

贈呈

早稻田應用化學會報

24 卷 64 號

昭和 32 年 8 月發行

卷 頭 言.....山 本 研 一...(1)

報 文

小麦粉中のプロテイナーゼの

分離及び精製について.....星野二郎・武富 昇...(2)

膠質土の接觸的作用(續).....石川平七・横溝克己・大和田健二...(7)

小栗先生名譽教授就任記念特輯.....(16)

教壇を去られる小栗先生に送る辭.....山 本 研 一

日本紙について.....篠 原 功

製紙工業の現況.....渡 邊 薫

ビスコース・プラントの近代化に就いて.....畑 山 三 郎

雜記事・會務報告.....(28)

早 稻 田 應 用 化 學 會

東京都・新宿區・早稻田大學第一理工學部應用化學科教室內

電 話 (34) 2140~9 4140~9

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 24, Aug. 1957 No. 64.

Original Paper

Studien über die Gewinnung und die Reiningung der Proteinase
im Weizenmehl..... J. Hoshino, N. Taketomi

The Catalic Action on Japanese Colloidal Earth.....

..... H. Ishikawa, Y. Yokomizo, K. Ōwada

Published by the Waseda Applied Chemical Society
c/o Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University, Tokyo, Japan.



ヴァルカナイズド ファイバー

營業品目

ファイバー板・管・棒	各種
ファイバーカードケンス	"
鐵道用レール絶縁部品	"
電氣絶縁用材料	
木管箱・管糸箱及諸箱類	
其の他加工品	各種

東洋ファイバー株式會社

取締役社長 小林 忠 則

本 社 東京都中央区日本橋本町一丁目六番地

電話 日本橋 (24) 3826~3828・1426・0731

大阪營業所 大阪市東區高麗橋二丁目一番地 (三井生命ビル内)

電話 北濱 (23) 2731・2732

名古屋出張所 名古屋市中村區泥江町一丁目二十四番地 (中部經濟會館内)

電話 (55) 5059

東京工場 東京都中野區上高田二丁目三三〇番地

電話 中野 (38) 1562・2339

伊丹工場 兵庫縣伊丹市北村中田台坊四八六番地

電話 伊丹 2273

製紙工場 靜岡縣富士市・沼津市

近年、技術殊に工業技術の進歩發達はいよいよ急速調で、各専門の分野において、眞に日進月歩の有様である。然し元來、技術なるものは人間の必要から生れ、經驗から得られる知識であり、學問は技術を整理統合して矛盾のないように體系づけたものである。工科の場合の學問は主として各種の科學である。従つて學問は技術という果實を生み出す母胎であり、土壤である。そこで我々は學問即ち科學の各専門分野のそれを良く消化し、身につけておいてこそ、色々の新しい工業技術を生み出し、又創造することが可能となるのである。

戦後、産業特に工業方面の技術は長足の進歩發展をして、尖端の工業技術の華やかな進歩に眩惑され、その應接に暇のないほどであり、工業技術の基礎となる基礎科學の方は、次々に發表される新技術の整理に手間どり、寧ろ遅れ勝ちの有様である。然しそれにも拘らず技術と學問の關係はその本末を混同しない様に良く識別しておかなければならないと思う。工業の末端の、學問に基礎をおかない、單なる技術に囚れて、その基礎をなす學問を疎かにしては、到底獨創的な新しい技術が生れることは難しいからである。

この意味で、昔から大學の教課は、最終の専門科目に進む迄、恰も煉瓦積をする様に、基礎の科學や工學の基礎を積み上げるのである。かくして工科系大學の應用化學科においても、低學年で有機、無機及び理論化學の様な基礎化學や數學、物理、化學工學その他、工學の土臺となる學問に力を入れているのである。そしてこれらの基礎の學問の上に最終の目標として、應用化學科の卒業生が社會にでて、多くの場合、その職場となる、無機及び有機化學工業の各専門分野の基礎となる専門の體系付けられた學問を教授するのである。この工業化學の専門分野においても亦、技術と學問は區別されるべきであつて、工業の餘り末端の、學問に根底のない、單なる技術を羅列しては、時間もないし、寧ろ有害でさえある。工業化學の基礎學問を體系付けて教授すべきである。

私は大學における専門科目の講義なるものは一般の専門書籍と同じ趣意であつてはならないと思う。即ち専門の書籍は凡ゆる階層の讀者を對象と

しているの、その専門に關する凡ゆる題目を餘す所なく記載記述して讀者の利便に供するのが良い。これに反し、大學の専門教育の眞の目標は學問技術に對する學生の認識を深め更にそれに對する情熱を擡立てることが究極の目的であると信ずるのである。そしてそのためには教師は研究を通して眞にマスターした所を、寧ろ、重點的に教えないければ、到底、その目的は達せられないと考えるのである。

更に「教育は人なり」という言葉がある。その例として私がまだ十代で舊制の中學時代の話がある。當時、初めて化學という學科を教えられたが、これを教えた専門の化學の先生が、今から考えると、卓越した識見を持たれた先生で、難解な所には必ず實驗をして見せ又、特に興味を引く様に教えられた。その影響で化學という學問こそ自分の性格に適し、生涯を通じて學ぶに價する學問であるという信念を與えられて、上級學校への専門の選擇にも迷わなかつたことを思い出す。その後、色々な専門の學問を教えられたが、その學問が好きになるか否かは、教えられるものの心掛けやその外の影響もあるが、私の經驗では、就中、教える人如何に、かなりの比重があると信じている。この點からも學生の面識さえ不可能な程、多數の學生を教育する現在の多くの大學教育は眞の教育からは程遠いものであらうと思う。私はこの年になつて、漸く、眞の教育の難しさと、責任の重大さというものを痛感しているものである。

社會を益する立派な獨創的工業技術という果實は多くは美しく成長し花咲いた學問の成果であるが、それには基礎學科目が根底をなすが、大學の低學年で教えるこの基礎學科を餘り無理やりに強制したり、機械的に詰込ませたりして、學問や技術に對する情熱を失わせてしまつては角をためて牛を殺すに等しく、元も子も失つてしまうことになる。結局、教育は人にあり、教育の眞髓は究極において、學生が學問を愛好し將來、新しい獨創的な技術を生み出す様、學問に對し飽くなき情熱を植えつける様に、教師も情熱をもつことであると痛感しておる次第である。

小麦粉中のプロテイナーゼの分離
及び精製について星 野 二 郎^{*}, 武 富 昇^{**}Studien über die Gewinnung und die Reinigung
der Proteinase im Weizenmehl

von Jiro HOSHINO und Noboru TAKETOMI

Die Versuche, die Proteinase im Weizenmehl im reinen Zustand zu isolieren, wurden durchgeführt. Das Trennungverhalten des proteolytischen Enzyms sowohl von der Saccharogen-Amylase als auch von anderen begleitenden Eiweissstoffen wie Gluten, die im Extrakt aus dem Weizenmehl in grosser Menge enthalten sind, wurde durch die übliche Extraktion, Adsorption, Elution und Aussalzung untersucht.

