

北海道産樹皮の化學的研究

—樺類表皮の乾溜並にその生産物に

關する試験概要— (第一報)

囑託 飯塚 徳義

Noriyoshi IIZUKA ; Chemical Research of Barks of Trees in Hokkaido.

—Outline of Experiments on the Dry-distillation of Barks of

Birches and Its Products. I.—

目 次

緒 言	V. 「ウダイカンバ」表皮の乾溜及び
I. 乾溜試験 (実験室内) ……113	分溜に關する中間試験 ……118
II. 乾溜タールの分溜試験 (実験室内) ……115	1) 乾溜試験 ……118
III. 乾溜タール及びその溜分の水蒸氣	2) 蒸溜試験 ……118
蒸溜試験 (実験室内) ……116	3) 乾溜タールの觸媒添加蒸溜試験 ……119
IV. 「ウダイカンバ」タールの觸媒添加	4) 乾溜タール溜分 (150° 以下) の
蒸溜試験 (実験室内) ……117	觸媒添加逐次蒸溜試験 ……119

緒 言

本試験は戰時中燈油及び溶劑の缺乏に對し自給對策の必要上實施したもので、常時に於ける系統的な研究を行うことが出来なかつた。尙現在紙面を極度に制限されているので、唯その試験結果の概要を列記しこれに簡単な説明を附するに止め、重要文献等は全部これを割愛した。

I. 乾 溜 試 験 (実験室)

試料：本學北海道演習林産「シラカンバ」*Betula latifolia* KOM.; 「ウダイカンバ」*B. Maximowicziana* REGEL, 「ダケカンバ」*B. Ermani* CHAM. var. *communis* KOIDZ. 等の表皮を約 30×5×1m/m に截斷せるものを夫々風乾狀態で使用した。風乾試料の 105°, 24 時間乾

乾燥量は各種を通じ3~4%ある。尙樹高、胸高直径、幹部、枝部等に依る差異の試験結果に及ぼす影響は餘り大きなものでなく、寧ろ立木の個性に支配せられる様である(第2表参照)。

乾溜装置 乾溜レトルト(鐵製圓筒形、内容約3.8ℓ、鐵製枝管を備える)一硝子管(直径2.8cm、長さ15cm)一空冷受器(内容1ℓの吸引濾過用フラスコ)一リービッヒ氏冷却器(内に清淨なる旋盤屑を納めてある)一受器(500ccの三角フラスコ)一瓦斯排出管。

乾溜方法: 常法の如くレトルトの中心温度は測定しないで、溜出する煙霧の状態を観察してこれが末端の受器に溢出しない様に加熱を調節して行つた(斯くすれば乾溜所要時間は同一樹種に就ては大體一致する)、尙乾溜は常壓下に行い、残留炭はこれを粉碎してアセトン及びベンゼンで浸出し、浸出液の着色、螢光の有無に依て乾溜の完了を確認した。

試験結果 試料重量 500g の場合第1表、第2表の通りである。

第1表 樺類表皮乾溜試験
(試料重量 500g)

樹種	乾溜所要時間	溜出液重量 %	残留炭重量 %	タール重量 %	木醋酸重量 %	實驗損失量 (瓦斯損失を含む) %
ダケカンバ	3h36'	58.1	24.3	38.2	18.7	17.6
ウダイカンバ	3h05'	60.3	14.8	46.7	14.1	24.9
シラカンバ	4h15'	67.8	16.7	52.7	14.3	15.5

第2表 ダケカンバ表皮の異なる試料に就ての比較乾溜試験
(試料重量 500g)

試験の外観	乾溜所要時間	溜出液重量 %	残留炭重量 %	タール重量 %	木醋酸重量 %	實驗損失量 (瓦斯損失を含む) %
1) 所謂さいはだを呈するもの	4h 5'	60.3	26.7	37.5	21.4	13.0
2) 未ださいはだを呈せざるもの	3h38'	57.7	24.7	38.8	18.0	17.6

- 1) 表皮、内皮交互に層状をなす、樹齡大、表皮部に相當する部分のみを試料とした。
- 2) 表皮、内皮位置正常なるもの、樹齡小。

乾溜生産物の性質:

