

といふ點に關しては (a) の考へのみではこの結果は説明し難いのである。故に各年輪の部分は後天的に樹木の生長途上で分子、ミセルの崩壞、或は外部組織の減少行はれ、特に樹木の幼年期に生じた部分ではこの現象が急激に起つてゐると考へられる。この第 2 期の現象は高齢の樹木の中央が屢々空洞化してゐる點を考へ併

せれば、その生活機能の減退と何等か相關關係が存在するやうに思はれる。

終りに臨み本研究の遂行に當り終始御懇篤なる御指導を賜つた吳祐吉先生に厚く御禮申し上げます。

(臺灣總督府工業研究所有機化學工業部) (昭和 16 年 6 月 3 日受理)

(昭和 16 年 4 月 第 44 年會講演)

(246) バガスより酒精製造に関する研究 (第 1 報)

鹽酸によるバガス中のペントザン除去に就て

市川 信敏・山下 武夫・葉 炳 賢・加野 元彦

結 言

纖維素又は木材を原料としてこれが糖化による糖類、或は更に進んで酒精を製造せんとする研究は、既に多數の人々の研究對象となり、且又その研究も既に遠く 19 世紀に端を發せるも、糖收量渺き或は使用器材の耐藥液性の脆弱等の爲め充分なる發達を見るに至らざりしも、輒近從來の糖收量の低き原因に對する基礎的研究の進展並に各種耐藥液器材の出現により急速に發展せんとする機運にあり。

著者等は臺灣に於ける製糖副産物たるバガスが未だ嘗て上述の如き目的を以て研究せられたることなきにより、これをひいて酒精を製造せんと志したるが、その目的達成の途上に得らるべき各種の副産物をも夫々それ等に適したる用途に充てしめんが爲め、既に獨逸に發達を見たるベルギウス (Bergius) 法或はショラー (Scholler) 法が原料より直に糖化生成物を得るが如き方法を避け、先づバガスの有する纖維素に對して可及的損傷を與へずしてペントザンを除去し、次の段階に於てその纖維素の糖化を行はしむる方法を探らんと欲したり。しかしてペントザンを除去すべき方法の中主なるものを掲ぐれば

- (I) 常壓にて稀薄なる酸に依て加水分解を行ふ。
- (II) 加壓下に微弱なる酸性に於て蒸煮す。
- (III) 加壓下に於て水にて蒸煮す。

等にして、これ等の方法の優劣を比較せんには種々の實驗的結果を綜合し最終的に判斷するの要あり。即ち (I) によれば (II), (III) に比し藥液の使用量大なること、又使用器材が強度の耐酸性を有すべき等の不利を免れざるも一方 (II) 又は (III) の場合には器材が耐壓性なるべきこと、及び (I) に比して高温度を要するが故に燃料費等に於て (I) に一步を譲らざる可からざる等の點あり。即ち何れの手段によりてペントザンの除去を行ふ可きやは實驗結果の整備に俟つの外なし。

本報に於ては上記 3 種の方法を夫々詳細に試験研究したる結果の中 (I) に就て得られたる結果の概要を記述すべく、(II), (III) の方法によりて得られたる結果は各々稿を更めて報告せんとす。

しかして稀薄なる酸としては硫酸及び鹽酸の二つに就て考慮し得らるとも、著者等は臺灣に於ける硫酸の自給自足が圓滑に行はれ難き點、並に臺灣が種々工業的要素の關係上海小溶存物の電解工業

の發達を確信するものなるが故、酸として鹽酸を採用し本研究を進めたり。

これ本報所載の方法を便宜上「鹽酸法」となせる所以なり。

しかして以上の目的を達せんが爲めの最適條件を求むべく次の順序に従ひ實驗的研究を行ひたり。

- I. 鹽酸濃度の選定
- II. 反應温度の決定 (鹽酸濃度一定として)
- III. 鹽酸と試料との割合 (鹽酸濃度及び温度一定として)
- IIII. 處理時間數の決定 (鹽酸濃度、温度、試料割合を一定として)