Es wurde gezeigt, dass man durch die Extraktion mit der 0.2 gesättigten Lösung des Ammonsulfates relativ eiweissarme, ziemlich aktive Fermentlösung erhalten kann. Durch die Adsorption an Aluminiumhydroxyd und nachherige Elution mit dem M/5-Acetatpuffergemisch (pH=3.2) wurde das proteolytische Enzym von der Saccharogen-Amylase und anderen begleitenden Eiweissstoffen abgetrennt. Da bei der Aussalzung mit festem Ammonsulfat die Proteinase und die Saccharogen-Amylase sich durchaus gleichartig verhalten, ist es unmöglich sie gegenseitig abzutrennen. Die begleitenden Eiweissstoffe kann man jedoch durch die Aussalzung von dem Extrakt leicht beseitigen.

Die Anwendung der oben erwähnten fraktionierten Behandlungen hat den Reinheitsgrad der Proteinase achtfach erhoben.

1. 緒 言

小麦粉中には多量の β -アミラーゼが含まれており、最近になって K. H. Meyer¹⁾ らによつて非常に煩雑な方法ではあるが結晶として単離されている。これに對して小麦粉中のプロテイナーゼは非常に活性度が低い上に、プロテイナーゼ以外の蛋白質が多量に含まれているため純化が困難である。これ迄には B. S. Miller²⁾ が小麦粉中のプロテイナーゼと β -アミラーゼとを pH 及び熱に對する安定度の差によつて分別し得る可能性について指摘している報告があるに過ぎない。

小麦粉中のプロテイナーゼはパバイン型であるか否かについては古くから論議されて來ているが、これらの論據となつている實驗は、殆んどすべて小麦粉の懸濁液か、或はパン生地そのものについてなされたものであつて充分であるとはいえない。

* 早稲田大學大學院工學研究科應用化學專攻

** 早稲田大學理工學部應用化學科教授

筆者等は先に小麦粉から酢酸緩衝液によつて抽出した酵素液について、酵素學的性質及び若干の還元劑、酸化劑の作用をしらべて報告したが³⁾、酵素試料を更に純化したレベルに於て論ずる必要を感じたので、小麦粉の抽出液中に多量に含まれている β -アミラーゼ及びグルテン等の蛋白質とプロテイナーゼとの種々の分別を試みた結果、純度を相當に高めることが出來たので報告する。

2. 實驗方法

原料小麦粉は日本製粉株式會社製の準強力粉“金鈴”を使用した。

プロテイナーゼ力價の測定にはカゼインを基質とする Folin 呈色法⁴⁾を用いた。但し酵素反應はカゼイン濃度 1%, pH 4.0, 45° で 2 時間行わせた。又酵素液中に存在する蛋白質の 1 M トリクロル酢酸不溶部分の沈澱化が相當困難なため、反應液にトリクロル酢酸添加後 2 日間放置し、遠心分離を行つてその上澄をと

り Folin 試薬による發色用に供した。プロティナーゼ力價の表示は、上のような反應條件下に酵素液 1 ml 中のプロティナーゼが作用して 1 時間に生じたチロジンの γ 數を以てした。

β -アミラーゼ力價の測定は、2%可溶性澱粉 5 ml, pH 5.0 の M/20 酢酸緩衝液 4 ml に酵素液 1 ml を加え、45° で 1 時間反應を行わせ、1 N- NaOH 1 ml を加えて反應を停止させた後、生成した還元糖を Somogyi 法⁵⁾ によつて測定し、マルトースとして算出して決定した。 β -アミラーゼ力價は、このような條件下に 1 時間に生成したマルトースの mg 數を以て表わした。これらの酵素の純度は比活性度即ち酵素液 1 ml 中の蛋

白態窒素 1 mg あたりの酵素力價を以て表わした。

3. 實驗結果

1) 種々の溶媒による抽出

種々の溶媒を用いて原料小麥粉から直接抽出した酵素液の示すプロティナーゼ及び β -アミラーゼ力價、それらの純度及び作用比を表示すれば第 1 表の如くなる。抽出は 50 g の小麥粉に 150 ml の溶媒を加えて充分混和し、一定條件に放置後遠心分離した上澄をとつたものである。比較のために同じ材料から水洗法によつて得たグルテン及びババインについての値をも掲げた。

第 1 表：種々の溶媒による小麥粉プロティナーゼ及び β -ミラーゼの抽出

抽出溶媒	抽出時間 及び温度	溶媒 の pH	蛋白態 窒素量 mg/ml	プロティナーゼ		β -アミラーゼ		作用比 $\times 10^3$
				全活性度	比活性度	全活性度	比活性度	
M/5 酢酸緩衝液	30°, 1 時間	3.2	5.43	1.35	0.25	306	70	4.4
蒸溜水	30°, 1 時間	5.8	0.95	0.51	0.54	192	203	2.7
蒸溜水	30°, 24 時間	5.8	2.24	1.23	0.55	194	86	6.4
蒸溜水	4°, 24 時間	5.8	0.87	0.40	0.45	189	216	2.1
H_2S 飽和水	30°, 1 時間	4.1	1.13	0.79	0.70	182	160	4.3
34% グリセリン	30°, 1 時間	6.0	1.57	0.23	0.15	147	93	1.6
50% エタノール	4°, 24 時間	5.6	0.56	0.12	0.22	125	189	0.9
50% アセトン	4°, 24 時間	5.6	1.47	0.22	0.15	124	84	1.8
0.2 飽和硫安	30°, 1 時間	4.8	0.76	0.88	1.16	103	135	8.6
グルテン, 酢酸緩衝液	ミキサー, 1 分	3.2	20.57	2.09	0.10	273	16	7.7
ババイン 蒸溜水	30°, 1 時間	5.8	0.05	1.13	23.0			

