



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ササからフルフラールおよびパルプの製造
Author(s)	福山, 伍郎; FUKUYAMA, Goro; 川瀬, 清 他
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 17(2), 417-438
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20720
Type	departmental bulletin paper
File Information	17(2)_P417-438.pdf



ササからフルフラールおよび パルプの製造

福山 伍郎
川瀬 清

PRODUCTION OF FURFURAL AND PULP FROM "SASA"

By

Goro FUKUYAMA and Kiyoshi KAWASE

目 次

序 言	418
I. 試 料	418
II. 基礎実験	419
i. 20% 硫酸処理	419
ii. 弱い条件でフルフラールを製造した場合の残渣	421
III. 本 実 験	422
i. 処理液の濃度, 圧力および時間	422
A. 1.5% 硫酸を用い 80 lb/in ² で短時間処理	424
B. 1.5% 硫酸を用い 60 lb/in ² で短時間処理	425
C. 1.5% 硫酸を用い 50 lb/in ² で短時間処理	425
D. 水による 100 lb/in ² の処理	426
a. 2 時間処理	426
b. 3 時間処理	427
E. 0.5% 硫酸による処理	429
a. 100 lb/in ² , 1 時間処理	429
b. 80 lb/in ² , 1 時間処理	429
F. 20% 硫酸による処理	430
ii. 0.5% 硫酸による処理	431
A. 実験方法	431
B. 実験結果	431
結 言	436
摘 要	437
参考文献	437
Summary	438

福山 伍郎 北海道大学農学部 林産製造学 講師
川瀬 清 北海道大学農学部 林産製造学 助教授

序 言

ササをフルフラール製造の原料として用いることは別に報告¹⁴⁾したように有望である。しかしフルフラールの製造原料としてのササは、含有成分のうちペントーザンのみが用いられるので、他の70%に余る成分の利用はほとんど考慮されず、せいぜい燃料とする程度のものである。従つてササの集約的利用の上からは、残渣の利用を高度にはからなければならぬ。フルフラール製造残渣の利用²⁾は活性炭、プラスチックのフィラーなどいろいろ考えられているが、ササのペントーザンが稀酸によつて容易に抽出される¹⁰⁾ことを考えると、ササをあらかじめ繊維を破壊しない条件の下で稀酸を用いて抽出し、えられた抽出液は蒸溜してフルフラールの製造に用い、残渣はパルプとして活用することが考えられる。JAYME¹⁵⁾はこの点に着目してブナ材を20%硫酸で処理し、残渣をペントーザンの少ないパルプの製造に、抽出液からはフルフラールを蒸溜している。また LaFORGE¹⁴⁾はトウモロコシの穂軸などを用いて筆者等と全く同じ観点に立つて実験を行つており、かなりの成果をあげている。さらに JOGLEKAR¹⁶⁾等は最近竹からペントーザンの少ない Dissolving pulp をうるためにあらかじめ稀酸処理を行つている。1つの原料を用いてフルフラールとパルプの2つを併せ製造する場合、そのいずれに重点をおくかによつて処理条件もおのずから相違しなければならぬ。そこで筆者等はまずフルフラールに重点をおき、フルフラールを製造したときの残渣が、パルプとして使用可能であるかどうかを明らかにするために、別報¹⁴⁾のフルフラール製造の条件のうち適当と考えられるもの二、三をえらびさらにこの方法をもとにして実験を行つた。こうしてえられるパルプは、ペントーザンが少なくリグニンに富むから、製紙用パルプとしてよりも、むしろ繊維板用として用いるのが適当と考えられるが、繊維板の製造実験まで行うことはできなかった。

この研究を行うに当つて費用の一部は文部省科学研究費によつたことを附記して謝意を表す。

I. 試 料

札幌市郊外機械場産のネマガリダケで、農業用手柴として8尺に採取したものである。市販のもので100本の全重量33.8kg、水分50%。このうちから50本をとり、フルフラールの製造に用いた場合と同じ方法¹⁴⁾で約4cmの長さに切断してチップを作り、これについて実験を行つた。なお100本の元口径および末口径と本数との関係は第1表のようであつた。

第 1 表 試料ササ 100 本の直径
Table 1. Diameter of "Sasa" sample

末口徑 Diameter at small end mm	元 口 徑 Diameter at butt end (mm)										計 Total
	12	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
7		1	1	1	1	1					5
8		1	2	4	8	6	1				22
9				4	13	5	2				24
10			1	2	2	6	5	3	1	3	23
11	1			1		6	5	4	1		18
12						1	1	4		1	7
13										1	1
計 Total	1	2	4	12	24	25	14	11	2	5	100

これによると元径 17~18 mm, 末径 8~10 mm のものが全体の 40% を占めている。従つてこれはササのうちでは大型のものであることがわかる。

II. 基礎実験

i. 20% 硫酸処理

ブナ材チップを用いて分解の少ないパルプと高収量のフルフラールを得る条件としてはすでに JAYME¹⁵⁾ が 20% H₂SO₄ を試料チップの 10 倍量用いて、80°C で 2 時間処理する場合が適当であることを報告している。この条件の下でブナ材粉とササ材粉の相違を検討したところ、組成¹⁰⁾ およびフルフラール製造¹⁴⁾ のところで述べたと同じように、根本的にはその化学的性質に相違のないことが認められた。すなわち 60~100 mesh の粉末 4~5 g に 20% H₂SO₄ 80~100 g を加え、湯浴中で 80°C に保ちながら 2 時間処理し、熱水で充分洗滌した残渣を木材分析法に従つて分析した結果が第 2 表である。

これによるとササとブナの組成の間には灰分、抽出物量など相違のいちじるしい点は認められるが、主成分の間の相違点は少ない。処理前後の組成を比較してみると、全ペントーザンはササでは 26.89% から 8.90% に、またブナでは 25.73% から 8.75% に減少し、その約 2/3 が抽出されている。抽出液中のフルフラールの量は測定しなかつたが、同じブナ材の 42~60 mesh の木粉について行つた結果は、抽出量 25.3% で、抽出液中のフルフラールが原試料に対し 1.1% であつたから、ペントーザンはその大部分が抽出されフルフラールまで分解していないで溶液中に存在することは明らかである。セルローズもブナとササの間で量的変化には全く相違はみられないが、その分解の程度などは検討できなかつ

