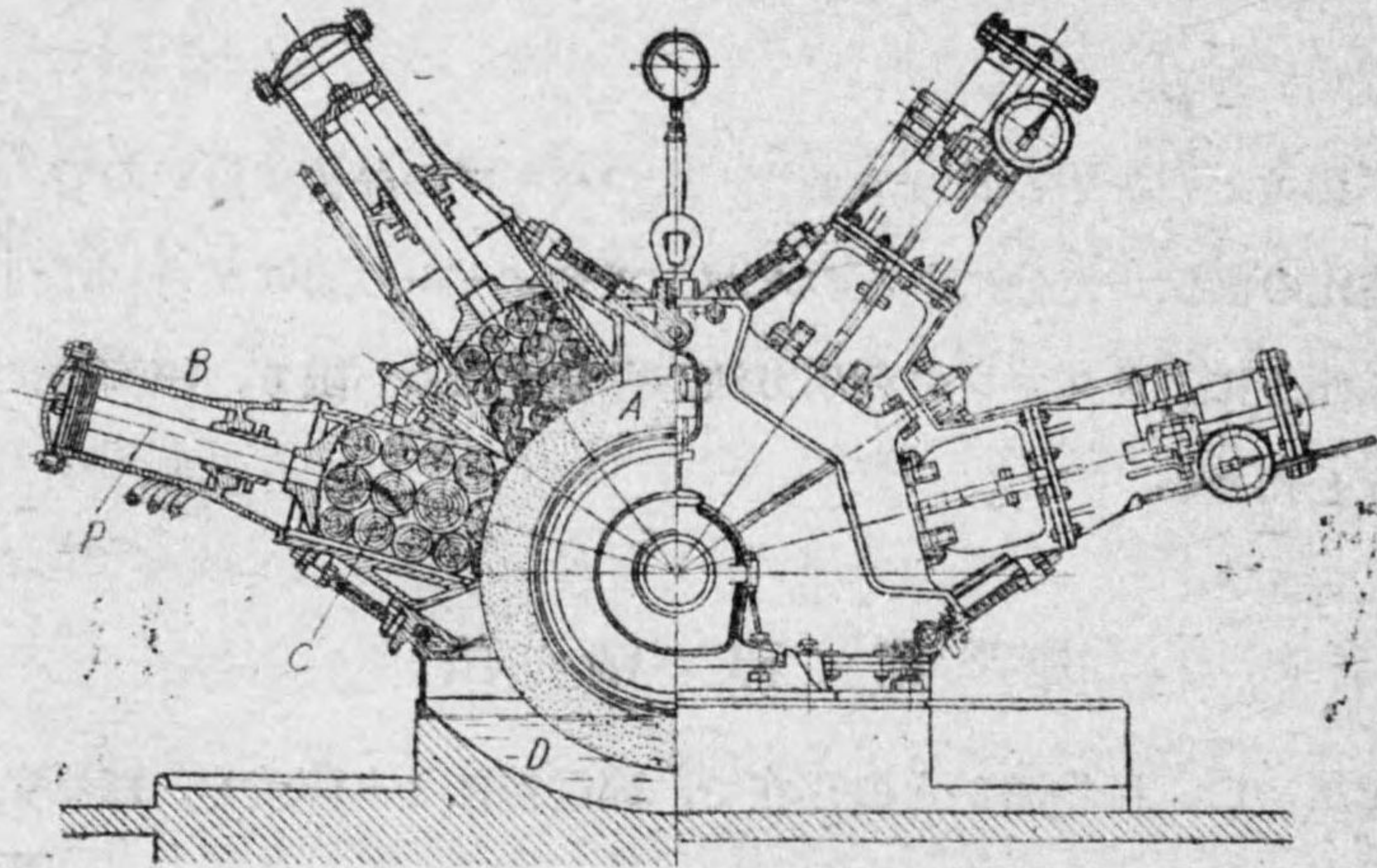
## 第8節 碎潰法

碎潰法は、植物體を水の存在で、碎潰機により碎潰し、纖維に分離する方法で、専ら木材に應用され、その製品は碎木パルプと稱せられる。化學法のパルプが、纖維素の立場から見て、純粹に近いのに反し、碎潰パルプは、原料と組成分を大體等しくするので、不純と云つてよい。

### 1. 碎木法

原料の木材としては、材質が粗鬆均一で、白色のものが最上である。本邦では従來、蝦夷松、榎松が用ひられる。併し最近では上の條件に缺けるところはあるが、赤松、黒松、唐松等が用ひられようとしてゐる。木材は剝皮し、一定の長さに切斷して使用する。

碎木装置は回轉する水平圓柱形の碎木石と、その周面上に取り付けられた木材壓着函とから出來てゐる。その一例は第33圖に



第33圖 碎木パルプ製造装置

示す如くである。碎木石Aは、普通に砂岩で作る。砂岩は石英粒と粘土質とから出来てゐて、石英粒が碎木の役目をする。併し碎木作用を強化する爲めに、石面には、普通に石軸に水平と直角との二方向の溝を刻む。かくすると交叉する溝の爲めに、底面が四角形のピラミッドが出来ることが、それが石面一面に突出して碎木作用を営む。石面に取付けてある壓着函Bは鐵製で、その下部Cは四角形をなし、その中に木材を入れ、上方から水壓ピストンPで木材を石面へ押し付ける。木材は、纖維の方向が石の軸と平行するやうに置くので、木目に沿つて剝離され、纖維は殆ど切斷されない。尙碎木には水の存在を必要とするが、その水は壓着函の前に取り付けられた撒水器から撒水する。碎潰されて生ずるパルプは

水槽Dに入り、そこから後処理へ移される。

碎木に於ては、石面の性質、石面の運動速度、石面への木材の壓力、碎潰溫度等の諸條件がパルプの生産量、生産費及び性質に影響を與へるので、その關係を考慮しなくてはならない。

石面の粗密がパルプの品質及生産量に影響する事は容易に諒解されるが、その石面の速度も亦影響を與へる。表面速度は  $v=3.1416 \times d \times N$  ( $d$ =石の直径、 $N$ =石の1分間の回轉數) で與へられるが、現在では構造上から  $v=1000$  m/min. が限度とされてゐる。併し生産量を上げ、生産費を下げる爲めに、更に速度を早やめよとする傾向にあるが、あまりに早くするとパルプの品質が劣つて來る。

木材と石面との間の壓力も亦生産量と品質とに關係を有する。壓力が高ければ生産量は増すが、併しあまり高いと動力は多くいり、パルプの品質も劣化する。壓力には適度がある。併しその適度は他の條件によつて異なる。

注水量は碎木の溫度を左右するものであつて、注水量そのものよりも、むしろ溫度の影響が重要である。一般に冷溫碎木のパルプは細かく均性であるが、溫度が上るに従て、パルプは長く且つ粗らくなる。溫度が高いと引き剝がれ易くなるのである。併し高溫碎木のパルプは、漏水性がよいので高速度抄紙に適してゐる。この漏水性の良い事と生産量の多い事とで、高溫碎木が好んで用ひ

られてゐるが、その温度は普通に 60~80°C である。アメリカでは専ら高温碎木を行つてゐるが、その方法としては、24 時間に 1 トンのパルプを作るとして、その 1 トンに對し 1 分間に水 5 ガロンを加へる。かくすると碎木石下のパルプ槽中のパルプ濃度は約 5% となる。

碎木法には種々の作業法があるが、要するに漏水性の良いパルプを安價に得る方法が専ら行はれてゐる。

## 2. 碎木パルプの性質

碎木パルプは、木材の纖維狀碎片と云つて差支なく、その組成は原料の木材と同一と考へてよい。唯、碎木に際して注がれる水の爲めに、木材の水溶性成分の一部が失はれるが、その量は極めて少く、問題とするに足らぬ。従てリグニンその他の非纖維素分は全部そのままパルプに含まれてゐるので、パルプ及びそれから抄いた紙は、日光空氣に曝されると、變色を起して脆弱化する。又碎木パルプは、纖維の離解が不完全な上に、纖維はリグニン化してゐて剛直で、吸水膠化性に乏しいので、強靱な紙を造り得ない。かくの如く碎木パルプは、品質の上から見ると、木材パルプ中最下位に屬するが、併しその反面には幾多の利點がある。

碎木パルプは纖維が剛直で膨潤膠化性に乏しいので漏水性が良く、従て高速度抄紙に適する。又その紙は粗鬆なので、印刷インキの吸収乾燥が早く、従て高速度印刷に適する。さうした理由で

大量抄紙と大量印刷とを必要とする新聞雑誌用紙に適當してゐる。併し更に有利な點は、その收率が木材の約 90% で、木材利用率が極めて高い事と、この爲めと製造法が簡易な爲めとで、生産費が安く、大體亞硫酸法の半値以下な事とである。

更に翻つて今日の紙の用途を見ると、碎木パルプで充分間に合ふ場合が多いので、碎木パルプは將來益々發展するものと考へられる。

尙、碎木パルプの品質を多少なりとも向上せしめやうとして碎木中又は碎木の前後に於て、木材に化學的その他の處理を施す方法が試みられてゐる。例へば木材を水蒸氣で加熱し軟化せしめるとか、或は木材を稀薄な苛性ソーダ溶液で處理し、リグニンの一部を可溶性にして除くとか、種々の方法が提案されてゐる。併しこれ等の處理は、パルプを中途半端などつちつかずのものにして、却て意味のない場合が多い。

## 第9節 木材以外の植物體のパルプ化

木材以外の植物體のパルプ化は、大體木材のパルプ化法に準じて行はれる。

### 1. 襪 褌

綿は原綿として利用される事は稀れで、襪褌の形となつたものが利用される。襪褌は、先づ選別にかけつゝ 2~3 寸の大きさに切

断する。選別では、金具、木片其他の固形夾雑物を除き、必要によつては色分けする。多く女工の手で行はれる。

襤褸切れは、次で回轉式の球形鐵製蒸解罐に入れ、3~6%濃度の苛性ナトリウム溶液を加へ直接蒸氣を吹き入れ130~160°Cで10時間内外蒸煮する。纖維に附着してゐる糊、油、色素等は、溶解されるか、又は分解して纖維と離れ易い状態となり、次の水洗漂白等で、完全に除去される。蒸解物は、次で水洗した上、叩解して、纖維を離解する。

一般に襤褸パルプは、パルプとして販賣される事は稀れで、多くは製紙工場で作られ、自家用として直に抄紙に使用される。

綿パルプの中で、リントー・パルプは少しく趣を異にしてゐる。リントーは綿の實に生ずる短毛で、長さ5mm内外であつて、紡績には使用し難いものであるが、紙及びエステル製造原料としては極めて優秀である。纖維状のままでも勿論使用されるがそれをパルプの形とする事もある。従來、アメリカではレーヨン・パルプとして、ヴィスコースに用ひてゐた。リントーのパルプ化は苛性ナトリウム蒸解と漂白とを施せば容易に達せられ、極めて簡單である。パルプは純纖維素から成ると見てよい。