酢酸緩衝液では短時間に多量のプロティナーゼが抽出されて来るが、同時に蛋白質及び β -アミラーゼも多量に抽出されるので純度は低い。蒸溜水によるときは、30°, 24 時間がプロティナーゼの抽出に最も有効で酢酸緩衝液の場合に匹敵し、純度はその 2 倍以上に達している。又蒸溜水で抽出するときは β -アミラーゼはプロティナーゼよりも速かに抽出され、4° に於ても 30° に於けると同じ程度に抽出され得るのに反してプロティナーゼは低温では抽出されにくい。従つてプロティナーゼを抽出するには比較的高い温度で、しかも長い時間をかけねばならない。硫化水素飽和溶液で抽出する時は、明らかにプロティナーゼの活性化が起つたものと考えられる。グリセリン、エタノール、アセ

トン等は不適當である。0.2 飽和硫安溶液によれば非常に純度の高い酵素液が得られる。これは後述するように、グルテン等の蛋白質の大部分はこの濃度の硫安溶液に不溶であるが、プロティナーゼは可溶である事に起因するものであろう。

尙グルテンについてみると、これが非常に多くのプロティナーゼ及び β -アミラーゼを含んでおり、その量は小麥粉中のプロティナーゼの半ば以上を占めるものと考えられ、従つてグルテン中に含まれるプロティナーゼの密度は、グルテン以外の小麥粉成分中のその 5~6 倍にも達することになる。種々の pH の緩衝液によつて抽出した酵素液中の蛋白含量と、プロティナーゼ力價との間にほぼ比例關係が成立するという前

報³⁾の結果とも一致する事から、グルテン中に含まれているプロティナーゼは單に水で抽出しただけでは遊離してこない所謂結合型のものであると考えられる。

2) プロティナーゼとβ-アミラーゼ及び夾雑蛋白質との分別

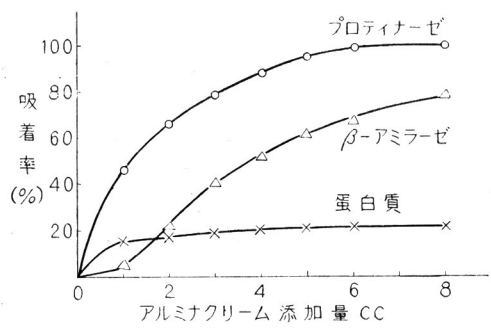
以上の結果から以後の精製操作を行うための酵素原液としては M/5 酢酸緩衝液 (pH 3.2) による抽出液を用いた。これは純度は他に比べて高くはないが、短時間に収率よくプロティナーゼを抽出し得る事、及びこの抽出液の pH 4.4 前後に於て本酵素の安定度が大きく³⁾取扱に便なることによるものである。しかし多量の蛋白質を含むため、その蛋白質との分別が精製上の一つの大きな目標となつた。

(A) 種々の吸着剤による分別吸着試験

種々の吸着剤によるプロティナーゼの被吸着性について豫備的な試験を行つた。吸着剤としては珪藻土 (Super Cel), 酸性白土, アルミナ (武田), 活性白土, シリカゲル, 活性炭 (Darco) 及びアルミナクリーム⁶⁾を使用し、夫々 pH 4.4 に於て吸着を行わせた。珪藻土, 酸性白土, アルミナ, 活性白土及びシリカゲルは酵素液 10 ml に對し夫々 1 g づつを加えて 30 分間 30° で吸着させ、活性炭は同じ割合でブフナー漏斗上に層を作り、これに酵素液を一回通過させた濾液, アルミナクリームはその 8 ml を 10 ml の酵素液に加えて水で 20 ml とし、30 分間 30° で放置したものである。第 2 表にその結果を示す。珪藻土及び酸性白土は殆んどプロティナーゼに對する吸着能を持たないが、アルミナ, 活性白土, シリカゲル及び特にアルミナクリームは良好な吸着能を示した。従つて活性白土, シリカゲル及びアルミナクリームを用いて吸着を行わせ、プロティナーゼ, β-アミラーゼ及び蛋白質の三者間の分別が可能であるかどうかについて検討した。即ち吸着剤の添加量を變えて夫々プロティナーゼ, β-アミラーゼ及び蛋白質の吸着曲線を書いてみると、活性白土及びシリカゲルでは三つの曲線が殆んど同じ経過を辿るので吸着操作によつては互に分離することが不可能であると考えられた。併しアルミナクリームを使用する場合は、第 1 圖にみられるようにアルミナクリームの或る濃度以上に於てはプロティナーゼはほぼ 100% 吸着され、β-アミラーゼも 80% 近く吸着されるに反して、蛋白質の大部分は吸着されずに濾液中に残る。従つてこの方法によればプロティナーゼとβ-アミラーゼとは互に分別することが不可能であるが、蛋白質とは比較的工合よく分けられる。

第 2 表： 各種吸着剤によるプロティナーゼの吸着

吸 着 剤	吸 着 率 (%)
Super Cel	25.2
酸 性 白 土	9.7
ア ル ミ ナ	61.6
活 性 炭	50.0
活 性 白 土	90.5
シ リ カ ゲ ル	64.8
アルミナクリーム	100



第 1 圖 アルミナクリームによる吸着試験

(B) アルミナクリームに吸着されたプロティナーゼの溶離試験

上述の吸着試験によつてプロティナーゼとβ-アミラーゼとを比較的純粋な状態で吸着させることが出来たので、今度はこれを適當な溶媒で處理する事によつて更に純粋にとり出し得るか否かについて試験をした。

上記の方法によつてプロティナーゼ等を吸着させたアルミナクリームを遠心分離によつて上澄を分けて水洗し、第 3 表に示すような各 pH の緩衝液を全容量が 20 ml になるように加え、再び 30 分間 30° で振盪して溶離を行わせた。このようにして得た溶離液のプロティナーゼ及びβ-アミラーゼ力價及び夫々の比活性度を示すと第 3 表のようになる。pH 3.2 の M/5 酢酸緩衝液で溶離を行うときは吸着されていたプロティナーゼの約 90% が回収され、原液に較べて純度も大幅に高められている。之に對してβ-アミラーゼは吸着された量の 22% が溶離するに過ぎないから兩酵素の作用比も増大している。

アルカリ側の磷酸緩衝液では殆んど溶離の効果がな

第 3 表： アルミナクリームに吸着された酵素の溶離試験

溶離溶媒	pH	プロティナーゼ		β-アミラーゼ		作用比 ×10 ³
		溶離率 (%)	比活性度	溶離率 (%)	比活性度	
酢酸緩衝液 (M/5)	3.2	89.5	2.79	23.3	198	14.1
	4.1	9.8	0.48	4.6	47	39.2
	5.0	4.8	0.18	0.9	12	3.9
	6.0	0	0	0.8	15	—
燐酸緩衝液 (M/5)	6.0	0	0	0.93	12	—
	7.0	0	0	0	0	—
	8.0	11.9	0.79	0.62	11	71.4
吸着残液			0.11		156	0.8
酵素原液			0.60		175	3.5