第 2 表 硫酸處理前後のササとブナの化学的組成 (%)
 Table 2. Chemical composition of "Sasa" and beech wood before and after extraction with 20 per cent sulphuric acid (%)

試料 Kind of materials	灰分 Ash	炭素 Carbon	水素 Hydrogen	抽出物 Solubility in			全ペント ーザン Total Pentosan	ペント ーザン Pentosan	メチルペン トーザン Methyl- Pentosan	セルロ ーズ Cellulose	リグニン Lignin	残渣 Residue
				温 水 Hot water	1% NaOH	アルコール ベンゼン Alcohol- benzene						
無處理のササ Orig. "Sasa"	2.87	47.67	5.90	13.60	38.57	9.84	26.89	24.48	2.41	52.85	23.33	100
抽出後のササ Extracted "Sasa"												
抽出残渣に對し On basis of extracted material	—	—	—	—	—	3.63	13.60	11.37	2.23	57.05	23.78	—
無處理物に對し On basis of orig. material	—	—	—	—	—	2.37	8.90	7.44	1.46	37.33	18.33	65.44
各成分殘存率 Yield of component on basis of orig. one.	—	—	—	—	—	24	33	30	59	71	81	—
無處理のブナ Orig. beech	0.69	—	—	3.74	21.78	0.83	25.73	23.73	2.00	57.46	21.62	100
抽出後のブナ Extracted beech												
抽出残渣に對し On basis of extracted material	—	—	—	—	—	1.24	11.97	9.15	2.82	56.03	27.98	—
無處理物に對し On basis of orig. material	—	—	—	—	—	0.91	8.75	6.69	2.06	40.97	19.94	73.13
各成分の殘存率 Yield of component on basis of orig. one	—	—	—	—	—	112	34	28	103	71	92	—

試料 Sample

ササ *Sasa kurilensis* MAKINO et SHIBATA var. *gigantea* TATEWAKIブナ *Fagus crenata* BLUME

處理條件 Treating condition

試料 Sample 4~5 g (絶 乾 Oven dry)

硫酸 Sulphuric acid ... 20% H₂SO₄ 40~50 g

温度 Temperature 80°C

時間 Time 2 hr.

た。しかし JAYME の実験結果から考えて、ササの場合も同様に分解は少ないものと考えられる。リグニンは双方とも変化がなく、ササの場合にはむしろ増加を示しているが、これについては今後さらに分析法、リグニンの性質などを検討した上で詳細を究明する必要がある。

ii. 弱い条件でフルフラールを製造した場合の残渣

まずフルフラールの製造条件のうち、温和と思われる2条件についてその残渣の性質を検討した結果が第3表である。

実験 XVI, XVII は風乾試料 200 g に稀硫酸 1.3 l を加え、その 800 cc を溜出させたものであることはすでに別報¹¹⁾に述べたが、0.5% H_2SO_4 で処理した場合は、残渣の量とフルフラールの収量からみてペントーザンの分解は充分でない。したがってペントーザンが抽出されないで残渣中にその 1/3 近くが残存している。一方 1% H_2SO_4 による場合は残渣中に残存するペントーザンもすでに微量であつて、よく分解または抽出されている。

第3表 ササの稀硫酸処理残渣の性質

Table 3. Properties of the residues of "Sasa" treated with dil. H_2SO_4

実験番号 Exp. No.	XVII		XVI		
H_2SO_4 %	0.5		1.0		
圧力 Pressure lb/in ²	60		60		無処理 (原ササ) Orig. "Sasa"
蒸溜時間 Distilling period hr.	4		4		
フルフラール収量 Yield of furfural %	1.9		6.9		
残渣 Residue					
収量 Yield %	70.7		60.5		100
	% On basis of orig. "Sasa"		% On basis of orig. "Sasa"		%
セルロース Cellulose	50.75	35.88	44.83	27.12	52.75
全ペントーザン Total pentosan	10.18	8.85	2.85	1.72	28.91
リグニン Lignin	21.68	15.33	28.00	16.94	19.70
アルコール・ベンゼン 抽出物 Soluble in alcohol- benzene	18.85	13.32	18.48	11.18	7.96

1% H₂SO₄ 処理による残渣ではセルローズの分析に当つて容易に脱リグニンが行われず、16回の塩素化によつてようやく亜硫酸ソーダ液を着色しない、灰色のものが得られている。また0.5% H₂SO₄でも次第に濾過困難となり、セルローズの分解されていることを示している。リグニンは僅かに抽出されているが大きな影響はない。次にアルコール・ベンゼンに抽出される部分は絶対量においても増加し、ササが酸処理によつて分解されアルコール・ベンゼンに溶解する物質ができたことを示している。こうした蒸溜処理によつて得られた残渣は非常にもろくなつており、すでにパルプとして使用不可能の状態である。

III. 本 實 験

i. 處理液の濃度、壓力および時間

基礎実験 ii の結果から、チップを入れたままフルフラールの製造をする場合は、それ

第 4 表 ササの稀硫酸處理残渣の性質 (その 1)

Table 4. Properties of residue of "Sasa" treated with dil. H₂SO₄

實驗 番 號 Exp. No.	i	ii	iii	原試料 Orig. "Sasa"			
H ₂ SO ₄ %	1.5	1.5	1.5	—			
壓 力 Pressure lb/in ²	80	60	50	—			
最高壓力保續時間 Time holding the most high pressure hr.	ごく短時間 Very short time	ごく短時間 Very short time	ごく短時間 Very short time	—			
收 量 Yield of	フルフラール furfural %	6.9	6.0	5.7	—		
		醋酸 acetic acid %	3.1	2.9		2.9	
殘 渣 Residue							
收 量 Yield %	58.4	63.0	63.5	100			
	% On basis of orig. mat.		% On basis of orig. mat.		%		
セルローズ Cellulose	58.11	33.94	59.65	37.59	57.75	36.64	52.85
全ペントース Total-pentosan	6.66	3.90	9.26	5.84	9.29	5.90	26.89
リグニン Lignin	26.23	15.32	26.71	16.84	24.52	15.56	23.33
アルコール・ベンゼン 抽出物 Soluble in alcohol- benzene	11.79	6.89	9.26	5.83	6.51	4.13	9.84