## 2. 鞣皮パルプ

鞣皮には、これを化學的組成の上から大別すると、亞麻、大麻の如く、非纖維素分が主としてペクチンで、リグニンの少いもの

と、三極皮、楮皮、桑皮、黃麻、マニラ麻の如く、非纖維素分が主としてリグニンで、ペクチンの殆ど存在しないものとある。但し兩者共にペントザンを含有してゐる。併し何れにしても、鞣皮は纖維素含量70~80%に達し、非纖維素分少く、且つ組織構造が柔軟で、濕潤により機械的に離解し易くなるので、蒸解され易い。

鞣皮のパルプ化には一般にソーダ法が用ひられる。大量生産に適してゐる亞硫酸法は、普通に少量を取扱ふ鞣皮パルプにはむしろ不適當である。ソーダ法は勿論亞硫酸法よりも高價であるが、併し鞣皮には、苛性ナトリウムの使用量は少くてよく、又鞣皮パルプは概して高價なので、ソーダ法でも充分引き合ふと云つてよい。

ソーダ法では、鞣皮に對し、15~20%量の苛性ナトリウムを取り、これを約3%濃度の水溶液として加へ、150~170°Cで3~4時間蒸解する。尙苛性ナトリウムの一部を苛性カルシウムで置換してもよく、又サルフェート法を用ひてもよい。蒸解物は水洗し、後述の如く漂白する。尙蒸解を軽度にする時は、纖維は束條として得られるが、これは紡織纖維として使用される。

鞣皮纖維は長くて強靱なのが特徴である。その長さは抄紙には長すぎるので叩解で適當に切斷する。鞣皮纖維はその價格高く、産出量にも限りがあるので、紙幣、證券、タイプライター紙等、

特に強靱さを必要とする紙に用ひられる。

### 3. 禾本科パルプ

禾本科莖幹の中で、従来パルプ原料として用ひられてゐるものは竹、葦、甘蔗莖、藁等である。之等の原料は、化學組成の上から見ると木材と大差ないが、併し材質が一般に柔軟粗鬆で、蒸解液の浸透が容易なので、パルプ化は簡単である。但し竹類は少しく趣を異にする。

パルプ化としては、亞硫酸法、ソーダ法、硫酸鹽法、鹽素法の何れも使用し得られる。併し大體論としてアルカリ性蒸解では、パルプは、粘狀化の傾向を呈し、これをシートにして乾燥すると、硬くなる傾向がある。その原因はペントザンが糊狀となり、それに富む柔軟細胞が粘狀化するのみならず、纖維そのものも膠化の傾向を呈するにあると考へられる。従て蒸解にて遊離狀パルプを得る事は困難であると云つてよい。併し蒸解條件を適切に選擇する時は、粘狀化を少くする事は出来る。例へば蘆、バガス、藁等の蒸解に於て、之等を 3 cm 内外の長さに切斷し、次の如く、比較的稀薄な苛性ナトリウム溶液で、溫度を低くして長時間蒸解する時は粘狀化の程度を下げる事が出来る。

原料に対する NaOH	20 %
NaOH 溶液濃度	5 %
原料に対する蒸解液	4 倍

溫度	135°C
時間	6 時間

併しこの條件では、リグニンは相當量残る。依て易漂白パルプを得るには、後述する鹽素化とアルカリ處理とを適用して、リグニンを除去する必要がある。

亞硫酸法は木材の場合と同様に行ひ得られ、この場合には遊離狀の柔かいパルプが得られる。パルプの品質はアルカリパルプに比して概して優れてゐる。併し亞硫酸法は蒸解液の製造を大規模に行はなければ不經濟なので、大量の原料が得られない限り經濟的に不利であらう。

尙バガスの如きは、これを壓碎機で壓碎し、纖維と柔軟細胞とを分離せしめ、兩者を機械的に、例へば吹分けによつて分別し、纖維部分のみをパルプ原料にすると、強靱なパルプが得られる。柔軟細胞はフルフラールの原料にするとよい。

### 第 10 節 パルプの後處理及精製

パルプは蒸解罐又は潰碎機を出た上で、後處理に附し、必要に応じて漂白及び精製する。

(1) 洗滌 化學パルプは、蒸解罐から貯槽に排出されるや、槽の有孔假底を通じて、廢液を濾別除去した上で、水洗に附する。

水洗は、パルプを清水で洗滌するだけの事で、極めて簡単な作

業であるが、出来るだけ少ない水で、出来るだけ短い時間内に、パルプに附着する廢液分を完全に除き去るには、それ相當の洗滌装置を必要とする。それに種々あるが、普通一般にはポーターと稱し、叩解機の圓刃の代りに圓筒篩を用ひ、且つその他側に回轉式の攪拌翼を設けた装置を用ふる。清水は、これをたへず流し入れ、圓筒篩から吸引により流し去る。

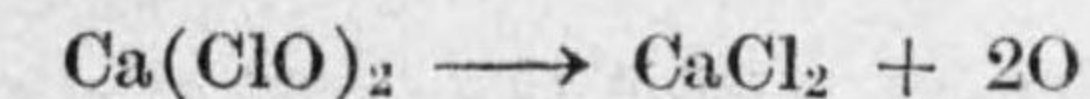
(2) 漂白 漂白はパルプ需要者の要求で行つたり行はなかつたりする。漂白には普通に還元法と酸化法とある。還元法は有色有機物に水素を結合せしめて、これを無色のリュウコ化合物となすにある。但し酸素を奪ひ取つて還元する場合もある。還元漂白はパルプの場合には、リグニンの多量を含有する碎木パルプに限り用ひられる。この場合晒粉による酸化漂白では、リグニンが黄色の鹽素化物を作るので、目的を達し得ない。尤も次でアルカリ處理して、鹽化リグニンを溶解し去ればよいが、併しそれでは多量の鹽素とアルカリとを要し、安價な事の特徴とする碎木パルプの意味が失はれる。還元漂白には亞硫酸を用ふる。併し一般に還元漂白した場合には、空氣酸素の酸化によつて、元の色に戻る缺點がある。

酸化漂白は、活性化酸素で有色有機物を分解し、これを一般に分子の小さい無色又は水溶性のものとなすにある。酸化分解を終極まで進めると、例へば炭水化物ならば炭酸と水とになつて無色

になり、又その一つ手前の蓚酸としても無色になる。併しかく極端に酸化を進めると、肝心な纖維素が分解するので、酸化は、有色有機物が分解して水溶性となる程度で止める。酸化生成物は次で水洗によつて除き去る。

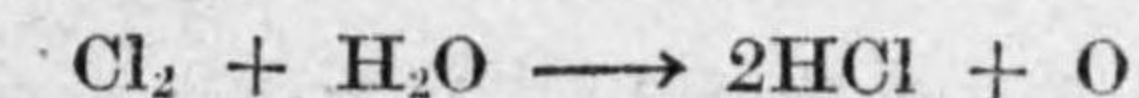
酸化漂白には、酸化劑の重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過酸化水素、過酸化ナトリウム、オゾン等も使用し得られるが、之等藥品は一般に高價なので、特別の場合以外は使用されない。現在普通に用ひられてゐるのは、次亞鹽素酸カルシウム又は鹽素そのものである。前者は普通に云ふ晒粉又は漂白粉である。

之等の酸化機構は、相當に複雑してゐるが、概括的に云ふと、晒粉では、それが水中で



の如く解離し、その發生期の活性酸素が酸化漂白を行ふ。

又鹽素では、水と反應し



で、やはり活性酸素を放出し漂白を行ふ。

晒粉を使用する場合は、それを水に溶解し、活性鹽素の濃度を約 0.1~0.5% とし、これにパルプを浸漬し、常溫で脱色されるまで處理する。

鹽素の場合も大體同様に行はれるが、併しパルプにリグニンが

あると、鹽素が直接リグニンと化合し、黄色の鹽化リグニンを作るので、反應が少しく複雑して来る。

併し鹽化リグニンの生成は、それを利用してパルプ中のリグニンを除去する事が出来るので、却て有利な場合もある。レーヨン・パルプの製造にあつては、リグニンを完全に除去しなくてはならないが、これを蒸解と晒粉漂白とで達しやうとしても出来難く、一般に1~3%のリグニンはパルプに残る。然るにこれを鹽素化して鹽化リグニンとなし、次で苛性アルカリ溶液で鹽化リグニンを溶解し去ればパルプのリグニンは完全に除かれる。かくして後晒粉漂白を行ふと根本的に純白となつたパルプが得られる。

かく鹽素、苛性ナトリウム溶液、晒粉で順次に処理する方法を2段漂白などと云つてゐる。その実施法には種々あるが、普通には圓筒形の槽の中にパルプ濃度18~20%のパルプ水を入れて密閉し、攪拌装置を動かして攪拌しつゝ、その中へ鹽素ガスを吹き入れ、溫度約20°Cで20~30分間處理する。パルプにもよるが易漂白パルプでは、鹽素消費量2~3%に達する。パルプはやゝ黄色となるが、これを水洗した後、1~3% NaOH 溶液に20°Cで約30分間浸漬し、再び水洗した後、活性鹽素0.2%の晒粉溶液で、30°Cで約10時間漂白する。リグニンは完全に除去されると共に、ペントザン及び樹脂の一部も除かれる。一例で次の成績がある。

	精製前	精製後
α 纖維素	74.4	90.6
ペントザン (17.5 %NaOH) (溶液に可溶分)	24.7	9.3
樹脂	0.8	0.2
灰分	0.3	0.2

製精後のものはレーヨン・パルプとして用ひられる。

## 第5章 木材糖化

木材糖化の要旨—稀薄酸による糖化—濃酸による糖化—醱酵

### 第1節 木材糖化の要旨

木材その他一般に植物體は、これを加水分解する時は、その中に含まれる約55%の纖維素の加水分解によつてグルコースを生ずる。グルコースは食用その他に利用出来るばかりでなく、醱酵によつてエタノールとなす事が出来る。尙針葉樹には約6%のマンナンが含まれてゐるが、これも加水分解でマンノースとなり、更に醱酵でエタノールとなる。

纖維素の加水分解は古くから知られてゐた反應であるが、これを利用して木材からグルコース及びエタノールを工業的に製造しやうとする研究も亦古くから試みられてゐた。勿論澱粉及び糖原料を豊富に有する國々では、それ等原料からグルコース及びエタノールを得る事は容易なので、木材糖化を考慮する必要もない譯であるが、これ等の原料に乏しくして、而も木材に豊富な國々では木材糖化は眞剣に研究された。そして前回の歐洲大戰が勃發し、エタノールの需要が激増するや、ドイツ、スウェーデン、カナダ、アメリカ等で、木材糖化の工業化が試みられた。