い。尚上の pH 領域よりも酸性側で鹽酸—酢酸ソーダ、アルカリ側で硼酸—炭酸ソーダ緩衝液を用いて同様の試みを行つたが、何れも効果がなかつた。

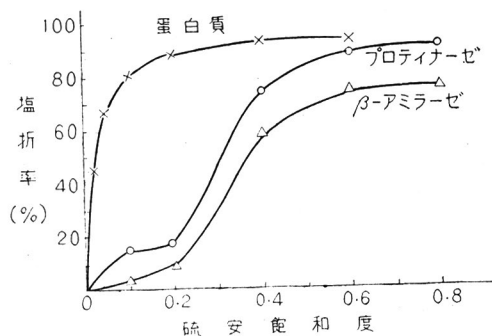
(C) 硫安による分別鹽析試験

粉末硫安を添加する事によつて酵素原液中のプロティナーゼ、β-アミラーゼ及び蛋白質の分別試験を行つた。鹽析の實施に際しては、プロティナーゼの最も安定な pH 4.4 を保ち、氷冷しつつ充分な攪拌下に種々量の硫安を加えていつた。數時間放置して沈澱を母液と分離せしめてから、沈澱を同濃度の硫安溶液で洗い、pH 4.0 の酢酸緩衝液に溶解して酵素力價及び蛋白含量を測定した。その結果を第 2 圖に示す。縦軸に酵素原液に含まれる酵素力價及び蛋白質量を夫々 100 とした場合の鹽析率を、横軸には硫安飽和度をとつた。

この場合に於ても二つの酵素はほぼ同様の傾向を示している。即ち硫安飽和度 0.2~0.4 の間ではプロティナーゼ、β-アミラーゼ共に 50% 近くが鹽析され、0.6 飽和に於てはプロティナーゼは約 90%、β-アミラーゼは 75% が鹽析される。これに對して蛋白質の鹽析は全く異つた経過を示し、0.02 飽和という低濃度の硫安で全蛋白の 46% が鹽析され、0.2 飽和では 90% もの鹽析が起る。従つて 0.2~0.6 飽和の鹽析區分をとれば、グルテン等の夾雜蛋白を殆ど含まない純度の高い試料が得られる。

その他等電沈澱法を試みたが無効であつた。アセトン、エタノール等の有機溶媒による沈澱ではグルテンとの分別が不可能である上に酵素の失活が起るため

に不適當である。



第 2 圖 硫安による鹽析試験

4. 小麦粉プロティナーゼの精製

以上述べて來た個々の分別操作の結果を考慮して、第 4 表に示すような精製操作をすゝめた。その結果小

第 4 表： 小麦粉プロティナーゼの精製

區分 番號	精製操作	全活性度		比活性度		作用比 ×10 ³
		プロティナーゼ	β-アミラーゼ	プロティナーゼ	β-アミラーゼ	
1	酵素原液	135.3	30660	0.24	56	4.4
2	硫安 0.2 飽和、遠心した上澄に硫安 0.8 飽和、沈澱を pH 4.0 酢酸緩衝液に溶解	124.5	19760	0.88	146	6.3
3	硫安 0.6 飽和、沈澱を pH 4.0 酢酸緩衝液に溶解	99.5	17330	0.96	132	5.7
4	アルミナクリーム吸着 pH 3.2 酢酸緩衝液で溶離	39.8	4880	1.84	157	16.3

麥粉中のプロティナーゼの純度を原液の約8倍に、又プロティナーゼと β -アミラーゼとの作用比を約4倍に高める事が出来た。

5. 総 括

小麥粉中のプロティナーゼを種々の分別操作によつて β -アミラーゼ及びグルテン等の蛋白質から分離し純化する事を試みた。

M/5 酢酸緩衝液 (pH 3.2), 硫化水素飽和水溶液, 0.2 飽和硫酸溶液, 蒸留水等は小麥粉から直接プロティナーゼを抽出するための溶媒として優れている。アルミナクリームを用いて吸着させ, pH 3.2 の M/5 酢酸緩衝液で溶離すれば, β -アミラーゼ及び蛋白質の大部分は除去し得る。硫酸鹽析による場合は 0.2 ~ 0.8 飽和の區分をとれば夾雜蛋白質の大部分は除かれる。これらの分別操作を組合せて精製試験を行つた結果, プロティナーゼの純度を原液の 8 倍, 又プロティナーゼと β -アミラーゼとの作用比を 4 倍に高める事が出来

た。

この研究に試料を提供して下さいた日本製粉株式會社, 青山固氏に對し謝意を表します。

尙本研究費の一部は文部省科學研究費によつた事を附記する。

文 献

- 1) K. H. Meyer, E. H. Fischer and A. Piquet, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 316 (1953)
- 2) B. S. Miller and J. A. Thonson, *Cereal Chem.*, **26**, 359 (1949)
- 3) 星野二郎, 早應化報, **22**, 24 (1956)
- 4) 萩原文二, *Ann. Rep. Fac. Sci. Osaka Univ.*, **2**, 35 (1954)
- 5) M. Somogyi, *J. Biol. Chem.*, **160**, 61 (1945)
- 6) 武富昇, 工化, **38**, 1246 (1935)

下記規約により廣く會員よりの原稿を募集いたします。報文, 講義以外でも一般的に興味ある小文で適當なものあらば御送り下さい。

「會員の, 或は聲通信」の様な欄も設けたいと企畫して居ります。

投 稿 規 約

- (1) 報文は原則として本誌に掲載される前に, 未發表のものである事。
- (2) 圖及び表を含めて, 報文は 500 字, 資料及び綜説及び講義は 10,000 字以内とする。又, 報文には 250 語以内の英文要旨を付す事。
- (3) 本文には平假名を用い, 原稿用紙に横書とし, 原則として常用漢字新假名使いによること, 尙原稿用紙は成可く 400 字詰程度のものを用いる事。

- (4) 文献は本文著者名の右肩に追番號を付し, 本文の最後にその番號順に列記する事。
- (5) 圖面は必ず白紙に墨書し, 挿入場所を指定の事。圖は本誌掲載時の大きさの數倍に丁寧に墨書し縮寫を考慮して特に圖中の文字は大きく記入の事。
- (6) 其の他投稿規約上の詳細は日本化學會投稿規定に準ずる。
- (7) 原稿の取捨, 掲載順序は編集委員會に一任の事。又編集委員は原稿中の文字に就いて加除, 修正する事あるを承認されたい。
- (8) 掲載報文, 講義等に對しては別刷 30 部を贈呈する。
- (9) 原稿送先 東京都新宿區戸塚町 早稻田大學 第一理工學部應用化學科教室 早稲田應用化學會編集宛