第5表 ササの稀硫酸処理残渣の性質 (その2)

Table 5. Properties of residue of "Sasa" treated with dil. H₂SO₄ (2)

実験番号 Exp. No.	iv		v		vi	vii		viii			
H ₂ SO ₄ %	H ₂ O		20		H ₂ O	0.5		0.5			
圧力 Pressure lb/in ²	100		Atmospheric pressure (80°C)		100	100		80			
最高圧力持続時間 Time holding the most high pressure hr.	2		2		3	1		1			
収量 Yield of	フルフラール furfural %	3.5		0.68*		2.4		5.8		6.8	
		醋酸 acetic acid %	2.3		—		3.3		3.5		3.0
残渣 Residue											
収量 Yield %	61.8		76.8		62.5	61.0		56.1			
		On basis % of orig. mat.		On basis % of orig. mat.			On basis % of orig. mat.		On basis % of orig. mat.		
セルロース Cellulose	55.83	34.48	—	—	—	46.57	28.41	63.04	35.78		
全ペントーザン Total pentosan	8.57	4.68	15.94	12.53	—	2.12	1.30	5.20	2.92		
ペントーザン Pentosan	7.54	4.65	14.79	11.62	—	—	—	—	—		
	メチルペントーザン Methyl-pentosan	1.03	0.64	1.15	0.90	—	—	—	—		
リグニン Lignin	18.53	11.44	—	—	—	17.44	10.64	22.79	12.79		
アルコール・ベンゼン 抽出物 Soluble in alcohol- benzene	13.17	8.13	—	—	—	17.14	10.46	11.05	6.20		

* 抽出時にすでに生成していた量 Furfural in extrate

がかなり温和な条件であつても、残渣をパルプとして利用することは困難であることがわかる。そこで酸液によつてあらかじめペントーザンを抽出し、その残渣を取出してから抽出液のみを蒸溜すれば、残渣中のセルロースには影響しないから、フルフラールの蒸溜条件を最良にすることができる。ササのペントーザンが、酸によつて比較的容易に抽出されることは前にも述べたが、この性質を利用して、ペントーザンの抽出量の多い条件のうち、セルロースの分解の少ない条件をえらんで次の実験を行つた。その結果を総合すると第4表および第5表のようである。

この結果から、パルプとフルフラールの製造は両立させうるものと考えられるが、これらの実験結果を個々の実験についてくわしく述べると、次のようである。

A. 1.5% 硫酸を用い 80 lb/in² で短時間処理

チップ状のネマガリダケ (水分 44.7%) 215 g に 1.5% H₂SO₄ 1 ℓ を加え、加熱して 50 分で 80 lb/in² (160°C) に達すると直ちに電熱を切断して放冷する。冷却してからオートクレーブ中の残渣をすくい出し、熱湯で数回洗つてから乾燥して次の実験に供した。一方液は約 900 cc が得られるが、この中 100 cc を別の実験に使用するためにとり、残液を 80 lb/in² の圧力の下で 3 時間に 800 cc が溜出する速度で蒸溜してその 600 cc を溜出させ、溜出液中の醋酸およびフルフラールを定量した。その結果が第 6 表である。また、抽出液中のフルフラールを定量したところ、前処理によつて生成するフルフラールは試料に対し 1.9% であつた。

第 6 表 1.5% 硫酸で 80 lb/in² 短時間抽出した液の蒸溜

Table 6. Distillation of the solution obtained by extraction with 1.5% H₂SO₄ at 80 lb/in² for a short time (Distilling pressure 80 lb/in²)

溜分 番 號 Fraction number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の収量 Yield of acetic acid			
	收 量 Yield				1 回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg				
	溜 分 別 Each fraction		第 1 溜分か らの合計 Total			溜 分 別 Each fraction		第 1 溜分か らの合計 Total	
	g	%	g	%		g	%	g	%
1	3.3920	2.9	3.3920	2.9	15.0	0.4697	0.4	0.4697	0.4
2	2.1930	1.8	5.5850	4.7	8.8	0.5241	0.4	0.9938	0.8
3	1.3800	1.2	6.9650	5.9	6.9	0.5599	0.5	1.5537	1.3
4	0.7168	0.6	7.6818	6.5	9.0	0.6192	0.5	2.1729	1.8
5	0.3800	0.3	8.0618	6.8	4.8	0.7095	0.6	2.8824	2.4
6	0.1082	0.1	8.1700	6.9	5.4	0.8145	0.7	3.6969	3.1
計 Total	8.1700	6.87	8.1700	6.87	—	3.6969	3.11	3.6969	3.11

抽出液の蒸溜の結果は、フルフラールは第 1 溜分に最も多く、次第に減少している。醋酸の生成量は試料を入れたまま行ふときと同様、第 1 溜分に少なく次第に増加している。

残渣はピーカーに移してから水を加えて煮沸し数回新しい水と取替えて洗滌後 105°C で乾燥して収量を測定した。乾燥残渣は鉄の乳鉢を用いて粉碎して 60~100 mesh の粉末をとり、一般木材分析法によつて分析した。その結果セルローズは 33.9% に減少しているが、これは CROSS-BEVAN セルローズ中のペントーザンが少ないことによるものであろう。

ペントーザンは試料中の全ペントーザンの85%が抽出されており、またリグニンは34%が抽出されている。

B. 1.5% 硫酸を用い 60 lb/in² で短時間処理

Aと同様215 gの試料に1.5% H₂SO₄ 1 lを加え、38分間に60 lb/in² (147°C)に達すると放冷したがその後12分間持続し、その後さらに5分間たつて52 lb/in²に低下している。抽出液中のフルフラールにはチップに対し0.96%であつた。抽出液、残渣ともAの場合と全く同様にして処理したが、抽出液からフルフラールを製造した結果は第7表のようである。

第7表 1.5% 硫酸で60 lb/in²短時間抽出した液の蒸溜

Table 7. Distillation of the solution obtained by extraction with 1.5% H₂SO₄ at 60 lb/in² for a short time (Distilling pressure 80 lb/in²)