實 験 の 部

實驗に供したるバガスはその成分第 1 表の如し。

| | | | |
|----------------|--------|-------|--------|
| 水分 | 0.95% | 灰分 | 1.92% |
| 熱水可溶分 | 13.50% | 全纖維素 | 52.88% |
| 1% 苛性ソーダ可溶分 | 35.55% | リグニン | 17.01% |
| アルコール、ベンゾール抽出物 | 4.59% | ペントザン | 26.88% |

但し試料バガスは主として POJ 2725 品種の壓搾穀にして昭和 12 年臺灣製糖株式會社臺北製糖所より入手せるものなり。

試料としては實驗の結果を出來得る限り均一にする目的の爲めに、ワイレー (Wiley) の粉碎機によつて 0.7~0.9 mm. 程度の細末としたものを 100°C の乾燥器中に 3 時間以上乾燥恒量となしたるものを用ひたり。

操作法としては普通この種の反應に使用せらるゝが如き三つ口フラスコにより、これに夫々冷却器及び温度計、攪拌器をつけ水浴上に加熱して行ふときは、試料の比重輕き爲め攪拌によつて器壁に附着するもの多く、爲めに鹽酸との接觸均等を缺き従て同一條件の定量の結果に於ても屢々不均一なる値を示し、不適當なるを認めたるを以て次の如き方法に依れり。即ち電氣恒温器内に振盪装置を裝備して豫め室温にて計量したる鹽酸を 1 l の細口壺 (A) 中にて實驗所要の温度より約 10°C 高く加温し置き、別に乾燥器もそれに附屬せる温度調節器により實驗所要温度より約 10°C 高めに加熱し、これ等の準備終了をまつて速に所要の試料を前記細口壺 (A) 中に投入し乾燥器内の振盪装置に裝備す。反應壺中の温度は該壺に施すべき栓に附屬したる温度計によりて測定

第 2 表 (その 1)

| 実験 番 号 | バガス量 (乾燥) (a) g | 鹽酸 濃度 N | 鹽酸 の量 cc | 處理 温度 °C | 處理 時間 hr | 處理後の バガス量 (a') g | 定量用 試 料 (S) g | 處理前の 試料とし て換算 (S') g | フロログル チット量 (k) g | ペント ザン量 (P) g | 處理後バガス 中のペントザ ン% (b) |
|-----------|-----------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------------|
| 33 | 6 | 1 | 800 | 65 | 6 | 3.7 | 1.8007 | 2.9200 | 0.3187 | 0.3236 | 17.69 |
| 34 | 6 | 1 | 800 | 65 | 10 | 3.5 | 1.8044 | 3.0932 | 0.3026 | 0.3063 | 16.97 |
| 3 | 6 | 2 | 800 | 65 | 6 | 3.7 | 1.7989 | 2.9171 | 0.2383 | 0.2373 | 13.19 |
| 4 | 6 | 2 | 800 | 65 | 10 | 3.5 | 2.0158 | 3.4556 | 0.2649 | 0.2659 | 13.19 |
| 6 | 6 | 3.5 | 800 | 65 | 5 | 3.5 | 1.6732 | 2.8683 | 0.1765 | 0.1710 | 10.22 |

(その 2)

| 実験 番 号 | 残 ペントザン (b') % | 溜 除 ペントザン (p) % | 去 ペントザン (d) % | 定量用 試 料 (s) g | 處理前の試 料としての 換算 (s') g | 全纖維 量 (Z) g | 處理後バガ ス中の全纖 維素% (z) % | 残 全纖維素% (z') % | 溜 留 全纖維素の 原料中の全纖 維素に對する% (g) % |
|-----------|----------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------|---|
| 33 | 11.08 | 15.80 | 58.77 | 1.0602 | 1.7192 | 0.6234 | 58.75 | 36.26 | 68.57 |
| 34 | 9.90 | 16.98 | 63.16 | 1.0892 | 1.8672 | 0.6347 | 58.27 | 33.99 | 64.27 |
| 3 | 8.13 | 18.75 | 69.75 | 1.0827 | 1.7557 | 0.6587 | 60.80 | 37.51 | 70.93 |
| 4 | 7.69 | 19.18 | 71.35 | 1.0733 | 1.8399 | 0.6567 | 61.18 | 35.69 | 67.49 |
| 6 | 5.96 | 20.92 | 77.83 | 0.9661 | 1.6562 | 0.6111 | 63.25 | 36.90 | 69.78 |