爾來木材糖化は、エタノールの一新資源と考へられ、各國就中ドイツに於て、熱心に研究が進められ、濃鹽酸を使用するベルギウス法と稀硫酸を使用するショーラー法とが、半工業的規模に於て成功を見やうとするに至つた。本邦に於ても數年前、ショーラー法が實施され、木材糖化に對して、少からざる關心が拂はれるに至つた。

木材糖化は、その主旨に於ては、纖維素及び炭水化物を加水分解するだけの事で、化學反應の上から見れば、比較的簡單である。併しそれを工業的及び經濟的見地から見ると、そこには種々と困難がある。

(1) 木材糖化は不均一反應であつて、木材中の纖維素は、その加水分解に遲速を生じ、最初に出來た糖分は、そのまゝ引き續いて反應圏内にあると、分解を起し、糖の收量を減ずる。依て工業的操作に於ては、木材中の纖維素が一齊に加水分解を起すと共に、出來た糖は、これを反應圏外に取り出す方法を講ずる必要がある。然るにかゝる操作法の解決は容易でない。

(2) 酸を使用するので装置の材料の選擇に困難がある。殊に鹽酸を使用する場合にその困難が著しい。

(3) リグニンその他の副産物を有利に處分して、生産費を低下する必要があるが、それが未だ完成されてゐない。



第2節 稀薄酸による糖化

木材中の炭水化物を糖製造の原料に利用しやうとの考は、既に百年も昔に行はれてゐたのである。キルヒホフ(Kirchhof)が1811年に澱粉を酸で糖化し、澱粉化学に一新紀元を劃したが、ブラコノー(Braconnot)は1818年に濃硫酸で処理すると、繊維素が糖に變る事を發見し、繊維素化学に新しい基礎を與へた。

このブラコノーの方法は、早速、木材糖化に應用され、その工業化さへ試みられたが、併し濃硫酸を用ひたのでは、後述する如く、經濟的に成立し得ない事が分つたので、次で稀硫酸を用ふる方法が研究された。その最初の研究は1856年にメルセンス(Melsens)によつて試みられ、木材粉末を加熱罐に入れ、3~5%濃度の硫酸で180°Cに熱する方法が提案された。本法はフランスで工業的規模で試験されたが不成功に終つた。

他方に稀硫酸の代りに稀鹽酸を用ふる方法が當然考へられるがペイエン(Payen)は1868年に濃度10%の鹽酸を用ひて糖化を試み、尙糖と共にパルプをも得やうとした。

稀薄な酸による糖化は、かくして諸方面で研究されるに至つたが、その中で、シモンセン(Simonsen)は1898年に、糖化に及ぼす酸濃度、處理の壓力(溫度)及び時間の影響を實驗して、最初の數字を示した。その結果の一部を示すと次の如くである。

木材糖化に對する酸濃度、壓力及時間の影響

酸濃度の影響		壓力の影響		時間の影響	
鋸屑 100g + 稀硫酸 500 cm <sup>3</sup> 10 氣壓で1時間		鋸屑 100g + 0.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 500 cm <sup>3</sup>		鋸屑 100g + 0.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 500 cm <sup>3</sup>	
酸濃度%	糖收量, 木材の%	壓力, 氣壓	糖收量, 木材の%	時間, 時	糖收量, 木材の%
0.30	18.4	8	18.2	1/8	22.2
0.58	19.6	9	19.6	1/4	22.5
0.75	19.2	10	19.6	1/2	20.8
1.00	19.6	11	19.2	1	19.6
1.50	5.0 (?)	12	15.2	1 1/2 2	16.6 16.1

シモンセンは木材糖化の最好條件は、酸濃度 0.5%、煮沸壓力 9 氣壓、煮沸時間 1/4 時間、木材と酸との量比 1:5 であるとした。尙シモンセンは糖の生成量が木材中の繊維素全量に比例するところから、糖の根源は繊維素であるとし、又糖の全量を得るには、一度糖化した残りの木材を更に糖化する必要があるとした。この糖を醱酵して得るエタノールの量は木材 100 kg から 6.5 l であるが、實際工業では 2~6 l であるとした。

シモンセンの研究と殆同時に、即ち 1899 年にクラッセン(Classen)は亞硫酸で糖化する方法の特許を得た。亞硫酸のみを用ひてもよいが、これに酸化劑を混合すると尙良いと述べ、その最好條件は、9% H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> を用ひ、140~150°C で1時間熱するにあるとした。併しその後他の人々、例へばコルネル(Koerner)な

どの研究によると、亜硫酸を用ひても特別有利な點はなく、又酸化劑は過酸化水素以外は却て有害であるとした。クラッセンが酸化劑を用ひた目的は、反應時に於て  $H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4$  によつて硫酸を生ぜしめ、この發生期の硫酸を利用しやうとするにあつたが、その効果はないやうである。尙一般的に觸媒の効果も研究されたが、シェラード (Sherrard) の説によると硫酸鹽やスルホン酸は效力がないのみならず却てアルコールの收量を減少せしめる。

併しクラッセンの方法は、その後改良を加へられ、第1次歐洲大戰中、ドイツで一時工業化された。その方法は亜硫酸と共に鹽酸又は硫酸を用ふるにあつて、1回 1000 kg の鋸屑を装入する煮沸罐を使用し、乾燥木材の 1~2% の  $SO_2$  及び 3~4% の  $H_2SO_4$  を加へ、156~170° (7~8 氣壓) に迅速に熱し、20分間で加水分解を止め、内容物を迅速に取り出し、浸出槽に移し、浸出して 6~8% 糖液を得、これを醱酵して乾材 100 kg からエタノール 6~8 l を得た。

然るにその後、糖化の條件は更に多くの人々によつて詳細に研究されるに至つた。ヘーグルンド (Hägglund) は糖化の經濟的成否は木材に對する酸の量、或は端的には水の量で定まるとし、木材 1 に對し水の量を 3 とすべしとし、クレッスマン (Kressmann) も同様の見解を持し、木材と水との量を 1:1.8~2.5 とすべしとした。又シェラード (Sherrard) は糖化の最好條件は、壓力 7.8

氣壓 (175°C), 反應時間 15 分間, 酸量 2.5% (木材に對する  $H_2SO_4$  の%), 木材に對する水の量 1:2 にあるとした。そして酸の濃度が大となると、生成された糖が分解するとして、次の結果を示した。但し酸の濃度だけを 5~30% に變へ、他の條件は全く同一として實驗した。

木材糖化に對する酸量の影響

乾材 100g に對する $H_2SO_4$ g	木材に對する %			
	全還元糖	酸 酵 糖	殘 渣 中 の 纖 維 素	溶 解 せ る 纖 維 素
5	21.98	16.29	31.7	26.5
10	21.54	18.00	20.46	37.74
15	19.71	16.10	13.71	44.50
20	16.00	13.67	8.95	49.25
30	7.28	2.70	2.14	56.06

次にノイマン (Neuman) は糖化處理をした殘物を更に 1回 2回とくり返して糖化し、その都度糖生成量を試験した。

繰返へし木材糖化

番 號	處 理 法	糖 %	アルコ ール%	理論量のアルコ ール生成量に對する 實際の生成量%
(1)	常法により鹽酸で糖化し木材 100g から約 80g の殘物を得た	18.3	5.1	50
(2)	(1) の殘物を 0.5% $H_2SO_4$ で 175° で 15 分間煮沸	16.4	7.2	100
(3)	(2) の殘物を (2) と同様に糖化	13.1	5.5	100
(4)	(3) の殘物を (2) と同様に糖化	12.9	6.5	100

以上の事から、木材をくり返へし糖化する事は有利と考へられる。

次に糖化で得られる糖及びアルコールの量は樹種で異なるが、それに関してはクレッスマン (Kressman) の研究がある。

樹種と糖生成量

樹種(米國材)	還元糖 木材の%	醱酵糖 全糖の%	アルコール 收量 木材の%
針葉樹			
白唐檜	23.6	71.4	8.5
ドグラス樅	21.1	67.4	6.8
西部唐松	29.7	37.9	5.0
西部榎	21.2	77.6	7.6
長葉松	23.1	73.3	8.3
闊葉樹			
樺	20.5	46.3	4.3
砂糖楓	18.9	34.0	3.0
栲	21.2	22.2	2.0
白樫	17.3	50.5	4.1

還元糖の收量は針葉樹でも闊葉樹でも大差ないが、醱酵糖とアルコールとの收量は闊葉樹では極めて少い。その原因は不醱酵性のペントザンが多い爲めである。又針葉樹の中でも唐松からの糖の醱酵度の低いのは、ガラクトースが多いところへ、クレッスマンの用いた酵母にはそれを醱酵する力がなかつたからである。

木材の加水分解で醋酸、蟻酸等の出来る事は知られてゐたが、シェラード (Sherrard) は米國材白唐檜の糖化で生ずる醋酸その

他の成分を定量して次の結果を示した。

木材糖化で生ずる副生物

生成物	加水分解前の木材に対する%	
	加水分解前	加水分解後
エーテル抽出分	0.96	1.08
加水分解による醋酸	1.32	0.116
CH <sub>3</sub> O	4.75	3.99
ペントザン	10.76	1.79
メチルペントザン*	2.61	3.06
セルロース	58.33	39.67
リグニン	29.19	29.63
灰分	0.26	0.06

糖化で醋酸の 90%、ペントザンの 80%、セルロースの 30%、メトキシルの 16% は分離される。

尚ホイザー (Heuser) は糖化罐の排氣を冷却凝縮せしめて、その中から醋酸、蟻酸の外にメタノール、アセトン、 $\alpha$ ピネン、*p*-チモール等を検出した。これ等の成分も回収し得られるが、その方法を巧妙に行はないと、經濟上たいした利益にならない。