溜分 番 號 Fraction number (100cc)	フルフラール Furfural				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	醋酸の收量 Yield of acetic acid			
	收 量 Yield					溜分 別 Each fraction	第1溜分 から の合計 Total	溜分 別 Each fraction	第1溜分 から の合計 Total
	溜分 別 Each fraction		第1溜分 から の合計 Total						
	g	%	g	%					
1	2.1330	1.8	2.1330	1.8	8.5	0.4413	0.4	0.4413	0.4
2	1.9680	1.6	4.1010	3.4	7.9	0.4919	0.4	0.9332	0.8
3	1.4200	1.2	5.5210	4.6	7.1	0.5241	0.4	1.4573	1.2
4	0.9010	0.8	6.4220	5.4	9.0	0.5760	0.5	2.0333	1.7
5	0.4620	0.4	6.8840	5.8	11.6	0.6526	0.5	2.6859	2.2
6	0.2413	0.2	7.1253	6.0	9.1	0.7243	0.6	3.4102	2.8
計 Total	7.1253	5.99	7.1253	5.99	—	3.4102	2.87	3.4102	2.87

Bの結果はAにくらべて残渣の收量が多く、その中に含有されるセルローズ、リグニンおよびペントーザンはともに多く、アルコール・ベンゼン抽出物は少ない。これはAにくらべて分解の程度が低いことを示している。またフルフラールの收量、醋酸の生成量はともに少なく、抽出液中のフルフラール含有量もAの1.9%にくらべて1%に減少している。

C. 1.5% 硫酸を用い 50 lb/in² で短時間処理

加熱開始後50分で50 lb/in²に上げてから直ちに電熱を切断しているが、50 lb/in²の圧力は前後約10分間は持続されていて最高加圧時間はA、Bにくらべて大差はない。抽

第 8 表 1.5% 硫酸で 50 lb/in² 短時間抽出した液の蒸溜
 Table 8. Distillation of the solution obtained by extraction with
 1.5% H₂SO₄ at 50 lb/in² for a short time (Distilling pressure 80 lb/in₂)

溜分 番 號 Fraction number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の収量 Yield of acetic acid			
	収 量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜 分 別 Each fraction		第 1 溜分か らの合計 Total	
	溜 分 別 Each fraction		第 1 溜分か らの合計 Total			g	%	g	%
	g	%	g	%	g	%	g	%	
1	2.1360	1.8	2.1360	1.8	10.7	0.4524	0.4	0.4524	0.4
2	1.9080	1.6	4.0440	3.4	9.5	0.4796	0.4	0.9320	0.8
3	1.3370	1.1	5.3810	4.5	11.1	0.5191	0.4	1.4511	1.2
4	0.7656	0.6	6.1466	5.1	9.6	0.5760	0.5	2.0271	1.7
5	0.4272	0.4	6.5738	5.5	10.7	0.6341	0.5	2.6612	2.2
6	0.1496	0.1	6.7234	5.6	7.5	0.7465	0.6	3.4077	2.8
計 Total	6.7234	5.65	6.7234	5.65	—	3.4077	2.86	3.4077	2.86

出液を同様に蒸溜して、フルフラールを製造した結果は第 8 表のようである。

C の結果は B と非常によく似ている。抽出液中のフルフラール含有量は 0.5% と少なくなっている。いま A, B, C の結果を検討してみると試料中のペントーザンは 50 lb/in² に加圧しただけですでに 20% 以上、すなわち全ペントーザンの 70% 以上が抽出されている。また 80 lb/in² まで加圧すると、残渣中のペントーザンは原試料に対し 3.9% であつて、全ペントーザン 26.9% のうち 23% (ペントーザンの 90%) までが抽出されている。従つて、フルフラールの製造の場合は、あらかじめペントーザンを抽出し、その抽出液からフルフラールを製造することは、収量の上からも有望と考えられる。さらに抽出の条件を温和にして繊維の破壊を少なくし、パルプを充分利用できる諸条件を検討するために次の実験を行った。

D. 水による 100 lb/in² の處理

a. 2 時間處理

試料 215 g に水 1000 cc を加えて加熱し 53 分間で 100 lb/in² に達した。その後 100 lb/in² を 2 時間保つてから放冷し、前の場合と同じようにして残渣と抽出液の実験を行った。すなわち残渣は乾燥して粉碎してから分析を行った、その結果、収量、色などは A のものとよく似ており、またセルローズ、ペントーザン、アルコール・ベンゼン抽出物の量も近似した値であるが、リグニンは残存量がかなり少なくなっている。

第9表 水で100 lb/in²、2時間抽出した液の蒸溜Table 9. Distillation of the solution obtained by extraction with water at 100 lb/in² for 2 hours. (Distilling pressure 80 lb/in²)

溜分 番 號 Fraction number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の収量 Yield of acetic acid			
	収量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜分 別 Each fraction			
	溜分 別 Each fraction		第1溜分 か らの合計 Total			溜分 別 Each fraction		第1溜分 か らの合計 Total	
	g	%	g	%		g	%	g	%
1	1.2300	1.0	1.2300	1.0	6.2	0.3391	0.3	0.3391	0.3
2	0.8990	0.8	2.1290	1.8	9.0	0.3812	0.3	0.7203	0.6
3	0.7928	0.7	2.9218	2.5	9.9	0.4082	0.3	1.1285	0.9
4	0.6330	0.5	3.5548	3.0	10.6	0.4558	0.4	1.5843	1.3
5	0.3746	0.3	3.9294	3.3	14.1	0.5292	0.4	2.1135	1.7
6	0.2356	0.2	4.1650	3.5	11.8	0.5842	0.5	2.6977	2.2
計 Total	4.1650	3.50	4.1650	3.50	—	2.6977	2.27	2.6977	2.27