Catalytic Actions of Japanese Colloidal Earth

Heishichi Ishikawa, Kenzi Ōwada, Yoshimi Yokomizo

[Abstract]

In this report, the authors had researched on the Catalytic actions of Japanese Colloidal Earth for the following subjects,

- (1) Preparation of the Catalyst for the Catalytic Cracking of kerosene or fuel oil by Japanese Colloidal Earth.
 - (i) Relation between the two Catalytic Crackings of kerosene oil and NaCl under water vapour.
 - (ii) Activities of Japanese Colloidal Earth treated with sulphuric acid solutions under various Conditions.
 - (iii) Optimum Conditions of Catalytic Cracking for kerosene with Japanese Colloidal Earth.
 - (iv) Comparison of activities to the Catalyst from Japanese Colloidal Earth with these ones in market at this country.
 - (v) On molding process of the Catalyst.
 - (vi) Degree of activity and it's characteristics of the powdered Catalyst for fluidization and Comparing with the others.
- (2) Preparation process of anhydrous $AlCl_3$ Catalyst for polymerization from exhausted liquor which was obtained from activated Catalyst.
 - (i) Formation of the raw alumina from the liquor.
 - (ii) Formation of Anhydrous $AlCl_3$ from alumina mixed with Carbon by dry Cl_2
 - (iii) The activity test of polymerization for octadecene with the $AlCl_3$ Catalyst.
- (3) Catalytic decomposing Action of Acetone by Japanese Colloidal Earth.
 - (i) Experimental results.
 - (ii) Discussion of the results.
- (4) Catalytic decomposing or reforming of pine oil with Japanese Colloidal Earth.
 - (i) Purification of Raw pine oil by the earth.
 - (ii) Catalytic reforming for the distillate under $200^\circ C$ of pine oil.
 - (iii) Catalytic decomposition for the pine tar up $300^\circ C$.
 - (iv) Flow sheet for purification of pine oil with Japanese Colloidal Earth and this discussion.
- (5) Summary.

〔4〕 灯輕油其他に對する膠質土及び その加工物の接觸分解作用 (續き)

(へ) 流動粉末觸媒による灯輕油接觸分解の性能試験結果
最近分解觸媒として粉末觸媒を灯輕油蒸氣中に流動

層たらしめ、且反應溫度 $450^\circ C$ 前後でこれを連續的に分解操作する所謂流動接觸分解法(F.C.C.法)が提唱され本邦にてもその裝置の建設をみつゝある。この場合の觸媒として前記未成型の膠質土よりの粉末觸媒の性能を試験した。この試験は本邦某社製油所内に建設された F. C. C. 裝置に使用する目的で本邦の代表的接觸

第 15 表 Filtrol Cooperation により日本製觸媒の試験結果

製 造 者	N.I.Co.	M. Co.	M. Co.	T. Co.	T. Co.	Filtrol Co
試 料 番 號	N.C.O.	A	B	CR-2	CR-3	Grade 58
D/L 活 性 度 (Jersey Method)	33.0	30.0	38.8	34.2	31.0	46.5
ガ ス 生 成 量 (wt %)	8.7	10.3	6.3	7.2	6.8	8.9
ガ ス 密 度 ⁽¹⁾	0.645	0.598	0.872	0.705	0.715	0.913
炭素生成係數 ⁽²⁾	1.86	2.65	1.70	2.89	1.37	0.98
ガス生成係數 ⁽²⁾	1.7	2.2	0.9	1.3	1.38	—
見 掛 密 度	0.68	0.80	0.87	0.72	0.64	—
流 動 層 Lb/ft ³	11.2	14.0	19.7	17.7	16.8	29.3
静 止 層 Lb/ft ³	21.2	26.0	33.7	30.0	27.4	38.7
Attrition Test ⁽³⁾ Index	39.2	37.3	10.1	9.4	1.3	5.1
分 析 結 果						
Si O ₂	76.3	67.7	73.0	73.0	76.5	—
R ₂ O ₃	17.3	29.3	23.4	21.7	17.2	—
Fe ₂ O ₃	1.81	1.54	2.51	1.66	1.35	—
Ca O	2.49	0.54	0.87	0.66	0.52	—
Mg O	0.76	2.19	4.59	3.74	3.10	—
SO ₃	0.94	1.98	0.51	0.55	0.72	—
Na ₂ O	0.67	—	—	—	0.04	—
K ₂ O	0.59	—	—	—	0.20	—
篩 分 析 (vol %)						
100目/linch 通過	99.9	99.8	99.8	99.8	99.8	99.0
200目/1 inch	97.2	97.4	88.0	95.6	93.8	76.0
300目/1 inch	83.6	75.4	59.0	80.0	66.8	—
Roller 分 析 ⁽⁴⁾ (vol %)						
0 ~ 20 μ	45.8	26.9	29.2	38.8	35.1	10
20 ~ 40 μ	35.2	48.0	25.4	28.6	27.1	20
40 ~ 80 μ	18.0	23.8	32.0	26.9	24.4	43
80 ~ +	1.0	1.3	13.4	5.7	13.4	27

備 考 (1) ガス密度が高いと H₂ が少くて C₄ 以上の Gasoline 分が多い。

(2) 同一實驗条件下に於て標準觸媒と比較して生成される Carbon と Gas の夫々の生成比

(3) U-tube roller analysis に於て20時間 Attrition による決定、この index は比較的の損失割合即ち 20μ 以下微粒子の生成を示すものである。例へば 30 とは 50 の index の倍の 20μ 以下の微粒子の生成即ちその損失を示す。

(4) Matheson modification によつて 0 ~ 20μ は沈澱機より逃散される粒子を示す。0 ~ 40μ は沈澱機がない場合に逃散されるもの、80 ~ + が smooth circulation として満足すべき差壓を有する場合に要求される粒徑である。80+ 以上の大いさのものは劣等な Attrition の特性を示す。

分解觸媒製造會社の代表的製品

(合成ゲル觸媒と一部活性白土に、Al(OH)₃ゲル等を沈着せしめた半合成ゲル觸媒)と共に、この場合の膠質土よりの觸媒 N.C.O. は膠質土を濕式で粉碎し淘汰板で精製して夾雜物を分離し沈降濃縮し更に濾過した精製膠質土を使用し前記粒狀觸媒の場合に得られた製造最適條件に基づき製出したものである。尙この試験の結果は米國 Filtrol Co-orporation に依頼して同所で行はれた試験結果である。従つて試験法の詳細な操作は不明である。