- i) タール: 一般に暗褐色を呈し青~黄緑色の螢光がある。木タールに比し流動性で軽い、特有の臭がある、酸價及比重を第3表に示す。
- ii) 木醋酸 暗赤褐色でタール臭がある、醋酸含有量は「ダケカンバ」0.6%、「ウダイカンバ」「シラカンバ」夫々0.5%である。(これ等の値は木醋酸中の酸分を全部醋酸と見做して算

第3表 樺類表皮タールの酸價及び比重

樹種	酸價	比 (15°)	重
ダケカンバ	30.30		0.9109
ウダイカンバ	33.18		0.9106
シラカンバ	31.54		0.9436

出したものである)。

iii) 残留炭 試料の原形を殆んど止めずして全部一塊を形成する、多孔性で金属光澤があり骸炭状を呈す。(これより試作せる煉炭は着火、火持ち共に良好である)。

iv) 瓦斯 可燃性で乾溜用燃料の一部として使用の可能性がある。

II. 乾溜タールの分溜試験 (実験室内)

試料 前述乾溜試験と同一の方法で得たタール。

蒸溜装置 蒸溜器 (鐵製圓筒形, 内容約 670cc) — リービツヒ氏冷却器 (長さ 65cm) — 受器。

蒸溜方法 蒸溜は突沸を起さざる程度に一定且かなり急速に行われる様に勉めた。分溜は初溜 ~ 150°, 150° ~ 300°, 300° 以上の三部に劃温したが、全く應用と便宜に依るものでこの點も緊急事情下止むを得なかつた。全部常壓の下に行つた。

試験結果 試料重量 500g の場合第4表の如し。

第4表 樺類表皮タール分溜試験

樹種	蒸溜所要時間	溜分重量 %			分溜残渣 %	實驗損失 %	初溜	乾點
		150° 以下	150° ~ 300°	300° 以上				
ダケカンバ	5h27'	7.2	60.8	24.2	7.4	0.4	82.0°	331°
ウダイカンバ	5h26'	7.4	63.2	21.7	7.2	0.5	73.0°	337°
シラカンバ	4h43'	6.3	65.8	22.2	4.8	0.9	88.5°	344°

乾溜タール蒸溜分の性質 初溜 ~ 150° 溜分は無色 ~ 淡黄色, 150° ~ 300° 溜分は淡黄綠色 ~ 淡黄綠色の液體であるが、これ等は空氣中に於て速に變色し前者は赤褐色, 後者は暗褐色となり、青 ~ 青綠色の螢光を現わす, 300° 以上溜分はやや粘度の高い液體と半固體の混合物で暗褐色, 綠 ~ 黄綠色の強い螢光を有しているが、乾點附近では螢光の無い橙赤色の溜出物 (常温に於て固體) がある。各溜分の比重及び酸價を第5表に示す。

第5表 樺類表皮タール溜分の酸價及び比重 (試料重量=500g)

樹種	酸 價			比 重		
	150°以下	150°~300°	300°以上	150°以下	150°~300°	300°以上
ダケカンバ	42.71	32.25	8.62	0.8024	0.8949	0.8963
ウダイカンバ	38.11	33.13	11.02	0.8179	0.8955	0.8976
シラカンバ	59.47	32.55	5.63	0.8346	0.9052	0.9213

III. 乾溜タール及びその水蒸氣蒸溜試験 (実験室内)

試料 前述の方法に依て得たタール及び溜分。

水蒸氣蒸溜装置及び蒸溜法 常法に依る。

試験結果

第6表 樺類乾溜タールの水蒸氣蒸溜試験 (試料重量=100g)

樹種	蒸溜所要時間	溜分重量 %	蒸溜直後の色調	變 色
ダケカンバ	2h40'	16.5	淡黄色	黄褐色
ウダイカンバ	2h53'	21.0	同上	淡黄赤色
シラカンバ	2h30'	19.1	同上	同上

第7表 樺類乾溜タール蒸溜分の水蒸氣蒸溜試験 (試料重量=100g)

樹種	溜 分 重 量 %				
	150°以下	150°~200°	200°~250°	250°~300°	300°以上
ダケカンバ	36.1	14.8	4.5	5.0	5.8
ウダイカンバ	86.0	59.8	19.2	10.6	9.0
シラカンバ	73.3	32.8	11.6	10.8	11.8