一方、抽出液は900 ccの中800 ccをとり、これを3時間に800 cc溜出の速さで蒸溜してフルフラールを得た結果が第9表である。これによるとフルフラールの収量は、1.5% H₂SO₄溶液の場合よりも少なく、その溜出の状態は、第3溜分までは溜出量が少なく、第4溜分からは硫酸を加えた場合とほとんど一致している。醋酸の生成は溜出状態においては硫酸を加えた場合とほとんど相違していないが、生成量は少ない。なお抽出液中のフルフラール含有量は2.24%であるから、蒸溜によつて新たに生成した量は比較的少量である。

b. 3時間処理

実験ivの条件と処理時間が3時間になっているところだけが相違していて、残渣の収量も近似した値であるので、これの分析は行わなかつた。抽出液については、蒸溜して同様にフルフラールの製造を試みたが、その結果は第10表である。抽出液中のフルフラールの含有量は原試料に対し2.00%であつて、蒸溜による生成量は比較的少ない。溜出の状態をみると、実験ivにくらべて第3溜分以下のフルフラール含有量は急激に減少している。これに反し醋酸の生成量は多く、溜出の状態は似ているが全生成量は約1.5倍になっている。これらから生成フルフラールは100 lb/in²加圧下では3時間処理以前に最高に達し、その後分解、樹脂化などによつて収量が減少するものとも考えられるが、この程度の差から詳細を論ずることはむずかしい。

第10表 水で100 lb/in², 3時間抽出した液の蒸溜Table 10. Distillation of the solution obtained by extraction with water at 100 lb/in² for 3 hours. (Distilling pressure 80 lb/in²)

溜分 番 號 Fraction number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の収量 Yield of acetic acid			
	收 量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜分 別 Each fraction			
	溜分 別 Each fraction		第1溜分 か らの合計 Total			溜分 別 Each fraction		第1溜分 か らの合計 Total	
	g	%	g	%		g	%	g	%
1	1.1520	1.2	1.1520	1.2	7.7	0.4039	0.4	0.4039	0.4
2	0.6060	0.6	1.7580	1.8	3.0	0.4493	0.5	0.8532	0.9
3	0.3308	0.3	2.0888	2.1	8.3	0.5011	0.5	1.3543	1.4
4	0.1656	0.2	2.2544	2.3	4.4	0.5465	0.6	1.9008	2.0
5	0.0894	0.1	2.3438	2.4	4.5	0.6167	0.6	2.5175	2.6
6	0.0568	0.1	2.4006	2.5	2.8	0.7128	0.7	3.2303	3.3
計 Total	2.4006	2.44	2.4006	2.44	—	3.2303	3.30	3.2303	3.30

Sample 178 g (Moisture 44.75%)

第11表 0.5% 硫酸で100 lb/in², 1時間抽出した液の蒸溜Table 11. Distillation of the solution obtained by extraction with 0.5% H₂SO₄ at 100 lb/in² for 1 hour. (Distilling pressure 80 lb/in²)

溜分 番 號 Fraction number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の収量 Yield of acetic acid			
	收 量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜分 別 Each fraction			
	溜分 別 Each fraction		第1溜分 か らの合計 Total			溜分 別 Each fraction		第1溜分 か らの合計 Total	
	g	%	g	%		g	%	g	%
1	2.2370	2.3	2.2370	2.3	14.9	0.4234	0.4	0.4234	0.4
2	1.7870	1.8	4.0240	4.1	11.9	0.4633	0.5	0.8867	0.9
3	1.0800	1.1	5.1040	5.2	10.8	0.5098	0.5	1.3965	1.4
4	0.2704	0.3	5.3744	5.5	6.8	0.5605	0.6	1.9570	2.0
5	0.2456	0.2	5.6200	5.7	12.3	0.6448	0.6	2.6018	2.6
6	0.1056	0.1	5.7256	5.8	5.3	0.7744	0.8	3.3762	3.4
計 Total	5.7256	5.82	5.7256	5.82	—	3.3762	3.45	3.3762	3.45

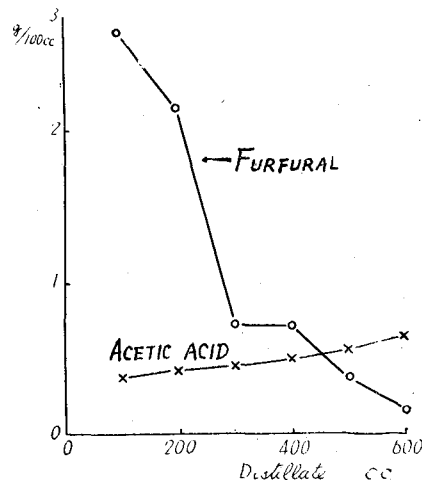
E. 0.5% 硫酸による処理

a. 100 lb/in², 1 時間処理

0.5% H₂SO₄ を用い 100 lb/in², 1 時間処理した結果である。残渣の収量は水で 2~3 時間処理した場合と似ているが、フルフラールの収量は多く、残渣中のセルローズとペントーザンはわずかに少ない。残渣は水で処理した場合よりもずつと軟かくなつていて、指間で容易につぶすことができる。色は前者よりも暗褐色が濃厚である。残渣中残存するペントーザンはわずかに 1.3% にすぎず、そのほとんどは抽出されている。また抽出液中のフルフラール含有量は原試料に対し 4.21% であつて、水で処理した場合の 2 倍に達している。またリグニンの溶出もかなり目立つており、これによつて硫酸の濃度の低いものが抽出量が多くなつていることがわかる。次に抽出液を蒸溜してフルフラールを製造した結果は第 11 表のようである。フルフラールや醋酸の溜出状態は抽出液の蒸溜の場合の状態はすべて一致しており、この実験においても同じである。水による処理の場合よりもフルフラールの収量は多い。

b. 80 lb/in², 1 時間処理

0.5% H₂SO₄ を用い 80 lb/in², 1 時間処理した結果である。残渣の状態は 100 lb/in² 加圧の場合のものによく似ているがわずかに固い。しかし指の間で容易につぶすことのできる程度である。この程度の処理によるパルプは、直ちに叩解して繊維板などに使うこともでき、ペントーザンもよく溶出されているから、蒸溜の条件を考えればフルフラールの収量も上げられるから、注目すべき結果である。残渣についてみると、収量は 56.1% であり高い値を示していないが、残渣中のセルローズ含有量は多く、またペントーザンはよく抽出されている。リグニンの残存量は中位である。一方アルコール・ベンゼン抽出物の量は、処理条件の温和なものほど少ない値を示しているが、この処理によるとペントーザンがよく抽出されているにもかかわらず、抽出物の量は割合に低い値を示している。次に抽出液は 920 cc 中から 800 cc をとり、これに濃硫酸 4.5 cc を加えて 1.5% 硫酸溶液としたものを、80 lb/in² で 3 hr. に 800 cc 溜出の条件下で蒸溜したが、その結果が第 12 表および第 1 図である。溜出の状態は



第 1 圖 フルフラールおよび醋酸の溜出状況

Fig. 1. Distillation of furfural and acetic acid.