要するに以上の結果を綜合すれば膠質土よりの觸媒はその缺點として粒徑が小さ過ぎ、且つ流動層の粒子密度が小さ過ぎ更に attrition 特性に缺けて居る事が認められる。又長所としては流動層の密度が極めて小さいにも拘らずその活性は良好である。即ち流動層の 1 Cub. ft の重量が膠質土觸媒の場合、11.2 Lbs であるに對し Filtrol のそれは 29.3 Lbs であつて約 2.6 倍である。それ故に若し膠質土觸媒の粒徑分布を大ならしめるか、又はアルミナゲル等の混和と捏和とによつて粒子流動層の密度を大ならしめ而かも觸媒活性面は不變であるとする、この場合の反應速度が密度に比例することが考えられて活性度はその流動層の密度が同一の場合は $33 \times 2.6 = 86$ となる筈である、然し實際は粒徑分布の場合

によつてその活性面が減少するのであつて、今半分に減少したとすると43になりFiltrolのそれと比肩すべきものが得られることとなる。又以上の觸媒加工によつて更に Attrition test による index も亦10以下となることも豫想される。又粒径分布も20~80 μ に移動することも容易と思はれる。要するに膠質土よりの觸媒は活性度が高いが微粉末が多く流動觸媒としての2次の性能である流動層密度の小、attrition index の大が缺點である、併しこの缺點は前記成型法の示唆によつて充分改良することが出来ると思ふ。

(2) 膠質土の賦活處理廢液より無水鹽化アルミニウム製造法

該賦活廢液中には硫酸アルミニウムを多量に溶存して居り、前述の如く膠質土より最も優秀な接觸分解用觸媒を製造する場合には膠質土中のアルミナの約70%が溶出される結果となる。従つて本章では次の方法で、この廢液より無水鹽化アルミニウムを製造する方法に關し検討した。その結果はAl金属より調製された無水鹽化アルミニウムに比し遜色なきものを得た。

(イ) 廢液より原料 Al_2O_3 の製造

アルミナ含有量約40%の膠質土乾燥原土100gに對し30%硫酸300ccを使用した前記觸媒製造法に準じ處理し觸媒48gを得た。又所含アルミナ中の約70%即ち約28gの Al_2O_3 を $Al_2(SO_4)_3$ として溶出する事が豫想される。今この廢液425ccに NH_3 として約5%のアモンニア水、約600ccを60~100°Cで添加し $Al(OH)_3$ の沈澱を完結させ、之を濾別水洗し乾燥すれば原料 $Al(OH)_3$ 約48gを收め得た。尙このものを充分乾燥して得たアルミナは Al_2O_3 として33.2gあり、次の如き成分を有して居る。

第16表

水分及灼熱減量 (H_2O)	14.00%
珪酸 (SiO_2)	1.12%
アルミナ (Al_2O_3)	77.24%
酸化鐵 (Fe_2O_3)	4.48%

尙アモンニア水の處理廢液即ち $(NH_4)_2SO_4$ 溶液を眞空蒸發し濃縮液より $(NH_4)_2SO_4$ の結晶98.5gを得た、即ち添加した NH_3 よりの理論 $(NH_4)_2SO_4$ 收得量は約114gであるので、その收率は理論量の約86%に相當する。

(ロ) アルミナより無水鹽化アルミニウムの製造

上記の如くして得たアルミナ約60gに略等量のコー

クス粉末を添加し、之を乳鉢中で少量の水と共に充分捏和し、押出し成型し約4mm大の粒狀とする、之を更に300°Cにて乾燥した後シリカ管に収め、之を電氣爐中で約1000°Cで CO_2 氣流中で加熱する、水分が充分飛散した後 CO_2 を Cl_2 に切換え温度800°Cで3時間反應せしめ $AlCl_3$ を昇華捕集する。粉末 $AlCl_3$ 約68g粒狀 $AlCl_3$ 約35g計 $AlCl_3$ 103gを得た。即ち理論收量127gに對し約80%の收率である。

(ハ) 重合活性の比較試験

前記の Al_2O_3 を市販金属Alよりの $AlCl_3$ とその重合性能を比較試験した、即ちオクタデセン (Octadecene $C_{18}H_{36}$) 各1lを採り、之に純ナフタリン4%を添加溶解した後同一條件にて各 $AlCl_3$ 44gを徐々に添加し乍ら温度を1時間約10°Cの割合で上昇させる。反應時間は約9時間で最後に90~100°Cに迄達せしめ重合反應を中止し、得られた重合油を水洗、湯洗して $AlCl_3$ の複合物 (Complex) を分解除去する。ここに得られた粗重合油は赤色透明油で多少綠色の螢光を呈する。次に之に活性白土を約1%添加し、低壓過熱生水蒸氣を溜出物に對し約1/2の吹込を行いつつ7~10mmHgで眞空蒸溜をなし釜内温度260~270°Cにて蒸溜を止め、釜殘油は冷却して100~120°Cにて空氣中で眞空濾過して高級潤滑油を得た。粗重合油及び高級潤滑油の收率及び性状は次の如くである。

第17表

生成物	本法による $AlCl_3$	Alよりの $AlCl_3$
粗重合油收量	910	900
高級潤滑油收率	29.9%(vol)	31.3%(vol)
高級潤滑油性狀		
粘度 100°F	312.4 cst.	349.9 cst.
210°F	28.84 cst.	27.31 cst.
V. I.	106.2	108.0
I. V.	30.3	20.3
d_4^{20}	0.8760	0.8777
Aniline point	145.5°C	—

即ち、この結果より本法による $AlCl_3$ は市販Al金属より得られる $AlCl_3$ と略同等の品位で、充分使用する事が可能であることを認めた。

本法に關しては著者等の特許第169,169號及び第號がある。

(3) 膠質土によるアセトンの接解分解

膠質土を精製して夾雜物を分離成型したものを固定

觸媒とし、この觸媒層にアセトンの蒸氣を常壓で300～400℃で通ずると相當複雑な反應の結果 Isobutylene を生成する。

この Isobutylene は既に Isooctane の製法及び合成ゴムの製造原料として或は潤滑油の性能向上劑として重要な原料である事は周知の事實である。今これ等の實驗を實施した結果は、裝置としては前記燈輕油の接觸分解の場合と略同一の裝置を使用した。又觸媒とし