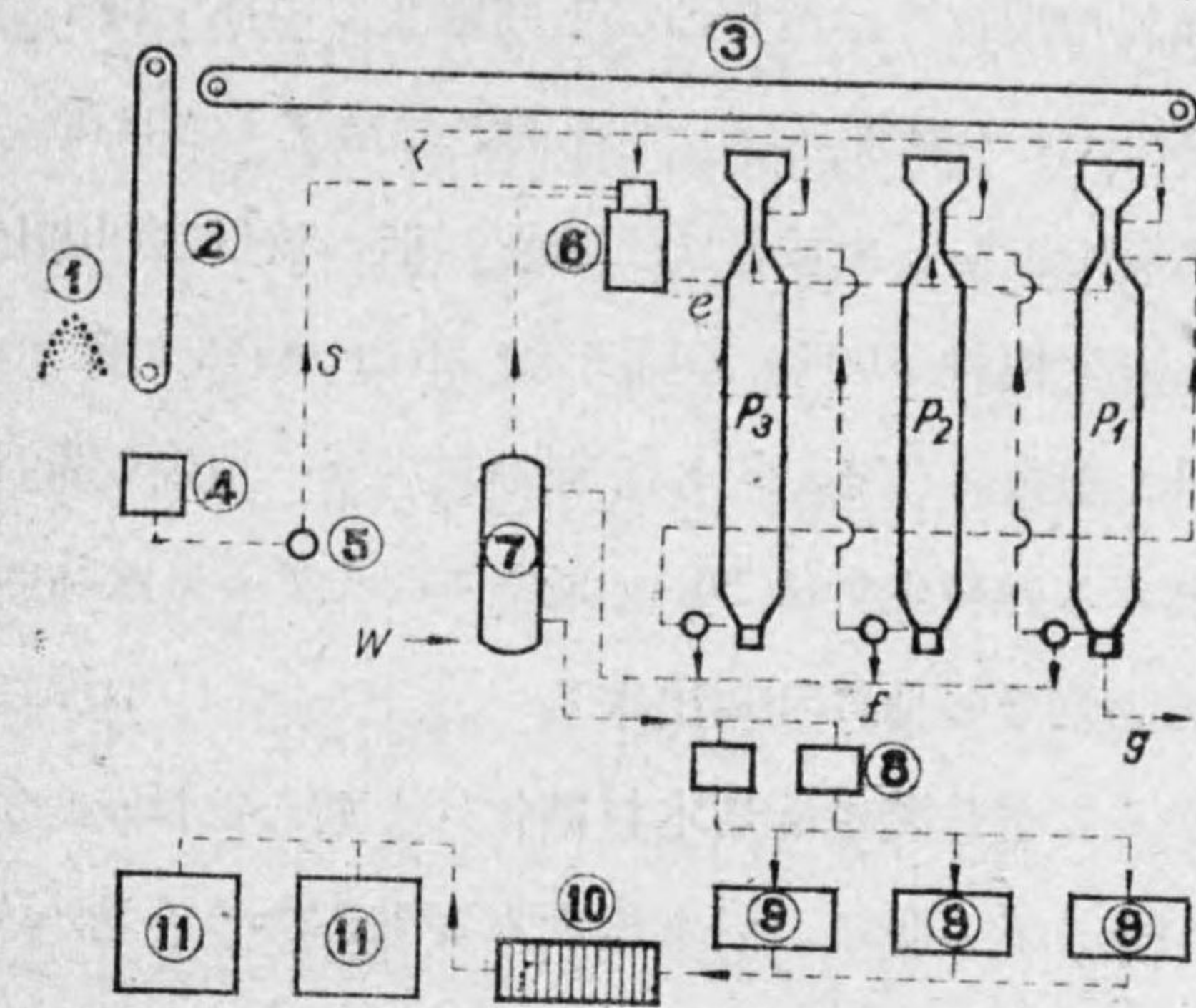
諸以上の如く、多數の研究が行はれると共に他方には、これが工業的企業も屢々試みられ、就中エウエン・トムリンソン (Ewen-Tomlinson) (米特許 763472) の如きは第1次歐洲大戰當時アメリカのジョウヂタウンに工場を設けたが、併しアルコール收量が乾木材 100 kg から僅かに 6 l に過ぎなかつたので、經濟的に成立

しなかつた。

併し稀薄酸による糖化も、その作業条件を工夫すれば、経済的に成立しない事はないと考へて、最近ショーラー (Scholler) はこれが研究を新に進めた。

稀薄酸による糖分の生成率が、理論値よりも著しく低い原因は (1) 木材炭水化物、殊に纖維素が糖化されにくい事と、(2) 木材の組織が糖化反応を遅滞せしめる事と、(3) これ等の障害を克服する爲めに、高温で長時間煮沸すると、糖化は進むが、今度は、折角出来た糖が分解して、蟻酸、レヴュリン酸、フミン質等を作り、糖の収量が減する事とにあるが、ショーラーはこれ等の缺陷を除くために加熱時間を出来るだけ短くし、生成した糖を反応圏外へ追ひやると共に、木材をくり返へし浸出する方法を採用し、第34圖に示す如き装置を設計した。

鋸屑①をエレベーター②、コンベア・ベルト③で運び糖化器  $P_1$ 、 $P_2$  又は  $P_3$  に送入する。糖化器は滲透器 (Perkolator) と稱へられ、内面に耐酸煉瓦を張つた鐵製の直立圓筒で、兩端は圓錐形をなしてゐる。ドイツで工業的試験に使用されたものは、長さ14m、直径 2.4 m、内容  $50 \text{ m}^3$  である。鋸屑を滲透器に装填した上、管  $X$  から水蒸氣を送入して、器内の鋸屑を押し付け、次で酸槽④の中に用意した濃度 0.4% の稀硫酸をポンプ⑤により、管  $S$  を通じて、加熱器⑥に送り、 $170^\circ\text{C}$  となし、管  $e$  を通じて糖化器の頂部



第34圖 ショーラー式木材糖化法系統圖

から器内へ送入する。

糖化器は數個乃至十數個併列せしめる。順環作業となつて後の作業法は次の如く行はれる。 $P_1$ の鋸屑は殆ど滲出し盡されたものとする。新酸を先づ  $P_1$  に入れ、次で一定時間の後に、その底部から抜いて、 $P_2$  へその頂部から送入する。 $P_2$  中の鋸屑は、滲出度が  $P_1$  中のものよりも1回少いものである。かくして、酸液を滲出度の少い器へと順次に送入し、最後に新鮮な鋸屑の入つた器を通して列外へ出すのである。即ち圖に於て  $P_3$  を最後の器とすると、酸液をその底部から抜き出し、管  $f$  によつて冷却器⑦に入れ、貯槽⑧に送り、更に清澄槽⑨に入れ、そこで中和し、加壓濾過機⑩を経て、醱酵槽⑪へ送る。尙滲透器にはリグニンが残る。

本法は加熱時間短く、木材の浸出回数多く、従て糖の分解が起らない上に、その浸出量も多いと云はれてゐる。ドイツのトルネッシュの工場で試験した成績によると、糖の収量は理論値の約65%で、乾燥針葉樹材 100 kg から、糖 50 kg, 酸酵性糖 40 kg, リグニン 30 kg を得てゐる。そしてそのアルコール生成量は 24l である。炭酸ガスの発生量は 20 kg である。リグニンは純度が高く、無灰炭、活性炭その他に利用出来る。

以上要するに稀薄酸による木材糖化は、糖の収量が理論値よりも甚しく少いと云ふ點に、最も重大な弱點があると考へられる。この弱點を除くには、木材糖化反應の諸條件を更に検討して、嚴密に規定すると共に、さうして規定した作業條件を圓滑に完全に遂行せしめ得る機械装置を考案設計する必要がある。ショーラー法はさらした要求に近いものと云へば云へるが、併し未だ完全なものとは考へられない。

併しよく考へて見ると、從來の研究考案と同じ方向に進んだのでは、行き詰る外はないのであつて、何か全く新しい考へ方をしなくてはならないと思はれる。

### 第3節 濃酸による糖化

濃厚な酸を用ひて糖化する方法はブラコノー (Braconnot) によつて初めて行はれたが、その後、1882 年にフレクジッヒ (Flech-

sig) によつて、やゝ詳細な實驗が試みられた。それによると木材に對し 7 倍量の 70%  $H_2SO_4$  を用ひて糖化を行ひ、木材の 67% に相當する糖を得、その中の 70% が酸酵性である事を認め、次で糖を酸酵し、木材 100 g からアルコール 24.8 g を得た。糖化の殘滓としてリグニン 30 g を得たので、糖化は完全に行はれたとした。

併し濃硫酸による糖化は、硫酸の使用量を少くし、その回収を容易に且つ完全に行はなければ經濟的に成立し難いので、これ等 2 點に關する研究が進められた。そしてアーノールド (Arnould), エクストレーム (Ekström), ヘーグルンド (Hägglund) 等の研究が現れたが、これ等の結果から見ると、硫酸は 70% 濃度とし、これを木材に對して同量用ふれば、木材の 60% に相當する糖が得られるが、併し硫酸の回収に關しては、名案が與へられてない。濃硫酸の糖液は水で稀釋し、煮沸し、次で石灰で中和するのであるが、そこに出来る硫酸石灰から硫酸を有利に回収する方法が解決されてない。

然るに他方に 1856 年に、ベカンプ (Bechamp) は纖維素を發煙鹽酸に溶解すると、その溶液中に糖が生成されてゐる事を認めしたが、この鹽酸を使用する方法が、注目を引くに至つた。そして 1880 年にダンヂヴィレ (Dangevilliers) は、濕潤した木材鋸屑に鹽化水素ガスを通して糖化を行ひ、糖化物を眞空罐に移し、過

剰の鹽酸を吸引除去した上、水と共に煮沸し、單に溶解状態にある一部の炭水化物を完全に糖化し、木材糖を製造する特許を得た。

次で 1913 年にウィルステッター及ツェックマイスター (Willstätter-Zechmeister) は濃鹽酸による纖維素の溶解と糖化とに就て詳細な研究を行つた。それによると鋸屑 1 量を比重 1.209~1.213 (15°C) (40~41%) の鹽酸 7 量で處理し、1 時間の後、不溶解のリグニンを濾別し去り、残りの溶液に水、鹽類溶液、アルコール等を加へると、纖維素が沈澱して來るので、糖化は未だ完結されてゐない。糖化を完全に行ふには鹽酸の著大な過剰を用ひなくてはならないと述べてゐる。