Condition: See Table 12

第12表 0.5% 硫酸で 80 lb/in², 1時間抽出した液の蒸溜
 Table 12. Distillation of the solution obtained by extraction with
 0.5% H₂SO₄ at 80 lb/in² for 1 hour. (Distilling pressure 80 lb/in²)

溜分 番 號 Fraction number (100cc)	フルフラール Furfural					醋酸の收量 Yield of acetic acid			
	收 量 Yield				1回の定量に 用いたフルフ ラールの量 Weight of furfural used in one titration mg	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total	
	溜 分 別 Each fraction		第1溜分か らの合計 Total			溜 分 別 Each fraction	第1溜分か らの合計 Total		
	g	%	g	%	g		%	g	%
1	2.6400	2.7	2.6400	2.7	8.8	0.3823	0.4	0.3823	0.4
2	2.1420	2.2	4.7820	4.9	10.7	0.4277	0.4	0.8100	0.8
3	0.7216	0.7	5.5086	5.6	9.0	0.4601	0.5	1.2701	1.3
4	0.7182	0.7	6.2168	6.3	17.8	0.5044	0.5	1.7745	1.8
5	0.3472	0.4	6.5640	6.7	13.0	0.5519	0.6	2.3264	2.4
6	0.1362	0.1	6.7002	6.8	11.4	0.6383	0.6	2.9647	3.0
計 Total	6.7002	6.84	6.7002	6.84	—	2.9647	3.03	2.9647	3.03

Note: Before distillation 4.5 cc of H₂SO₄ were added

硫酸を加えない場合と大差はないが、收量は比較的高く 1.5% の硫酸で抽出した場合に近い。

F. 20% 硫酸による處理

試料 178 g (絶乾にして 98 g) に 20% H₂SO₄ 1000 g を加え、温浴中で 80°C に保つて 2 時間処理した。処理後残渣は数回よく水洗してから乾燥し、粉碎してペントーザンの分析に供した。これによるとペントーザンは試料の 20%、全ペントーザンの 80% が抽出されていることがわかる。残渣の状態は外見的にはほとんど変化がなかつた。一方抽出液中のフルフラールを定量したところ、試料に対して 0.68% が含有されていた。これらの結果から JAYME 等の報告¹⁵⁾ のようにペントーザン含有量が少なく、しかもセルローズの破損の少ないパルプが得られ、抽出液も適当に蒸溜することによつて相当量のフルフラールが得られることがわかる。

以上 i を総合すると残渣の收量は 20% H₂SO₄ 処理をのぞけば大差はない。100 lb/in² 以下の加圧下ではペントーザンの溶出は、1.5% H₂SO₄ を用いて短時間処理するよりも、0.5% H₂SO₄ または水によつて 1~3 時間の処理を行う方が効果は大きい。セルローズの残存率はほぼ同じであるが、0.5% H₂SO₄, 100 lb/in², 1 hr. が少ない。リグニンは硫酸濃度の低いものがよく溶出されている。残渣の色は 20% H₂SO₄ による処理では着色が少ない

が、その他の処理では大差はない。抽出液はそのまま蒸溜したのでかなりの差が認められるが、適当な条件下に蒸溜することによつて、抽出ペントーザンの最良の利用がはかれるから、ペントーザンの抽出効果の大きな方法によれば、フルフラールの収量は上げることができる。以上の諸点から、フルフラールの収量と残渣のパルプに利用する場合の収量と性質を0.5%内外の濃度の硫酸を用いて処理する場合についてさらに検討する目的で次の実験を行つた。

ii. 0.5% 硫酸による処理

A. 実験方法

ササを稀硫酸で抽出し残渣はパルプに用いる一方、抽出液を蒸溜してフルフラールを製造する実験のうち、iの結果から硫酸濃度を0.5%とすることが一応適当な条件の一つであることがわかつたから、この濃度の硫酸を用い、二、三のことなつた条件の下で行つた実験の結果を報告する。

a. 実験の方法

試料はiに用いたものと同じネマガリダケのチップで、腐敗防止のため乾燥したもの(水分6.2%)を用いた。iでは乾燥試料100g相当量に抽出液1ℓを用いたが、ここでは200g相当量に0.5% H_2SO_4 1ℓを加えて抽出し、抽出液中のペントーザンの濃度を高めることによつて、溜出液中のフルフラールの濃度を高くすることにつとめた。こうして得た残渣は数回温水で洗滌し、よく水をきつてから同重量の2組に分け、一方を乾燥して残渣の収量を測定すると同時に、他の一方は鉄の乳鉢で粉碎し、2~3時間ビーターにかけて叩解してから80目のふるいを用いて洗滌し、微細部分を除いたパルプについて収量、化学的組成などをしらべた。一方抽出液は洗滌液を加えて1ℓとし、これに抽出液が1.5% H_2SO_4 溶液となるように濃硫酸を加えてから、80 lb/in² 加圧下で3時間に800 cc溜出の条件で蒸溜した。

B. 実験結果

実験の結果を総括して表示すると第13~16表のようになる。ただしパルプ組成の原料に対する割合は、残渣の収量をもとにして算出した値である。

実験xiの残渣は、ガラス棒でつぶして繊維束の状態に分れたものをビーターにかけ、乾燥後よくほぐれたものをピンセットで選り出して分析に供した、また泥土状の微細部は濾紙上にとつたが、残渣63g中10.3gを占めていた。これに含有されているペントーザンは3.33%でパルプ状部の5.30%よりも少なく、この部分(多く稈内部の白色柔軟部)のペントーザンは抽出され易いことを表わしている。

第13表 フルフラールの収量と残渣の組成

Table 13. Yield of furfural and composition of residue (60 lb/in², 2 hr.)