水蒸氣溜分の性質

第8表 樺類表皮乾溜タール水蒸氣蒸溜分の酸價及び比重

樹種	酸 價	比 重 (15°)
ダケカンバ	13.83	0.8231
ウダイカンバ	9.62	0.8155
シラカンバ	12.55	0.8289

第9表 樺類表皮乾溜タール溜分の水蒸気蒸溜分の酸價

樹 種	酸			價	
	150°以下	150°~200°	200°~250°	250°~300°	300°以上
ダケカンバ	11.09	12.82	12.66	4.91	0.86
ウダイカンバ	6.62	9.31	5.61	5.07	1.31
シラカンバ	10.74	13.41	12.55	5.26	0.84

IV. 「ウダイカンバ」タールの

觸媒添加蒸溜試験 (実験室内)

本試験は本来の應用目的即ち燈油及び中性溶剤を得んが爲に實施したもので、先ず活性炭素、生石灰、酸化第二鐵、酸性白土、木灰等を觸媒として酸價の低下と所謂石油化の豫備試験を行い、酸價の低下は酸性白土を用いた場合が最大で木灰これに次ぎ以下石灰、活性炭素、酸化第二鐵の順序であつたので、自給可能且つ觸媒効果優秀な木灰を選び専らこれに就き試験を行い酸化第二鐵を用いた場合を参考のため附記した。

試料 前述の方法に依て得た乾溜タール。

蒸溜装置 前述の普通蒸溜装置。

蒸溜方法 試料 500g に等量の觸媒を加え蒸溜した。

試験結果 後章中間試験の項を参照せられ度い。

蒸溜分の性質 第10表に示す通りであつて、木灰添加蒸溜に於ける 150°~300° 溜分は燈油として使用可能であつた。

第10表 ウダイカンバ表皮タールの觸媒添加 (附非添加)

蒸溜分の酸價

觸 媒 の 種 類	酸		價
	150°以下	150°~300°	300°以上
木 灰	3.85	2.26	2.06
酸 化 第 二 鐵	42.48	23.86	9.44
非 添 加	38.11	33.13	11.02

V. 「ウダイカンバ」表皮の乾溜及び 分溜に関する中間試験

1) 乾溜試験

試料 使用した試料は十分な風乾に達せず、風乾減量は 4~5% である。

乾溜装置 乾溜レトルト（普通ドラム罐を改造したもので内容 270ℓ 横型）—導管—空冷受器（約 64ℓ，トタン板製）—多管式冷却器（トタン板製，管数 11 本，各管には鐵板片が充填してある）—受器（トタン板製）—排氣用導管。乾溜爐は玉石又は暗渠用土管と粘土で構築した。燃料は長薪（長さ 2 尺 2 寸）を使用した。

試験結果

第 11 表 ウダイカンバ表皮の乾溜試験（中間試験）

試料重量 (kg)	乾溜所要時間	溜出液重量 (%)	残渣重量 (%)	タール重量 (%)	木醋液重量 (%)	實驗損失量（瓦斯損失を含む） (%)
25.21	12h05'	37.66	19.48	29.24	7.07	42.91

註：5 回乾溜平均値

2) 蒸溜試験

試料 上述中間乾溜試験に依て得られたタール。

蒸溜装置 蒸溜器（鐵製，圓筒形，横型，内容約 60ℓ，底部にピッチ取出し孔，上部に導管を備え，蓋部に蒸氣溫度測定用寒暖計挿入孔を有している。尙タール注入孔及び器内液溫度測定用パイロメーター挿入孔がある）—曲管式冷却器（トタン板製）—受器。爐は煉瓦製，上下二つの煙道を有し，火氣は煙突に備えたダンパーの切換えにより急速にその進路を變ずる様に設計して加温の調節を計つた。

試験結果

第 12 表 ウダイカンバ表皮タールの蒸溜試験（中間試験）

試料重量 (kg)	蒸溜所要時間	溜出液重量 (%)	油分重量 (%)	木醋液重量 (%)	残渣重量 (%)	實驗損失量 (%)	初溜	*乾點
25.730	7h50'	85.91	68.52	17.39	6.00	8.09	92°	262°