併しヘーグルンドは鹽酸用量と糖化度との關係を實驗し、次の如き結果を示した。

尙、鹽酸の用量が少いと、換言すれば溶液中の糖の濃度が高いと、生成した糖の單糖類は、復元を起し、たとへばグルコースは二重糖のイソモルトースになるとした。

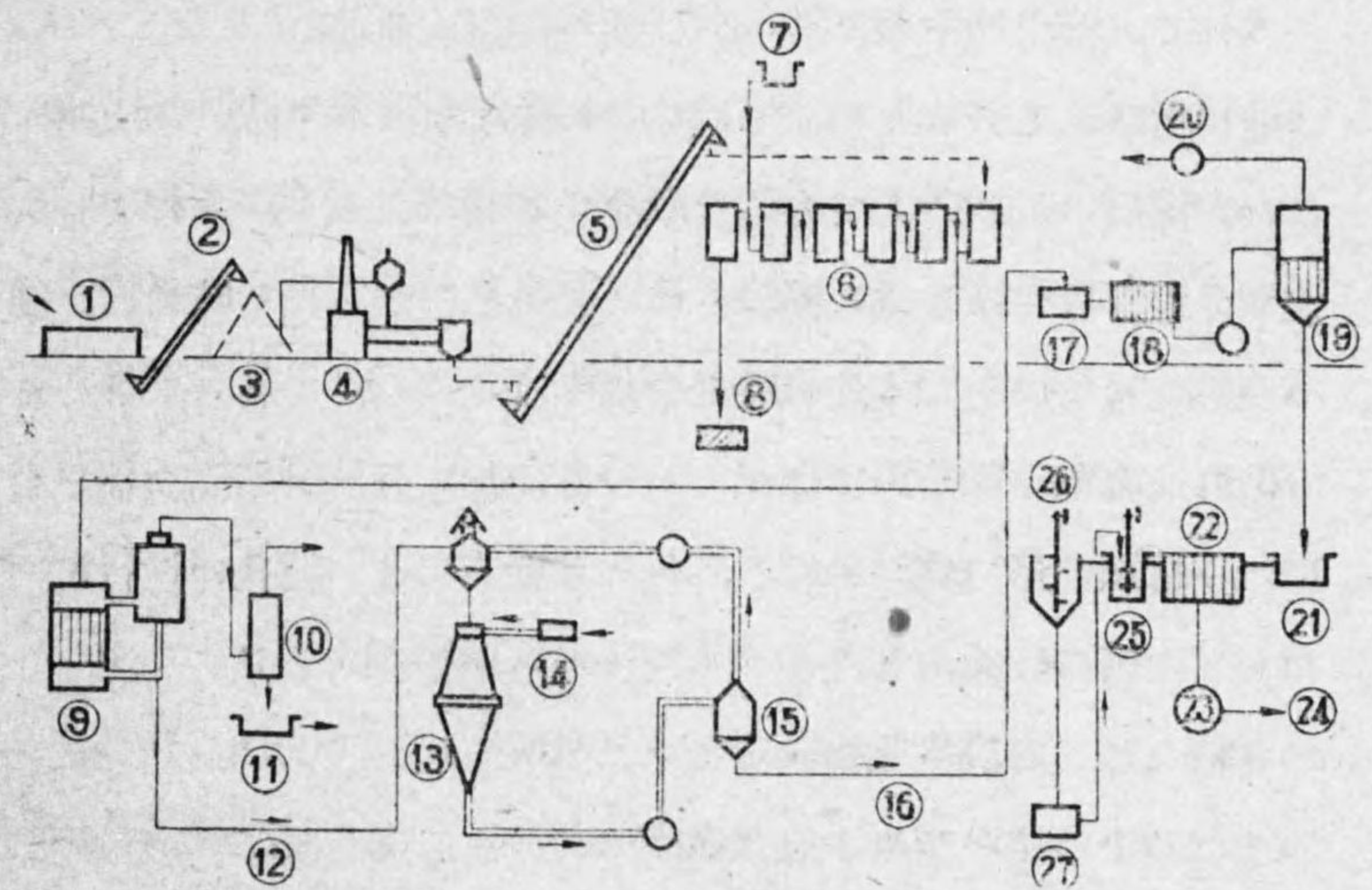
併し以上の結果があるからと云つて、鹽酸の著しい過剰を用ひる事は、經濟的には不得策である。依てオスト (Ost) が既に述べた如く、纖維素の溶解と糖化

木材に対する鹽酸用量と糖生成量

木材 1 容量に對する鹽酸用量 容 量	糖生成量(15°C) 木材に對する%
1	21.6
2	30.0
3	44.4
4	54.5
5	61.4
6	66.5
7	67.2

とを別々にして 2 段に行ふ事とし、鹽酸の出来るだけ少量を用ふるのが有利である。この主旨に従てヘーグルンドは次の如き方法を提案した。少量の鹽酸を用ひて、木材を對流式に浸出し、濃厚な纖維素溶液、例へばその 100 cc 中に浸出物 30 g を含むが如き濃厚な溶液を作り、次でこれを眞空蒸發して鹽酸の大部分を除き、鹽酸の稀薄溶液とし、これを熱して糖化を完全ならしめる。

ヘーグルンドはこの方法を 1917 年特許 (獨乙特許 391969) として發表したが、その後ベルギウス (Bergius) は更に研究を進め 1937 年にその方法をマンハイム・レイノーで工業化するに至つた。その概要は第 35 圖の如くである。



第 35 圖 ベルギウス式木材糖化系統圖

木材はこれを細碎機①で鋸屑よりもやゝ大きい粉末とし、②のエレベーターで③に貯へ、そこから乾燥器④に入れて水分1%以下に乾燥する。乾燥器は回轉爐式で蒸發罐の廢氣で熱する。次で木粉をエレベーター⑤で浸出槽⑥へ送入する。浸出槽は鐵製で特別の耐鹽酸内張がしてある。8~10個を併列する。40%鹽酸を貯槽⑦から浸出槽へ送入する。

浸出操作が順環作業となつて後の作業順序を云ふと、40% HClを炭水化物が殆ど浸出し盡された槽へ入れ、木粉中に殘存する炭水化物を浸出し盡くし、次で順次に浸出回數の少い槽へ送り、最後に新鮮な木粉を入れた槽を通過せしめて列外へ出し、蒸發罐⑨へ入れる。浸出槽中のリグニンは⑧へ排出する。

浸出槽へ入る新鮮な鹽酸の濃度は、前述の如く40%であるが、これが溫度15~20°Cで各槽を順流する間に、リグニンによつて鹽酸分が吸收される爲め稀釋され、最後の槽から出る時には、約32%となる。そしてその時の含糖量は約30%である。併しこの糖分は全部が單糖類ではなく、一部は加水分解が不完全な爲めに、多糖類の形で殘つてゐる。併し又他方には、糖化の進行に平行して、糖の復元が起りイソモルトースが出来てゐる。

糖としての炭水化物濃度%	7.6	15.6	32.2	46.6
その中のイソモルトース%	26.6	32.5	47.1	54.2

尙糖化物の中には、纖維素以外の多糖類から生ずる糖類、例へ

ばマンノース、ガラクトース、キシロース、フラクトース等が含まれてゐるが、これ等糖類の生成量に就ては、ドイツの樅材及松材を實際に糖化して試験した結果があるが、それによると次の如くである。但しその際の糖化生成物の收量は木材の65~70%である。

グルコース	61.9
マンノース	24.7
ガラクトース	4.0
フラクトース	1.4
キシロース	8.0
	100.0

浸出槽で得た糖化液は蒸發罐⑨に送つて蒸發する。蒸發は糖の分解を起さしめないためになるべく低温、即ち40~50°Cで行ふ必要があるが、それには減壓蒸發を行ふのが最もよい。併しその蒸發罐の製作には、材料の點で困難がある。現在では鹽酸に耐へる金屬が得られないので、止むなく珪器を用ひてゐるが、珪器は熱の傳導が悪いので、蒸發装置、殊に加熱管の材料としては經濟上不利である。依て加熱方法が種々と研究されたが、遂に、糖・鹽酸溶液とエマルジョンを作らぬ石油溜分を加熱し、これを直接糖化液に混合して熱する方法が案出されるに至つた。これによると、鹽酸分が蒸發し去つたあとに残る糖液は、容易に石油と分離

するので、分別採取する事が出来る。糖液はシロップ状をなし、その100g中に糖分56g、鹽酸9g、水35gを有する。次でこれを乾燥器⑬に霧状として噴出せしめ、鼓風器⑭から入る熱風によつて残存する鹽酸分を揮發せしめる。鹽酸約1%を含有する固形糖が得られる。尙蒸發器で蒸發する鹽酸は、凝縮器⑩で凝縮せしめ、受器⑪へ取る。

然るにこの固形糖は、イソモルトースの如き復元糖を含むので更に處理してこれを轉化せしめる必要がある。依てサイクロン⑮から管⑯を通して轉化器⑰に入れ、水を加へて固形分10%の溶液とし、加熱し、轉化を行はしめ、次で加壓濾過機⑱を通し、蒸發罐⑲に入れて蒸發し、結晶槽⑳に送つて結晶せしめる。㉑は真空ポンプである。㉑の結晶は更に加壓濾過機㉒で母液と分ち、溶解槽㉓で溶解し、結晶槽㉔で再結晶せしめ、遠心分離機㉕で純粹にする。母液は㉖から醱酵装置㉗へ送る。

ベルギウス法は糖の生成率に於て理論値に近く、一例を見ると乾燥木材100kgから糖66kgが得られてゐる。尙その外に醋酸約2kg、リグニン約30kgが得られる。そしてアルコールの收量は35lに達する。糖收量から云ふとショーラー法よりも優れてゐる。又糖化液が濃厚な點もショーラー法よりも有利である。併し装置及び作業法ではショーラー法より困難が多い。結局兩法の總體的の優劣は俄かに判定し難い。一説にはショーラー法はアル

コール醱酵に適し、ベルギウス法は固形糖の製造に適するとも云はれてゐる。併し兩法共に今後の研究の餘地は多い。

#### 第4節 醱 酵

木材糖化物は、樹種によつて相當に異なるが、大體、グルコースを主成分とし、その他にマンノース、フラクトース、キシロース等を含む。この中グルコース、フラクトースは普通の酵母で容易に醱酵され、マンノースは徐々ではあるが醱酵される。又特種の醱酵菌によつてはキシロースも醱酵される。

醱酵は云ふまでもなく酵母によつて行はれるが、木材糖化物には、酵母の榮養に必要な窒素分、磷分、カリ分が含まれてゐないので、酵母の添加に先立つて、これ等化合物を添加するを要する。窒素分としては主として硫酸アンモニウムを、磷分及びカリ分としては磷酸カリを用ふる。そして溶液の水素イオン濃度を調整し大體 $\text{PH}=4$ となす。尙醱酵液の濃度も大切であるが、糖分を10%内外となすを可とする。醱酵の詳細はこゝには省略する。



## 第6章 木材の炭化

### 熱分解反應—乾溜

木材の熱分解は、木材の炭化又は乾溜と稱へられ、本邦に於ては勿論、歐米に於ても古くから木炭の製造に應用されてゐたが、その際、一方に木炭が得られると共に、他方にメタノール、アセトン、醋酸、木タール等の重要化學藥品が副産物として得られるので、その後、先づ歐米に於ては副生物の生産を目的として行はれるに至つた。

然るにその後、コークスの發明によつて、當時歐洲では木炭の主要用途であつた冶金用木炭の需要が激減し、又メタノール、アセトン、醋酸等が、合成法によつて安價に製造せられるに至つたので、木材熱分解の工業的意義は失はれるに至つた。従て現在では木材の熱分解は専ら燃料用木炭を目的として行はれるに至つた。併し家庭用燃料として多大の木炭を需要する本邦に取つては木材の熱分解は依然として重要な産業と云はねばならぬ。

尙冶金用木炭は曾ては、製鐵に於て、酸化鐵の還元劑として使用されたのであるが、現在でも、スエーデンなどでは、特種の製鐵に使用されてゐると云はれてゐる。コークスに比すると、不純分が少いので純良な鐵が得られる。