実験番号 Exp. No.	xv	xvi	xix	平均 Average				
	%		%					
収量 Yield of	フルフラール furfural		6.0	5.4	6.1	5.8		
	酢酸 acetic acid		3.8	4.1	3.8	3.9		
残渣 Residue	65		62		63			
パルプ Pulp								
収量 Yield	35		35		30			
	On basis of % orig. mat.		On basis of % orig. mat.		On basis of % orig. mat.		On basis of % orig. mat.	
セルロース Cellulose	—	—	65.94	40.88	68.07	42.88	67.01	41.88
ペントーザン Pentosan	9.56	6.22	5.87	3.64	5.92	3.73	7.12	4.53
リグニン Lignin	22.11	14.37	21.50	13.33	21.44	13.50	21.68	13.73
アルコール・ベンゼン 抽出物 Soluble in alcohol- benzene	6.49	4.22	8.20	5.08	6.12	3.85	6.94	4.38
灰分 Ash	—	—	0.44	0.27	—	—	0.44	0.27

Note (Table 13~16)

Sample 212 g (moisture 6.2%), 0.5% H₂SO₄ 1 l.After 12 g of conc. H₂SO₄ were added to 1000 cc of the liquor (700 cc of liquor used for extraction and 300 cc of water used for washing the residue), 800 cc were distilled for 3 hours at a pressure of 80 lb/in².

第14表 フルフラールの収量と残渣の組成

Table 14. Yield of furfural and composition of residue. (60 lb/in², 3 hr.)

実験番号 Exp. No.	xvii		xviii		平均 Average	
	%		%		%	
収量 Yield of	フルフラール furfural	5.8	5.6	5.7	5.7	
	酢酸 acetic acid	4.1	3.5	3.8	3.8	
残渣 Residue	59		60		60	
パルプ Pulp						
収量 Yield	35		34		35	
	On basis of orig. mat.		On basis of orig. mat.		On basis of orig. mat.	
	%	%	%	%	%	%
セルロース Cellulose	—	—	64.20	38.52	64.20	38.52
ペントーザン Pentosan	2.77	1.63	3.96	2.37	3.37	2.00
リグニン Lignin	22.14	13.07	21.59	12.96	21.86	13.01
アルコール・ベンゼン 抽出物 Soluble in alcohol- benzene	7.82	4.61	7.85	4.71	7.84	4.66
灰分 Ash	—	—	0.32	0.19	0.32	0.19

第15表 フルフラールの収量と残渣の組成

Table 15. Yield of furfural and composition of residue (80 lb/in², 1 hr.)

実験番号 Exp. No.	xi		xii		平均 Average	
	%		%		%	
収量 Yield of	フルフラール furfural	5.2*	6.2		6.2	
	醋酸 acetic acid	2.9*	3.5		3.5	
残渣 Residue	63		63		63	
パルプ Pulp						
収量 Yield	—		—		—	
	On basis of orig. mat.		On basis of orig. mat.		On basis of orig. mat.	
	%		%		%	
セルロース Cellulose	—	—	72.11	45.43	72.11	45.43
ペントーザン Pentosan	5.30	3.34	9.16	5.77	7.23	4.56
リグニン Lignin	19.32	12.17	19.52	12.30	19.42	12.24
アルコール・ベンゼン 抽出物 Soluble in alcohol- benzene	4.16	2.62	4.04	2.55	4.10	2.59
灰分 Ash	—	—	0.48	0.30	0.48	0.30

* 洗滌液を加えないで蒸溜したため収量は低い。
Water used washing residue was not added.

第16表 フルフラールの収量と残渣の組成

Table 16. Yield of furfural and composition of residue (80 lb/in², 2 hr.)

実験番号 Exp. No.	xiii		xiv		平均 Average	
	%		%		%	
収量 Yield of	フルフラール furfural	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
	醋酸 acetic acid	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
残渣 Residue	58		58		58	
パルプ Pulp						
収量 Yield	27		27		27	
	On basis of % orig. mat.		On basis of % orig. mat.		On basis of % orig. mat.	
セルロース Cellulose	—	—	72.35	41.96	72.35	41.96
ペントーザン Pentosan	4.64	2.69	2.34	1.36	3.49	2.02
リグニン Lignin	17.90	10.38	19.28	11.18	18.59	10.78
アルコール・ベンゼン 抽出物 Soluble in alcohol- benzene	5.86	3.40	5.95	3.45	5.91	3.43
灰分 Ash	—	—	0.51	0.30	0.51	0.30

以上 B を総合して考察すると、フルフラールの収量は 5.2~6.7% であつて、溜出液中のフルフラールは実験 i および実験 XXXIV の結果から考えて、少なくとも第 3 溜分までは、かなりの高濃度で得られることがわかる。すなわち実験 i の第 3 溜分までに溜出したフルフラールの量は、全フルフラールの 85% を占めており、溜出液中に 2.3% の濃度で含有されている。このように抽出液を蒸溜するときは、溜出フルフラールは始めほど多から燃料、中和剤など、精製に必要な諸条件を考慮しながら溜出液を採取することは、試料を入れたままで分解蒸溜を行うときよりも好条件である。すなわち溜出液中のフルフラール濃度を考慮しても、かなりの収量をあげることができる。

残渣は全部を平均すると収量 61%、パルプ 32% であつて叩解によつて残渣の約 1/2 が消失している。これはササの繊維の大きさなども考慮してふるいの目を小さくするとか、その他の方法によつてパルプ収量を上げることができる。残渣の分析は前にも述べたように、微細部のペントーザン含有量が低いなどのことも明らかであつて、パルプが残渣を代表しうる試料とすることに多少の問題はあるが、パルプを残渣を代表する試料として採用し、従つて原試料に対する割合は残渣の収量から換算したものである。残渣の性質はその利用目的によつて考慮されるべきものであるが、ペントーザンを溶出して他の成分をできるだけ有効に使うのには比較的よい処理方法である。すなわちペントーザンはその約 90% が溶出されてフルフラールの製造に利用されており、リグニンは 50%、灰分は 90% が溶出されているが、セルローズは全く溶出されていないとみるのが適當である。個々についてみるとペントーザンは 60 lb/in² 加圧では 2 時間処理のものが 7.12% (原試料に対し 4.53%)、3 時間が 3.37% (2.00%) となつており、80 lb/in² 加圧では 1 時間が 7.23% (4.56%) で 2 時間が 3.49% (2.02%) となつていて、いずれも処理時間の短いものが多く残存している。またリグニン、セルローズについてもほぼ同様な結果がみられる。主要成分の和としてセルローズ、リグニン、ペントーザンおよび灰分を合計すると、原試料では 106 であるが、処理残渣は 90~101 となつており、これはペントーザンの溶出により、CROSS-BEVAN セルローズ中のペントーザンが少ないためである。また同一加圧下では、処理時間の短いものが合計が多くなつている。竹からペントーザンの少ないパルプを作ることはすでに試みられているが¹⁶⁾、この筆者等の処理を前処理と考えるならば、ペントーザンおよび灰分の少ないパルプを製造することは決して困難ではないと思われる。