調節する如くせり。かゝる操作中に乾燥器及び反應罐内の温度はほぼ所要温度を示すに至るを以て振盪を開始す。處理後吸引濾別し鹽酸の反應を呈せざるに至るまで蒸留水にて水洗し 110°C にて乾燥す。これ處理後のバガスなり。

1. 鹽酸濃度の選定 先づ使用する鹽酸濃度の選定手段として第 2 表の如き比較試験を行ひたり。

處理せるバガスに就ては夫々残留せるペントザンの量(フルフル定量法, 田中・安藤氏, 化学工業試験法, 中, 335) と残留纖維素の量(Cross, Beran 法) とを定量したる結果 3.5 N が適當なる事を知りたり。

但し参考の爲め 2 N, 1 N の場合をも併せ検討せり。

註 圖表中ペントザン及び纖維素等諸量の符號及び算出方法次の如し。

- 1 e 原料中のペントザン %
- 2 h 原料中の全纖維素 %
- 3 (S') = (a) × (S) / (a')
- 4 (b) = (P) / (S)
- 5 (b') = (P') / (S')
- 6 (p) = (e) - (b')
- 7 (d) = (p) / (e)
- 8 (s') = (a) × (s) / (a')
- 9 (z) = (Z) / (s)
- 10 (z') = (Z') / (s')
- 11 (g) = (z') / (h)

II. 處理温度の決定 著者等は第 I の實驗(鹽酸濃度の選定)に於て先づ酸の濃度を 3.5 N と選定し, この場合に於ける處理温度, 試料と鹽酸の割合, 處理時間等を決定すべく, 第 II の實驗として試料と鹽酸の割合を 1:25 となし, 處理時間を 5 時間とし, 處理温度の變化によるペントザンの残留率, 残留纖維素量を求めたり。

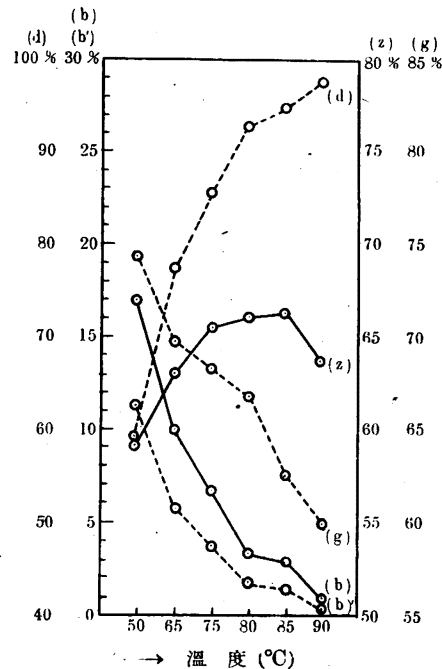
ペントザン残留率を知る爲には前回同様處理後に於ける残留ペントザンをフロログルシッド法によつて定量し, 纖維素も亦前回同様定量し處理後に於ける残留纖維素を求めたり。

その結果を圖示すれば第 1 圖の如く, これにより處理温度の最も適當なるものは 80°C なるを知る。

III. 鹽酸と試料との割合 第 II の實驗の結果より 3.5 N の鹽酸を使用する場合に於て處理温度は 80°C を適當とする事を知り得たるが, 鹽酸と試料との割合に於て用ふ可き鹽酸溶液を可及的僅少ならしむるを要すべきを以て, この點を求めんが爲に 3.5 N 濃度に於て, 處理温度を 80°C となし, 處理時間 5 時間に於け