ては黃色膠質土と赤色膠質土とを夫々 4 mm の大いさに成型したものを使用した。接觸分解を受けた生成物は冷却器及び凝縮器で充分凝縮された後、未凝縮ガスはガス溜に收められた。尚液狀油は上下二層に別れ夫々生成量を測定すると共に分溜成績、比重、屈折率、及び中和當量を測定した。又分解ガスは低温分溜により各成分を測定した。

(イ) 實驗結果

第 18 表 分 解 成 績 表 (液空間速度 0.1±0.014)

觸媒	反應溫度	液 狀 生 成 物							ガ ス 狀 生 成 物							
		收量 (vol%)		比 重 d_4^{25}		酸 價		KOH mg	收量	成 分 (mol %)						
		上層	下層	上層	下層	上層	下層	(平均)		$\frac{l}{100cc}$ アセトン	CO_2	C_4H_8	C_3H_8	C_2H_4	H_2	C_nH_{2n+2}
黃色 膠質土	250	—	85	—	0.8393	—	—	0.1	0.94	3.02	10.10	0.00	0.00	0.76	—	
	300	—	73	—	0.8476	—	—	33.2	1.76	16.30	32.90	5.30	0.80	2.70	—	
	350	—	61	—	0.8912	—	—	77.3	6.78	30.00	65.00	3.00	0.10	0.00	—	
	400	21	20	0.8481	0.9246	33.3	74.0	54.0	13.18	29.16	49.90	1.32	0.61	0.71	—	
	450	6	9	0.9018	1.0009	1.3	10.5	7.1	19.08	22.80	40.00	8.10	1.80	2.05	—	
赤色 膠質土	250	—	80	—	0.8402	—	—	0.2	0.90						—	
	275	—	87	—	0.8431	—	—	8.9	1.49						—	
	300	—	77	—	0.8305	—	—	31.5	2.34	1.65	1.03	—	0.82	1.34	—	
	350	—	76	—	0.8335	—	—	42.5	3.90	34.42	62.00	0.74	0.74	0.11	—	
	375	—	65	—	0.8382	—	—	34.8	5.00	37.96	58.80	0.75	0.95	0.11	—	
	400	18	25	0.8522	0.9433	10.64	37.6	27.0	18.10	31.63	48.39	2.11	1.10	0.80	—	

以上の結果によれば、アセトンの分解能力は黃色膠質土に比して赤色膠質土の方が多少良好と思はれる。但し赤色の方が分解溫度上昇と共に CO_2 の生成反應が盛んとなり結局 C_4H_8 の生成に於て劣る様に思はれた。尚一般に分解溫度の上昇と共に脱炭酸反應を増大し且つ一般には液狀生成物は上下二層に分離するが、上層は輕質で主として炭化水素であり下層は主として水及び未反應のアセトンで上下兩層共酸性物質多く、特に下層に於ては酸價が大である。又反應溫度は350～400℃が最適と思はれ 400℃ 以上では更に副反應が起り C_4H_8 の收量の低下が認められる。尚黃色膠質土を使用し反應溫度を 350℃ とし又液空間速度を 0.03 ± 0.003 にとり長時間の實驗により次の結果を得た。

アセトン使用量	6781.0cc (5339.4g)
液狀生成物 上層油	3263.5cc (2721.5g)
液狀生成物 下層油	1118.5cc (992.0g)
上下兩層生成物合計	4382.0cc (3713.5g)
收率は容量%にて 64.6 % , 重量%にて 69.5 % であ	

る。又その性状は

第 17 表

	上層油	下層油	平 均
比 重	0.8339	0.8869	0.8474
酸 價	38.8	80.0	49.8
CH_3COOH にして(含量%)	4.2%	8.6%	5.1%

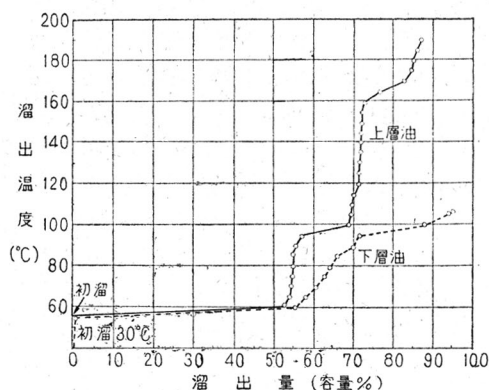
ガス生成物 586.2 l (11.0 l / 100g アセトン)

組 成 (%)

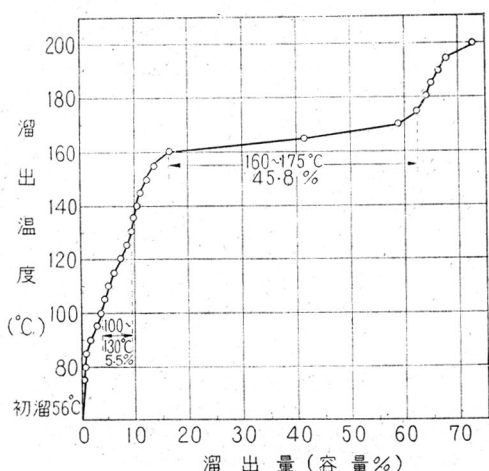
CO_2	C_4H_8	C_3H_6	C_2H_4	O_2	CO	H_2	CH_4	C_2H_6	計
32.7	58.6	3.4	0.6	0.6	0.5	0.5	1.0	1.2	99.1

尚液狀生成物の分溜曲線は第 8 圖の如くである。又 10% $NaOH$ で上下層酸性油を脱酸した中性油の分溜曲線は第 9 圖の如くである。

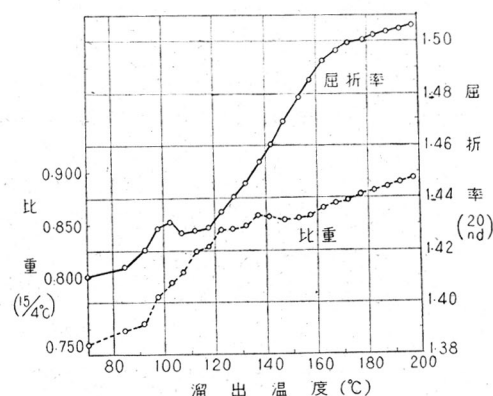
尚アルカリ洗滌液を硫酸で中和し蒸氣蒸溜し更に分溜したるに略醋酸である事を確め得た、又中性油の各溜分と物理恒數との關係を測定したのは第 10 圖であ



第 8 圖 液狀生成物分溜曲線



第 9 圖 中性油蒸溜曲線



第 11 圖 中性油物理性狀

る。この結果より文献により相當する中性油は 100~130°C, 160~170°C の二溜分を主成分とする炭化水素であり naphthene hcs. と推定される。