### 第1節 熱分解反應

木材はこれを例へば頂部に排氣管を有する容器に入れて外部から熱し、約 $100^{\circ}\text{C}$ に至ると、減量を起すが、併し $275^{\circ}\text{C}$ 内外に達するまでは、その組成に變化を起さない。然るに $275^{\circ}\text{C}$ を越すと、急激に分解を起し $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 等のガスを發生し、醋酸、メタノール、木タール等を溜出する。この時期の反應は發熱で、従て溫度は自づから上昇するが、 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ に至ると、木材は炭化し醋酸、メタノール、木タール等の大部分は溜出し、炭化水素ガスが發生する。更に溫度が上昇すると、溜出分は増加しないが、木炭は炭素に富むものとなる。

木材の熱分解は、結局發熱反應であつて、その生成物の主なるものは、(1) 炭酸ガス、一酸化炭素、ガス炭化水素等から成る永久ガスと、(2) 醋酸、蟻酸、メタノール及其他脂肪族の酸、アルコール、ケトン、エステル等からなる水溶液と、(3) フェノール類からなる木タールと、(4) 木炭とである。

乾溜の反應及び生成物に關しては、從來多數の研究が行はれたが、クラークソンの研究は有名である。クラークソンは木材乾溜を第1次と第2次との2期に分ち、第1次反應では木材の直接分解が行はれ、第2次では主として木タールの分解が行はれるとした。そして第1次反應のみを起さずには、眞空で乾溜するを要すると

第6章 木材の炭化

したが、その生成物として次表を示した。

木材第1次乾溜生成物

100% 木材 (樺)	生成物	生成率 %
2C <sub>42</sub> H <sub>60</sub> O <sub>28</sub>	3 C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> O = 第1次木炭	20.8
	19 H <sub>2</sub> O = 第1次水	16.8
	3 CO <sub>2</sub> = 第1次炭酸	6.5
	2.5 CH <sub>3</sub> COOH	7.5
	HCOOH	2.2
	CH <sub>3</sub> OH	1.6
	C <sub>36</sub> H <sub>43</sub> O <sub>16</sub> = 第1次タール (ピッチ)	36.0
	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O = 第1次タール油, フォルムアルデヒド等	4.2

第2次分解ではピッチの分解が次の如く起る。

ピッチの分解

ピッチ 36%	生成物	生成率 %
	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> = 第2次木炭	21.1
	水	8.0
	炭酸	4.3
	炭化水素	2.8

尚クラーソンは種々の条件の下に於ける醋酸, 蟻酸, フォルムアルデヒド, メタノール, アセトン等の生成を實驗し, 次の如き結果を示した。

樺材の乾溜 (最高温度 400°C)

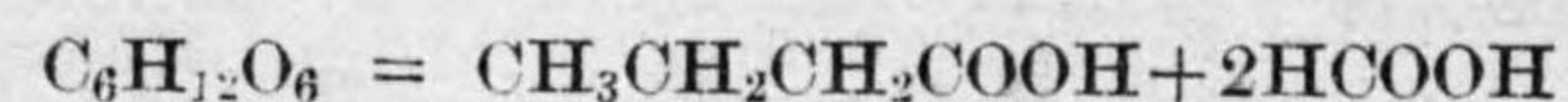
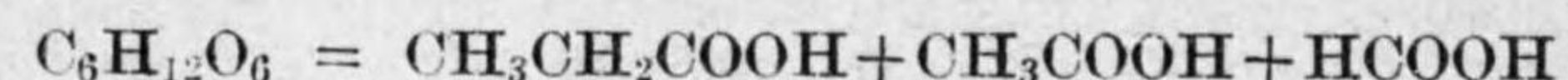
炭化生成物	生成率 (乾燥無灰材に対する%)					
	カソード, 光線真空	5 mm 真空	大気圧 3時間 炭化	大気圧 8時間 炭化	大気圧 16時間 炭化	大気圧 14日間 炭化
木炭	19.38	19.54	25.51	30.85	33.18	39.44
ピッチ (タール)	43.66	37.18	18.0	16.94	10.1	1.8
酸 (醋酸として)	10.20	10.05	7.42	7.57	7.30	6.91
醋酸	7.05	7.05	6.50	6.77	6.58	6.48
蟻酸	2.40	2.30	0.71	0.61	0.55	0.33
メタノール	—	1.20	1.49	1.47	1.50	1.41
アセトン	—	0.03	0.16	0.20	0.22	0.35
フォルムアルデヒド	1.27	1.20	1.00	0.90	—	0.80

樹種による乾溜生成物

乾溜生成物	針葉樹		闊葉樹		
	松	檜	樺	栲	
木炭	37.83	37.81	31.80	34.97	
ガス	CO <sub>2</sub>	10.13	10.30	9.96	10.90
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.23	0.20	0.19	0.20
	CO	3.74	3.78	3.32	4.22
	CH <sub>4</sub>	0.59	0.62	0.54	0.47
メタノール	0.88	0.96	1.60	2.07	
アセトン	0.18	0.20	0.19	0.20	
醋酸メチル	0.01	0.02	0.02	0.03	
醋酸	3.50	3.19	7.08	6.04	
CH <sub>3</sub> COONaに於る有機物	8.03	7.75	8.15	5.88	
タール	11.79	8.08	7.93	8.11	
水	22.27	25.70	27.81	26.58	
損失	0.82	1.39	1.41	0.32	

又樹種により乾溜生成物は異なるが、クラークソンが獨乙材に就て行つた結果は前表の如くである。

以上の研究實驗によつて、木材乾溜の大體の様子は分る。併し各生成物が木材の何れの組成から生ずるかは興味あると共に難かしい問題である。水が脱水作用によつて生ずる事は疑なく、メタノールがリグニンから生ずる事も確である。醋酸は一部はリグニンから、又一部は炭水化物から生ずると考へられる。アシャン(Aschan)は醋酸及びその同族體が炭水化物から生成される反應を次の如く説明した。

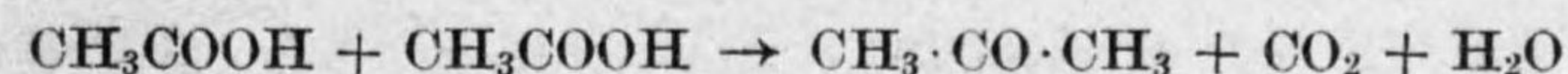


一般に濶葉樹材は針葉樹材よりも多量の醋酸を生ずるが、その原因は、前者が後者よりもペントザンに富むにあると考へられる。従て醋酸はリグニンからも生ずるが、大部分ペントザンから生ずると云つてよい。

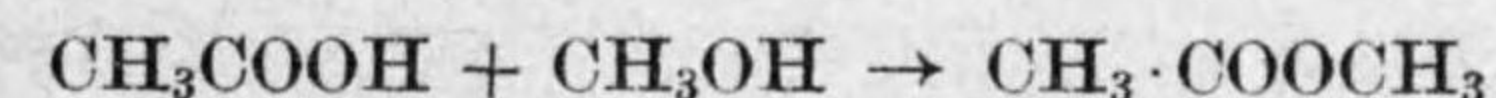
木タールは木材の主成分、即ち炭水化物、リグニン及び樹脂から生ずる。併し炭水化物からは脂肪族化合物が生じ、リグニンからは芳香族化合物が生ずると考へられる。後者にはフェノール類殊にプロトカテキン酸、コニフェリル・アルコール等も存在する。又ペントザンからはフルフラール及びその他のフラン化合物が生

ずる。

アセトン及び高級ケトン等は夫々對應するカルボキシル酸から生ずるものと考へられる。例へばアセトンは醋酸から



によつて生ずると考へられる。又少量ながらエステルも生成されるが、これも酸とアルコールとから、例へば



の如く出來ると考へられる。

不凝縮ガスは、大體木材の16~18%に相當する量を生ずるが、その組成は平均して、

CO <sub>2</sub>	50~56 容量%
CO	28~30 "
CH <sub>4</sub>	11.5~18 "
高級炭化水素	2~3 "
H <sub>2</sub>	0.5~1 "

である。

これ等ガスの生成は、主として第1次第2次生成物の分解によるものであつて、例へばCO<sub>2</sub>は不揮發酸が



の如く分解して生じ、又COは蟻酸が



の如く分解して生ずると考へられる。

尙木炭の生成率と組成とは乾溜温度で異なるが、その一例としてクラークソンの研究がある。

乾溜温度と木炭の性質

炭化温度 °C	炭化時間 時	収量 %	木炭組成%	
			C	H
200	48	91.8	52.3	6.3
250	48	65.2	70.6	5.2
300	24	51.4	73.2	4.9
400	5	40.6	77.7	4.5
500	—	31.0	89.2	3.1
600	—	29.1	92.2	2.6
700	—	27.8	92.8	2.4
800	—	26.7	95.7	1.0
900	—	26.6	96.1	0.7
1000	—	26.8	96.6	0.5
1100	—	26.1	96.4	0.4