る, 種々の割合の場合に就てその最も効果の大なる點を求めたり(第 2 圖参照)。

第 1 圖 處理温度の決定



| (d) | (b) | (b') | (z) | (g) |
|------|------|------|------|------|
| 59.0 | 17.0 | 11.3 | 59.0 | 74.4 |
| 77.8 | 10.2 | 5.9 | 63.2 | 69.7 |
| 85.9 | 6.8 | 3.7 | 65.6 | 68.3 |
| 93.2 | 3.4 | 1.8 | 66.0 | 66.9 |
| 94.4 | 2.9 | 1.4 | 66.2 | 62.5 |
| 97.9 | 1.0 | 0.5 | 63.8 | 60.3 |

甚だしく纖維の損傷せらるゝ事を知る。

總 括

以上の實驗の結果より鹽酸法に就て知り得たる事は次の如し。

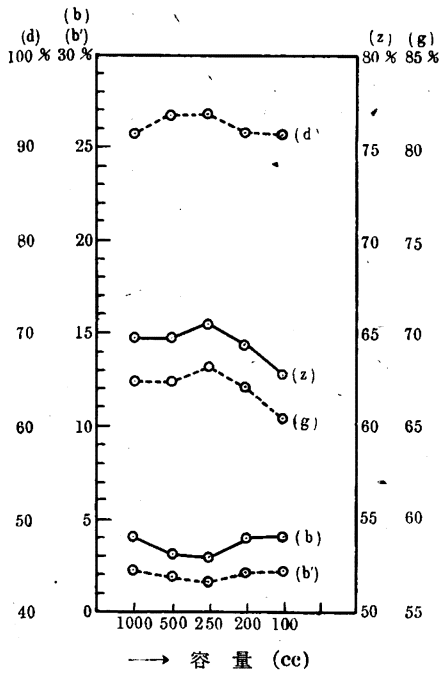
(1) 使用する鹽酸の濃度高き程大體に於て處理時間を短縮する事を得。即ち鹽酸濃度大となればペントザンの除去は容易となるべし。

この實驗結果より明かなる如く 10g の試料に對して鹽酸 250~500 cc 即ち試料に對し約 25~50 倍の鹽酸を必要とする事を知り得たり。

IV. 處理時間數の決定 I, II, III の實驗に於て選定したる條件, 即ち 3.5 N, 10g, 250 cc, 80°C に於ける最適處理時間を求めたる結果は第 3 圖の如し。

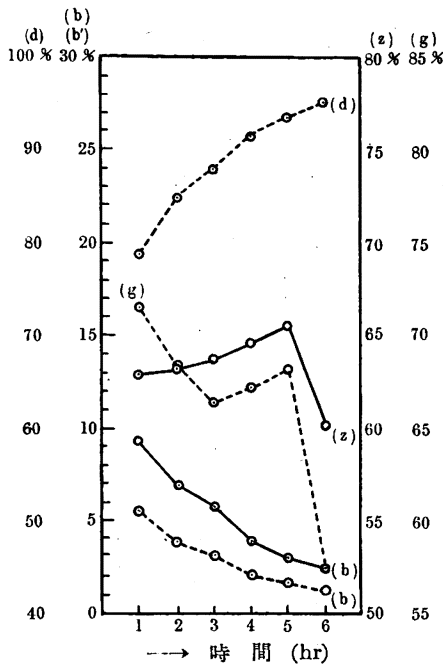
この實驗の結果によれば上の條件に於ける處理時間は 5 時間を最も適當とし 6 時間に至れば

第2圖 鹽酸と試料との割合



| (d) | (b) | (b') | (z) | (g) |
|------|-----|------|------|------|
| 91.6 | 4.0 | 2.2 | 64.8 | 67.4 |
| 93.5 | 3.1 | 1.7 | 64.7 | 67.3 |
| 93.7 | 3.0 | 1.6 | 65.5 | 68.2 |
| 91.7 | 4.0 | 2.2 | 64.5 | 67.1 |
| 91.6 | 4.0 | 2.2 | 62.8 | 65.4 |