* 最高蒸溜溫度 283°

又上述の中間乾溜試験に依つて得たタールを實驗室内蒸溜器で分溜した結果は第 13 表に示す通りである。

第 13 表 ウダイカンバ表皮タール(中間試験)の分溜試験 試料重量=500g

溜分重量 (%)		残渣重量 (%)	初溜	乾点	実験損失量 (%)
150°以下	150°以上				
10.1	63.7	21.7	68°	271°	4.5

註：中間試験の乾溜及び蒸溜結果と実験室内のそれとの間には種々の差異が認められるがこれ等は恐らく中間試験に於てはクラツキングが一層著しく行われるためであろう。

3) 乾溜タールの觸媒添加蒸溜試験

蒸溜装置，蒸溜法，試料重量，觸媒重量，總て第4項と同じ，唯試料タールの製法を異にするのみである。

試験結果

第 14 表 ウダイカンバ表皮タール(中間試験)の觸媒添加分溜試験 (試料重量=500g)

溜分重量 (%)		残渣重量 (%)	実験損失量 (%)	初溜	乾点
150°以下	150°以上				
16.0	43.8	26.0	14.2	70°	260°

4) 乾溜タール溜分 (150°以下) の觸媒添加逐次蒸溜試験

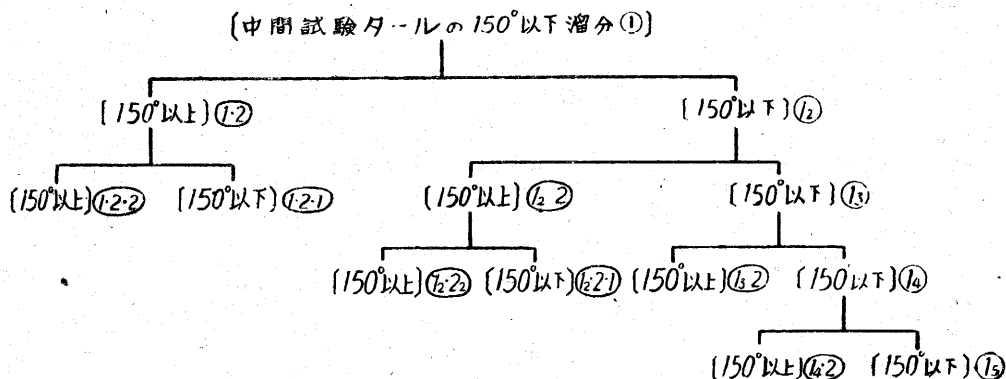
試料は中間試験のタールを実験室内で分溜して得た 150°以下溜分 50g に等量の木灰を添加し，斯くして得られた溜分に更に等量の木灰を添加して分溜を逐次繰返えし行つた。

試験結果

第一圖

觸媒添加逐次分溜試験

系統並に溜分記号



第 15 表 ウダイカンパ表皮タール(中間試験)の觸媒添加逐次蒸溜試験

分溜試料記號	溜 分 重 量 (%)		實 驗 損 失 量	初 溜	乾 點
	150° 以下	150° 以上			
1 ₂	51.0(1 ₃)	45.0(1 _{2,2})	2.0	75°	210°
1 ₃	86.0(1 ₄)	14.3(1 _{2,2})	2.8	55°	225°
1 ₄	80.5(1 ₅)	13.0(1 _{4,2})	4.0	55°	228°
1 _{2,2}	33.9(1 _{2,2,1})	63.3(1 _{2,2,2})	2.8	75°	230°
1.2	23.0(1.1.1.1)	76.0(1.2.3)	1.0	80°	258°

逐次蒸溜分の性質

第 16 表 觸媒添加逐次蒸溜分の酸價, 比重, 屈折率

溜 分 記 號	酸 價	比 重 (150°)	屈 折 率 (150°)	色 調
1 ₂	1.44	0.8393	1.450	淡黄色 透明
1 ₃	1.25	0.8258	1.445	微黄綠色 "
1 ₄	0.90	0.8226	1.445	微黄色 "
1 ₅	0.03	0.8203	1.442	同 上
1.2	1.03	0.8698	1.467	黄褐色 "
1 _{3,2}	0.89	0.8342	1.448	淡黄褐色 "
1 _{2,2,1}	1.02	0.8298	1.448	微黄綠色 "
1 _{2,2,2}	1.00	0.8508	—	淡黄綠色 "
1 _{2,2}	0.91	0.8474	1.455	淡黄褐色 "

この内溜分 1₅ は色調, 臭氣, 屈折率等より見て所謂石油化が進行せるものと考えられる。酸價も甚だ低いから斯る觸媒を用いて中性溶剤を得ることが可能であろう, 尙この點に就ては第 2 報に報告の豫定である。