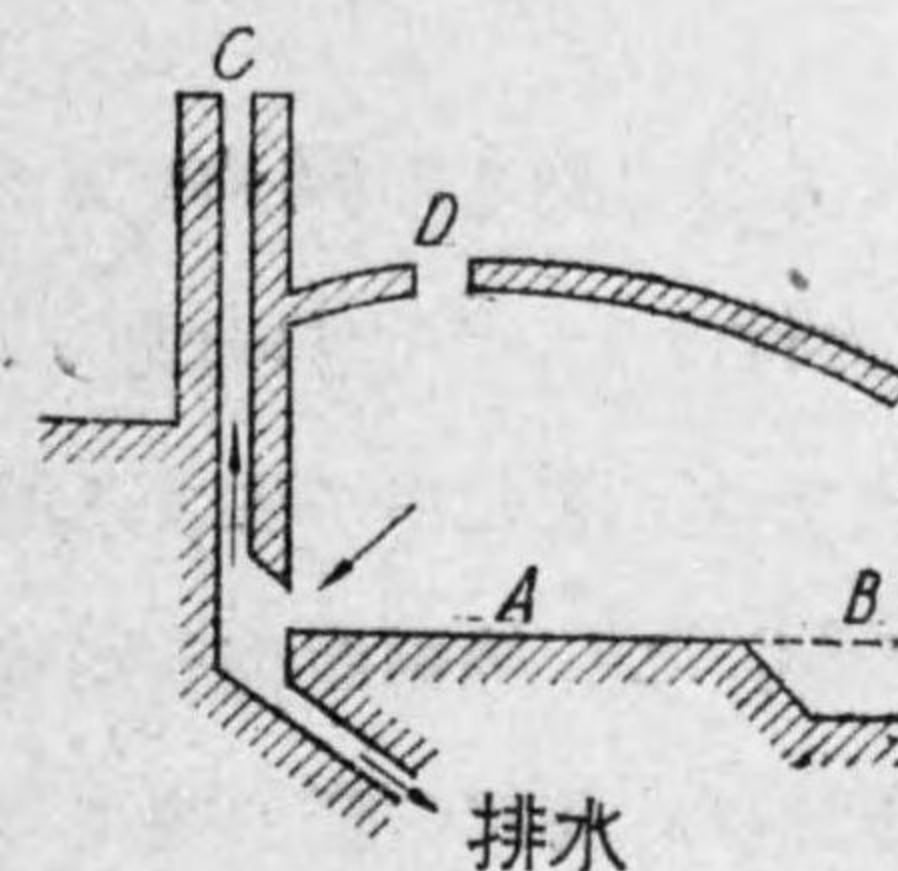
木炭は、炭化温度の高い程、炭素に富み、堅硬で、発熱量も高い。

### 第2節 乾溜

木材乾溜には、現在、木炭の生産のみを目的とする方法と、木炭と共に副生物をも採取する方法との2種がある。

(1) 木炭のみを製造する方法 本法は現在本邦に於て行はれてお

るもので、その実際方法には、多数の種類があるが、最も普通なのは窯を築いて行ふ方法で、これに土窯法と石窯法とある。何れ



第36圖 木炭窯

の式でも、窯は馬蹄形に近い水平横断面をなし、天井は弓形をなしてゐる。土窯は土で、石窯は石で築く。

窯は第36圖に示す如くであるが、先づAで柴、木屑等を燃して窯の内部を乾燥し、次でA内に長さ70cm位の木材を縦横に並べて積み、点火室Bでその一部を燃焼し、次で火焰がA内に傳播するに至るや、窯底の風口を残して他の口を閉じ、炭化を進める。

点火した後は、煙突Cを出る煙の色と臭とによつて、炭化の進行を判断し、煙切れが近付けば、通風を漸次大とし、温度を高め、俗に云ふネラン(精練)を行ふ。4~5時間を要する。

次で消火を行ふが、その方法が石窯と土窯とで異なる。石窯では赤熱した木炭を外部に掻き出し、砂、灰、粉炭から成る消粉を掛けて消火する。これを火取法と云ふ。石窯では一般に炭化温度が300°C内外、ネラン温度が1400°C内外であつて、その木炭は堅く、俗に堅炭と云ひ、又白粉が付いてゐるので白炭とも云ふ。土窯ではネランの後、通風と煙道とを密閉し、1~2晝夜放置冷却

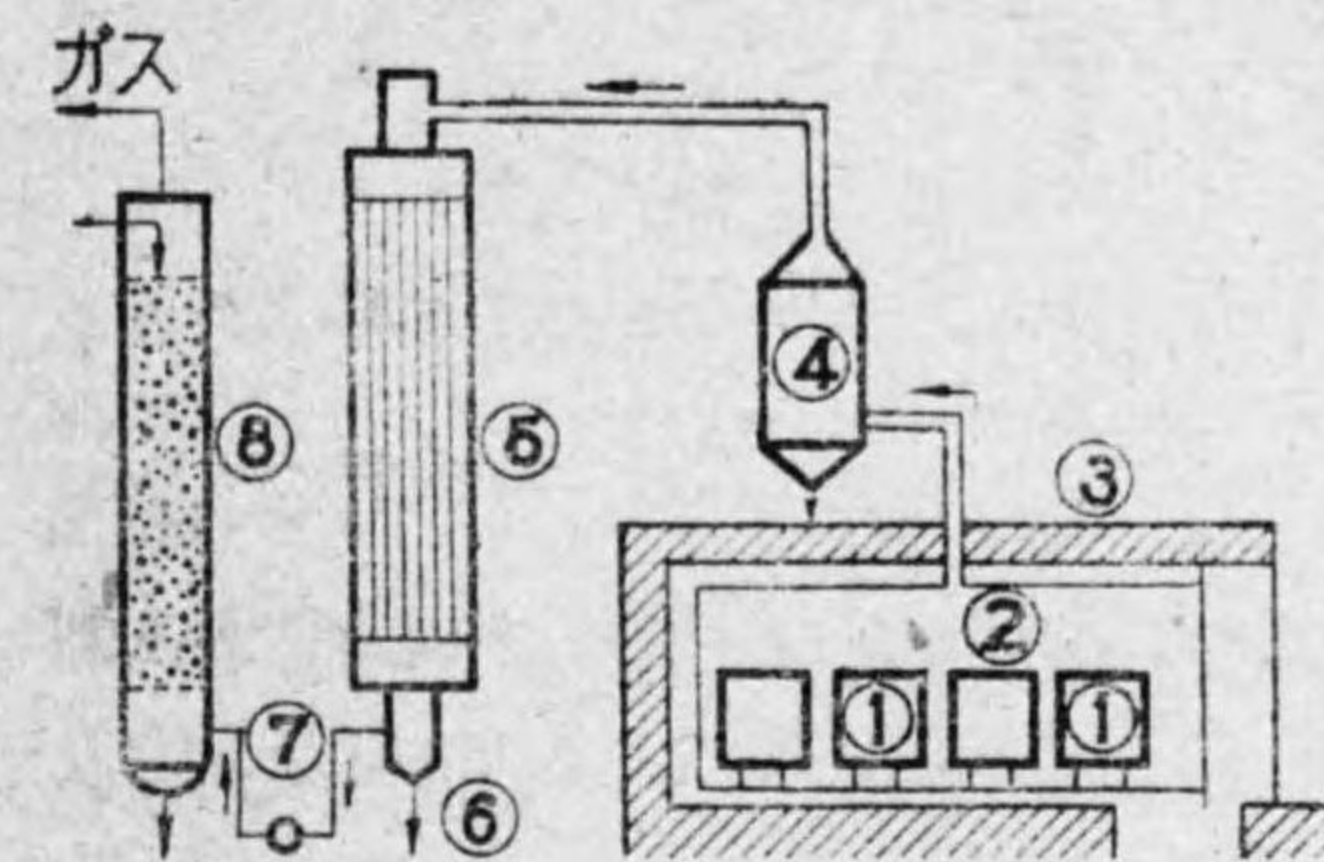
する。火消法と云ふ。土窯では炭化温度450°C内外、ナラシ温度800°C内外で、その木炭は軟いので軟炭と云ひ、又黒炭、土窯炭とも云ふ。

木炭の種類は製法で異なるが、又樹種によつて異なる。例へばカン炭は硬くして火力強く、ナラ炭は軟くて火付はよいが火持は悪い。

(2) 副産物を回収する方法 前記の方法では、炭化中に生ずる醋酸、メタノール、木タール等は失はれるが、これ等副産物を回収する方法も行はれる。その最も簡単な方法は、前記の窯の煙出口の先端に、凝縮器と受器とを附し、溜出物を凝縮捕集するにある。凝縮器には土管を用ひ、空気冷却し、受器には桶を用ふる。木材に對し約4%の醋酸が12%濃度の水溶液として得られる。併しメタノールは回収出来ない。酸液は石灰で中和し、その溶液を煮詰めて醋石とする。

併しかゝる方法は、甚だ不徹底なので、回収を完全にする爲め種々の乾溜装置が設計されたが、その有名なものにはマイヤーの装置がある。今日では副産物回収が殆ど行はれてゐないので、本法も現在では重要とは云へないが、参考の爲めその主旨を述べると第37圖の如く、木材を鐵枠で作つた車①に積み、その多數を直徑約2m、長さ約10mの煉瓦製水平レトルト②に入れる。レトルトは窯③の中に据付けられ、外部から熱せられる。炭化の進行と共に發生する溜出物は、レトルトの天井にある排氣管からタ

ール分離器④に入り、タール分を放出し、多管式直立冷却器⑤に



第37圖 副産物回収式木炭窯

入り、醋酸及びメタノールを凝縮する。凝縮物は⑥へ出る。未凝縮のガス分はこれを扇風機⑦でスクラッパ⑧へ送り、残存する醋酸分を凝縮せしめ、ガスはレトルトの加熱に用ふる。

乾溜後、木炭はレトルト外の冷却器にあけて冷却する。醋酸及びメタノールを含む凝縮分は中和槽に入れ、石灰を加へて中和する。醋酸石灰9~12%、メタノール3~4%を含有するが、これを蒸溜してメタノールを溜取し、あとに残る醋石溶液は蒸發濃縮し、乾燥固化し、醋石となし、これを減壓加熱釜に入れ、強硫酸を加へて分解し、醋酸を生ぜしめ、これを再蒸溜し氷醋酸とする。

# 索引

## ア

苜	156
アセチルカービノル型	120
アビエン酸	137
亞麻	31
亞硫酸ガス	159
亞硫酸蒸解法	156
亞硫酸パルプ	152
亞硫酸法	155
アルカリ纖維素	66, 72, 96
アルコール・パルプ	190
アルドール酸	174
安息香酸	138

## イ

維管束系	7
イソヘキサピン酸	118
イソモルトース	219
イタリー小麥藁	186
印刷筆記用パルプ	154
印刷用紙	153

## エ

永久細胞	6
蝦夷松	145
エタノール	172, 204
エチルエーテルワニリン	118
エチル纖維素	71

鹽化亞鉛溶液	81
鹽化リグニン	183, 202
鹽素	201
鹽素法パルプ	183

## オ

オゾン	201
オレイン	141
オレヲ樹脂	137

## カ

化學的パルプ	151
濶葉樹林の構造	14
濶葉樹パルプ	146
カテコール	140
假導管	6, 10
過酸化水素	201
過酸化ナトリウム	201
苛性ナトリウム	176
カプロン酸纖維素	70
過マンガン酸カリウム	201
紙	88
紙用パルプ	153
ガムベンゾイン	138
火薬	105
ガラクトース	210
還元糖	210
還元漂白	200
雁皮	144

索引

乾溜.....228  
 γ 纖維素..... 24

キ

機械的パルプ.....150  
 キサンティン酸エステル..... 65  
 キシレン・スルホン酸ナトリ  
 ーム・パルプ.....189  
 稀薄酸による糖化.....206  
 基本組織系..... 8  
 吸水性..... 34  
 強綿.....106

ク

グアヤシル基.....119  
 クラフトパルプ.....117  
 グリセリン型.....120  
 グルコース..... 38  
 クロックス・ビバン(Cross Bevan)  
 纖維素..... 24  
 クロール醋酸パルプ.....188  
 桑.....144  
 禾本科莖幹の構造..... 18  
 禾本科パルプ.....147, 198  
 緩除解法.....168

ケ

形成層..... 10  
 限外顕微鏡..... 45

コ

コウカイ  
 叩解..... 90  
 コークス.....222  
 擴散速度法..... 48  
 擴散速度..... 45  
 楮.....144  
 厚膜細胞..... 6  
 コルク細胞.....6, 9  
 コルク組織..... 7