第3圖 處理時間数の決定



| (d) | (b) | (b') | (z) | (g) |
|------|-----|------|------|------|
| 78.8 | 9.4 | 5.6 | 63.0 | 71.5 |
| 84.8 | 6.9 | 3.9 | 63.5 | 68.4 |
| 88.0 | 5.8 | 3.2 | 63.7 | 66.3 |
| 91.8 | 3.9 | 2.1 | 64.7 | 67.3 |
| 93.7 | 3.0 | 1.6 | 65.5 | 68.2 |
| 95.4 | 2.4 | 1.2 | 60.7 | 57.4 |

を甚だしく害することなく、除去する事は極めて困難にして、纖維素の減耗なくしてペントザンの完全除去は不可能に近きものと思わせる。

1N 及び 2N 鹽酸の場合 に対する考察

3.5N による實驗の結果より推論すれば鹽酸濃度の低下は處理時間と處理温度の増大を必要となす事當然にして、3.5N の場合に於ける最適條件即ちこの場合のペントザン除去状態及び纖維素殘留状態と同様若しくはそれ以上の好結果を得んとする場合には、當然處理温度に於ては 80°C 以上、處理時間に於ては 5 時間以上を必要となす事は明白なり。

試みに 1N の場合に就き實驗せんとすれば處理温度は當然 100°C 以上を必要となす。しかるにかくの如き處理温度は最早鹽酸自身の沸點に近づく爲加壓下に行ふと同様の結果となり、別報稀薄鹽酸の存在下に於ける加壓蒸煮によ

るペントザン除去と大差なき性質のものとなる、故に寧ろ稀薄鹽酸の存在下に於ける加壓法の結果を知る方、より賢明なるべし。

又 2N の場合に就てもほぼ同様にして、参考迄に振盪式にて實驗可能なる範圍内に於て得たる結果を比較表示すれば第3表の如し。

尙本研究の一部は既に昭和 12 年當所の前身たる當時の中央研究所工業部に於て、加福工業部長指導の下に囑託田崎佐市氏に依て開始せられたるものにして、當時に於てはバガス纖維の糖化に依て如何なる種類の糖を生ずべきや等を主として吸収スペクトルの研究に依て研究せられ、次でその糖化手段として或一定濃度の稀鹽酸によるペントザン除去法に関する試験研究行はれたるも、その後人員その他の都合上著者等が本研究試験を引継ぎたるものなり。

終始本研究に對し助言を賜りたる所長池田博士並びに實驗に助力せられたる練習生西田裕彦氏に感謝の意を表す。

第 3 表 (その 1)

| 實驗番号 | バガス量 (乾燥) (a) g | 鹽酸濃度 N | 鹽酸の量 cc | 處理温度 °C | 處理時間 hr | 處理後のバガス量 (a') g | 定量用試料 (S) g | 處理前の試料として換算 (S') g | フロログルシット量 (k) g | ペントザン量 (P) g | 處理後バガス中のペントザン% (b) |
|------|-----------------|--------|---------|---------|---------|-----------------|-------------|--------------------|-----------------|--------------|--------------------|
| 27 | 10 | 2 | 250 | 80 | 6 | 5.5 | 1.8082 | 3.2876 | 0.1331 | 0.1242 | 6.87 |
| 28 | 10 | 2 | 250 | 80 | 10 | 5.5 | 1.8117 | 3.2940 | 0.1079 | 0.0962 | 5.31 |

(その 2)

| 實驗番号 | 殘ペントザン% (b') | 留除ペントザン% (p) | 去% (q) | ペントザン除去率 (d) % | 定量用試料 (s) g | 處理前の試料として換算 (s') g | 全纖維素量 (Z) g | 處理後バガス中の全纖維素% (z) | 殘留全纖維素% (z') | 殘留全纖維素の原料中の全纖維素に對する% (g) |
|------|--------------|--------------|--------|----------------|-------------|--------------------|-------------|-------------------|--------------|--------------------------|
| 27 | 3.78 | 23.10 | | 85.94 | 1.0300 | 1.8727 | 0.6683 | 64.88 | 35.69 | 67.49 |
| 28 | 2.92 | 23.96 | | 89.14 | 1.0796 | 1.9629 | 0.6720 | 62.24 | 34.24 | 64.75 |