結 言

ペントーザン含有率の高い繊維植物の利用は、ペントーザンとセルローズを同時に利用することがつねに考えられている。ササのペントーザンは 0.5% 硫酸によつて加圧下に短時間処理し、その大部分を抽出することができるし、セルローズの分解も起らないから、

抽出ペントーザンからフルフラールを製造し、残渣をパルプに利用することは、ササの利用上有望なものの一つである。抽出液から蒸溜し得られるフルフラールの収量は5.4~6.7%であり、その溜出の状態は初溜に近いほど多いから、高濃度の溜出液を得るには好条件である。残渣は叩解洗滌すると微細部が流出してその収量は低い、製紙パルプとして約30%、これを繊維板用に用いるときはさらに高い値が期待できる。このようにササからフルフラールとパルプを製造することは、ササの性質を充分活かした方法であつて、注目すべきササ利用方法の一つである。

摘 要

1. ササを原料としてフルフラールを製造する一方、残渣をパルプとして用いる処理条件について、水、0.5~1.5% 硫酸などにより加圧処理した結果について報告した。

2. 主な処理方法はササのチップ200gに0.5% H_2SO_4 1ℓを加え加圧下に一定時間抽出し、抽出液は残渣の洗液と合してオートクレーブに返し、これに1.5% 硫酸溶液となるように濃硫酸を加え、80 lb/in²で3時間蒸溜してフルフラールを製造した。その結果、フルフラールの収量は5.4~6.7%であつた。一方残渣の収量は58~65%であつて、パルプとして利用するに適当な性質であつた。

3. 抽出液は蒸溜すると、はじめほど高濃度のフルフラール蒸溜液が得られるから、フルフラールの製造には適当な条件である。

参 考 文 献

- 1) 相山藤吉：温泉利用によるネマガリダケの紙化について。林業試験集報，No. 59，13頁（昭和25年；1950）。
- 2) BROWNLEE H. J.：Industrial development of furfural. Ind. Eng. Chem. 40, 201 (1948).
- 3) 福山伍郎：簡易曹達木材パルプ製造法並に笹パルプに就て (3)。北海道林業會報，36，64（昭和13年；1938）。
- 4) 福山伍郎・川瀬清：廢材の化學的利用に關する研究（第8報），北海道産ササのペントーザンの利用に就て。第61回日本林學會大會講演集，248頁（昭和27年；1952）。
- 5) 福山伍郎・川瀬清：廢材の化學的利用に關する研究（第10報），ササを原料とするフルフラールの製造。第62回日本林學會大會講演集，254頁（昭和28年；1953）。
- 6) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：北海道産ササの活用に關する研究（第2報），オクヤマザサの組成，比重ならびに纖維長。日本林學會北海道支部講演集，第三號，2頁（昭和29年；1954）。
- 7) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：北海道産ササの活用に關する研究（第3報），ササの纖維長。第63回日本林學會大會講演集，339頁（昭和29年；1954）。
- 8) 福山伍郎・里中聖一・川瀬清：北海道産ササの活用に關する研究（第4報），ササのアルカリ蒸解。第63回日本林學會大會講演集，341頁（昭和29年；1954）。
- 9) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：ササの水分，容積重および纖維長。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第2號，273頁（昭和30年；1955）。
- 10) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一：ササの化學的組成。北海道大學農學部演習林研究報告，第17卷，第2

- 號, 295 頁 (昭和 30 年; 1955).
- 11) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一: ソーダ法によるササバルブ. 北海道大學農學部演習林研究報告, 第 17 卷, 第 2 號, 321 頁 (昭和 30 年; 1955).
 - 12) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一: クラフト法によるササバルブ. 北海道大學農學部演習林研究報告, 第 17 卷, 第 2 號, 337 頁 (昭和 30 年; 1955).
 - 13) 福山伍郎・川瀬清・里中聖一: 中性亞硫酸ソーダ法によるササバルブ. 北海道大學農學部演習林研究報告, 第 17 卷, 第 2 號, 359 頁 (昭和 30 年; 1955).
 - 14) 福山伍郎・川瀬清: ササからフルフラールの製造. 北海道大學農學部演習林研究報告, 第 17 卷, 第 2 號, 383 頁 (昭和 30 年; 1955).
 - 15) JAYME G. & SCHORNING P.: Gewinnung von pentosanarmen Zellstoffen und Furfural aus Rotbuchenholz. Holz als Roh- und Werkstoff. **3**, 273 (1940).
 - 16) JOGLEKAR M. H. & DONOFRIO C. P.: Dissolving Pulp from Bamboo. Tappi **34**, 254 (1951).
 - 17) 野原勇太・陳野好之: 木醋液應用による笹バルブ製造並に抄紙試験に就て. 日本林學會誌, **31**, 165 (昭和 24 年; 1949).
 - 18) 野原勇太・横山敏之: 竹類の化學的利用法……, 竹笹より「フルフラール」及び特殊纖維の製造に就て. 日本林學會誌, **26**, 266 (昭和 19 年; 1944).

Summary

The production of furfural and pulp from "Sasa" is reported.

1. Two hundred grams of "Sasa" chip were extracted with 1 liter of 0.5% sulphuric acid under several various conditions in an autoclave and the residue was analysed by the method of wood analysis.

2. The residues, of which the yields vary 58 to 65%, after extraction are found to be suitable for pulp.

3. The solution used for extraction was adjusted to 1.5% sulphuric acid by addition of concentrated sulphuric acid. The solution was distilled under the pressure of 80 lb/in² for 3 hours and furfural was obtained on the yield of 5.4 to 6.7% on basis of original oven-dry "Sasa" chip.