サ

サイズ..... 92  
 最迅速蒸解法.....168  
 細胞..... 5  
 細胞壁..... 11  
 碎木パルプ..... 154,191  
 醋酸纖維素..... 70  
 醋酸纖維素人造纖維.....104  
 醋酸纖維素塗料.....110  
 醋酸纖維素法.....103  
 醋酸フルフラール.....136  
 酸化銅アンモニヤ溶液..... 81  
 酸化銅アンモニヤ法.....102  
 酸化漂白.....200  
 晒粉.....201  
 サルフェート・パルプ.....152,154  
 サルフェート法.....176  
 酸性亞硫酸石灰.....158

索引

シ

次亞鹽素酸カルシウム.....201  
 實驗式..... 34  
 樹脂..... 136,163  
 樹脂質..... 21  
 秋材假導管..... 12  
 春材假導管..... 12  
 抄紙..... 94  
 樟腦.....107  
 正ブタノール.....127  
 蒸解液.....158  
 蒸解罐.....164  
 蒸解反應.....162  
 蒸解法の組成.....161  
 硝酸纖維素..... 61,63,105,107  
 硝酸纖維素塗料.....110  
 硝酸パルプ.....187  
 植物..... 1  
 植物體組成分の測定..... 20  
 熟成..... 97  
 弱綿.....106  
 純綿纖維素..... 30  
 韃皮..... 17  
 韃皮纖維..... 101, 44  
 韃皮纖維素..... 31  
 韃皮柔軟細胞..... 10  
 韃皮の構造..... 16  
 韃皮部..... 10

柔軟細胞..... 6  
 重クロム酸カリウム.....201  
 重合度..... 25,51  
 鞣劑.....127  
 試料の調製..... 21  
 シリングアルデヒド.....117  
 滲透壓..... 45  
 滲透壓法..... 49  
 針葉樹.....145  
 針葉樹材の構造..... 12  
 針葉樹パルプ.....146  
 人造纖維..... 94

ス

ステアリン.....139  
 ステアリン酸纖維素..... 70  
 水分..... 21  
 ステープル・ファイバー.....100

セ

石灰石法.....160  
 石灰乳式.....160  
 纖維..... 6  
 纖維素エステル..... 58  
 纖維素エステル用パルプ.....154  
 纖維素エーテル..... 70  
 纖維素の一般性質..... 33  
 纖維素の應用..... 88  
 纖維素の吸収..... 77

索引

繊維素キサンティン酸ナトリウム……………66  
 繊維素結晶単位胞……………43  
 繊維素のコロイド性……………44  
 繊維素の定量……………22  
 繊維素の酸化……………55  
 繊維素の脂肪酸エステル……………69  
 繊維素の膨潤……………79  
 繊維素の分子構造……………36  
 繊維素分子の配列……………53  
 繊維素分子の大きさ……………47  
 繊維素の溶解……………80  
 全繊維素……………24  
 セルロイド……………107  
 セロピオース……………38  
 セロファン……………104  
  
 ソ  
 ソーダ廃液……………180  
 ソーダパルプ……………152  
 ソーダ法……………175, 179  
  
 タ  
 タイプライター用紙……………144  
 竹……………158  
 ターペンタイン……………137  
 タンニン……………139  
  
 チ

チオリグニン……………178  
 チップ……………158  
 デメチルサルファイド……………182  
 着色……………93  
 超遠心力法……………50  
  
 ツ  
 樽……………145  
  
 テ  
 低粘度硝酸繊維素……………110  
 デルマトゾーメン……………57  
 填充……………92  
  
 ト  
 導管……………6, 10  
 唐檜……………145  
 透析……………44  
 トドマツ  
 根松……………145  
 トール油……………182  
 トラケイド……………6, 10  
 トリメチル繊維素……………40  
 トリフェニルフォスフェート……………109  
 塗料……………109  
 トリクレシルフォスフェート……………109  
  
 ナ  
 ナトリウム……………175, 176

索引

ニ  
 肉桂酸……………140  
  
 ネ  
 熱傳導度……………34  
 燃料用木炭……………222  
 ネリ……………88  
 粘度……………45  
 粘度法……………50  
  
 ノ  
 濃酸による糖化……………214  
  
 ハ  
 廢液アルコール……………172  
 發射薬……………106  
 醸酵……………221  
 パイロキシリン・ラッカー……………110  
 パルプ……………143  
 パルプの種類……………149  
 パルプの性質……………169  
 パルプの後処理及精製……………199  
 パルミチン……………139  
 バガス……………158  
 バレリアン酸繊維素……………70  
  
 ヒ  
 皮部……………10

比重……………38  
 筆記用紙……………153  
 比熱……………34  
 漂白……………200  
 漂白可能のパルプ……………179  
 漂白粉……………201  
 表皮……………9  
 表皮系……………7  
 β 繊維素……………24  
 β ビネン……………137  
 ビッチの分解……………224  
 ビマリン酸……………137  
 ビロガロール……………140  
  
 フ  
 フィブリル……………57  
 フェニルプロパン……………116  
 フェノール類……………128  
 フルフラール……………27, 130, 133  
 フルフリルアルコール……………136  
 分生細胞……………5  
 ブタノール・パルプ……………190  
 ブチル酸繊維素……………70  
 プロピオン酸繊維素……………70  
  
 ヘ  
 ヘミセルローズ……………131  
 ヘミ繊維素……………25  
 ペイエン……………206



索引

ペクチン..... 28  
ペントザン .....27, 130, 162  
ペーカー.....160  
ペクチン質..... 17  
ベルギウス.....220  
ベルトルム酸.....118  
ベンジル繊維素塗料.....111

ホ

包装紙.....144  
包装用紙.....154  
ホーロ繊維素..... 25  
紡錘細胞..... 6  
楮襖.....195  
楮襖パルプ.....196

マ

マスチック.....138  
マーセリゼーション..... 76  
松類.....146  
マンナン .....28, 162, 204

ミ

ミセル.....54, 57  
ミッチェルリッヒ法.....160  
三極.....144

ム

麥藁パルプ.....147

メ

メチル繊維素..... 71  
メルカプタン.....182  
綿繊維.....141

モ

毛茸..... 7  
木材乾溜.....223  
木材の構造..... 9  
木材の炭化.....222  
木材糖化.....204  
木材パルプ.....145  
木タール.....226  
木質繊維..... 10  
木材繊維素..... 32  
木質部..... 10  
縦.....143

ヤ

冶金用木炭.....222

ヨ

洋紙..... 89

ラ

ラウリン酸繊維素..... 70  
ラメラ..... 57

索引

リ

硫化..... 97  
硫酸鹽法.....176  
リグニン.....10, 26, 111, 162  
リグニンの構造.....116  
リグニン・スルホン酸.....128  
リグニン・スルホン酸カルシ  
ウム.....126  
緑色細胞.....7, 9  
リンター・パルプ.....196

レ

レーヨン..... 98

レーヨン用パルプ.....170

ロ

ロジン .....92, 137

ワ

和紙..... 88  
綿繊維.....143  
ワニリン.....117, 125

ウ

ヴィスコース..... 66  
ヴィスコース人造繊維..... 96

昭和19年2月10日 印刷 發行部數5,000  
昭和19年2月28日 第一刷發行

出版會承認  
い 140318 號

木材の化學及化學的應用

定價 2圓20錢  
特別行爲稅 12錢 合計 2圓32錢  
相當額

著者 厚木勝基

發行者 小川菊松  
東京都神田區錦町1,5

印刷者 小坂孟  
牛込區市谷加賀町1,12

印刷所 東東一大日本印刷株式會社  
牛込區市谷加賀町1,12

發行所 株式會社 誠文堂新光社

東京都神田區錦町1,5 會員番號 114506  
電話・神田 2126—2129 振替・東京 6294

配給元 日本出版配給株式會社  
東京都神田區淡路町2,9

昭和19年2月10日 印刷  
昭和19年2月28日 第一刷發行

發行部數5,000

出版會承認  
い 140318 號



### 小川の化學及化學的應用

定價 2圓 20錢  
特別行爲稅 12錢  
相當額 合計 2圓 32錢

著者 厚木勝基

發行者 小川菊松  
東京都神田區錦町1,5

印刷者 小坂孟  
牛込區市谷加賀町1,12

印刷所 東東一大日本印刷株式會社  
牛込區市谷加賀町1,12

發行所 株式會社 誠文堂新光社

東京都神田區錦町1,5 會員番號 114506  
電話・神田 2126—2129 振替・東京 6294

配給元 日本出版配給株式會社  
東京都神田區淡路町2,9

# 新 輯 工 學・技 術

監 厚木勝基 荒川大太郎  
修 飯高一郎 富塚 清

## 發 刊 の 言 葉

今日、科學の劃期的振興が重要國策の一として叫ばれてゐるが、現在の急迫せる情勢下における科學の振興は、特にこれを工學並びに技術の角度より取上げなければならないと信ずる。なぜならば、工學並に技術は、我國最大の國家的要請たるところの高度國防力、高度生産力の直接根幹をなすものであり、工學・技術の振興こそ先づ最初に考慮さるべき刻下の重大案件であるからである。工學・技術は産業、軍事、交通等と密接不可分の關係を持つのみならず、その發達が高度化するに従つて、政治、經濟、文化の領域において發動する機能はますます大となり、今後の社會の動向を決する最も重大なる要素となつて來る。しかも今日の如き高度の發達段階に到達せる工學・技術は科學と密接な關聯性を有し、その間に明確なる一線を劃することは不可能である。工學・技術は科學的理論や法則の單なる應用でないと同時に、科學的理論や法則の上に立脚して始めてその發展を期待し得る。

本新輯は、かかる必然的な工學・技術の史的發展に稽へ、その收めるところの内容を、廣く科學一般を避けて、築造・機械・電氣・應用化學・金屬・應用力學・應用物理等の工學並に技術の部門に限定し、各分野に互り平易な記述を試みて、一般の人々に工學に對する正しい理解と認識を與へ、併せて生産技術の向上に役立たせたいと考へてゐる。

既 刊		
輕 金 屬 と 輕 合 金	理 研 所 員 工 學 博 士	飯 高 一 郎
紡 織 織 維	九 大 助 教 授	海 江 田 弘 也
木材の化學及化學的應用	東 京 工 業 大 學 教 授 理 學 博 士	祖 父 江 寬
航 空 燃 料 の 化 學	東 京 帝 大 教 授 工 學 博 士	厚 木 勝 基
電 氣 材 料 金 屬 篇	商 工 省 東 京 工 業 試 驗 所 技 師 工 博	堀 口 博
船 舶 無 線	東 京 工 業 大 學 助 教 授 工 學 博 士	齋 藤 幸 男
	日 本 放 送 協 會 業 務 局 長	荒 川 大 太 郎



47

3

47-813



1200501261957

終