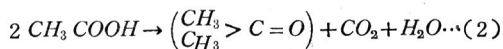
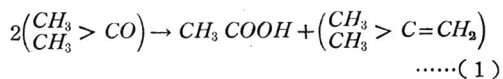
又ガス生成物のポトビル 低温分溜試験の結果は C₃

及び C₄ を確認し得た。

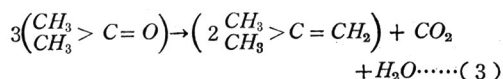
(ロ) 實驗結果に對する考察

アセトンを膠質土によつて接觸分解して得られた生成物は CH₃COOH, C₄H₈ 及び CO₂ である事は明確である。而かも反應溫度の上昇と共に CO₂ の生成量を増大し CH₃COOH の収量を減少せしめるものと推定される。尙 350~400°C では CO₂ に對する C₄H₈ の mol 比は略 1:2 である。又溫度上昇と共に CH₃COOH を減少し液狀生成物中の上層油中に naphthene hcs. と思はれるものを認め、更にガス中には C₂, C₃ 等の Olefine の混在も認められた。以上の結果よりこの接觸分解反應は次の主反應と副反應との混合であらう思はれる。

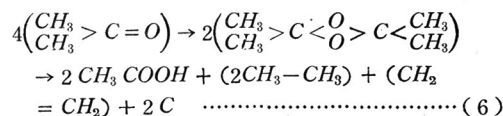
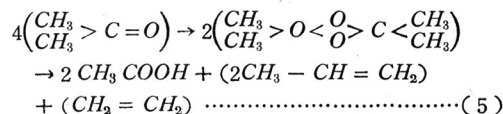
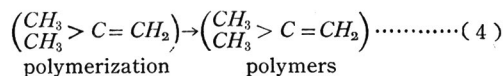
主反應



即ち



副反應



而して以上の反應は文献によれば主としてアルミナゲル觸媒による反應であり、膠質土中には多量の遊離アルミナゲルが含まれて居る事からも容易に推定されるのである。又若し珪酸ゲルがあるとすると、この觸媒によつて一度生成された各種の Olefine hcs. は 250°C に於て所謂分子内攪拌の作用により多量の Iso-form の飽和性 Hcs. が生成され又 400°C 以上では特にその脱水素反應によつて芳香族 Hcs を多量に含む筈であると推定される。然るに實驗の結果によると飽和性の炭化水素及び芳香族共に少く、從つて遊離性珪酸ゲルの存在を認められない、從來よりの膠質土に對する各種の炭火水素の分解實驗の結果に徴すれば生成輕質の炭化水素中には多量の Olefine Hcs. が存在して

居る。又膠質土を硫酸處理して得られた前記燈輕油の接觸分解用觸媒をこの分解に用ふれば Isobutylene 及び Olefine の生成量少く飽和性炭化水素の生成を促進し液狀中には多量の醋酸が存在して居る。要するに珪酸ゲル質觸媒の存在は膠質土原土中には存在して居らぬものと推定される。即ち膠質土の本體は筆者等の推定によれば遊離性のアルミナゲルと非晶質含水珪酸アルミニウムとの混合物である一つの理由になるのではないかと思はれる。

(4) 松根油に對する接觸的分解作用

松根油の比較的低溜分 200℃以下に對し膠質土を固定觸媒層とし液空間速度 1.0, 溫度 420℃で接觸分解すれば溜分組織が全體として低溜分に移行し、その安定性は良好で航空機用の揮發油として使用する事が出来る事を認めた。又松根タールの如き重質油に黄色膠質土原土を混和し接觸的乾溜(最終溫度 550℃)を行へば 300℃以下の低溜分を約 1/3 含んだ油を得た、又その安定性は優良である。更にガスを發生し炭素物質約 5%を含む殘滓を得た。之等の結果に關し報告する。先づ原料取込油は長野縣產黑色不透明油で特有の臭氣を有し、比重 0.910, 酸價 62~71, 水分 5~6%, 又その平均蒸溜性狀は次の如くである。

第 20 表

溜出物	溜出量 (vol %)	比重(d ₁₅)	備考
初溜 (79℃)	1.1	—	殆んど 水分
79~100	—	—	
100~120	0.8	—	
120~140	1.4	0.854	
140~160	5.6	0.886	
160~170	8.6	0.890	
170~180	12.7	0.896	
180~190	8.5	0.603	
190~200	13.9	0.912	
200~210	8.0	0.936	
210~220	5.0	0.959	
220~240	7.1	0.982	

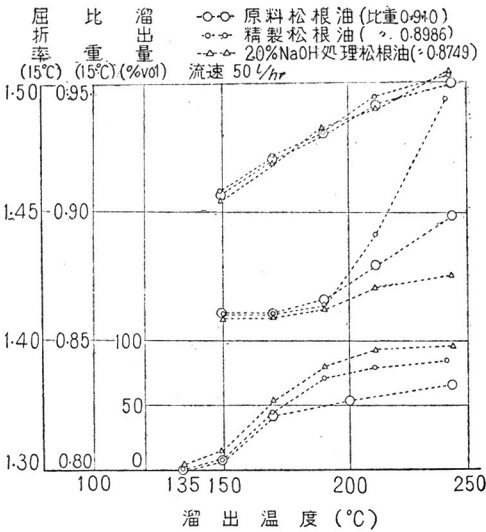
即ちその大部分は 140~210℃に於てその 60%が溜出され、200℃以下及び 200℃以上でその成分を

異にする様に思はれた。

(イ) 原料取込油の精製實驗

最初層厚 20 cm (粒徑平均 2~4 mm) の膠質土原土層の上に更に 20 cm の厚さに消石灰層(粒徑平均 1 cm)を重ねた後に Percolation process により 40℃で上記原油の 240℃ cut の溜分を流動せしめて精製し、一方向一溜分に對し 20% NaOH 洗滌による實驗も行つた。但し前者の流動速度は 250 l/m², hr であつた、得られた結果は第11圖の如くである。

第 11 圖 精製實驗結果



これ等の結果より明らかな事は膠質土を處理するに當り原土處理更に 20% NaOH 處理とその精製度を増加せしめれば溜出量を相當低沸點側に移行せしめられ、又その比重曲線によつても明らかな如く 200℃附近以上のの溜分比重を著しく低下せしめられるのである。但し屈折率に於ては變化が餘り大きくないものと思はれる。要するに原料松根油中に含まれる不安定物質及び酸性物質は膠質土又は苛性ソーダによつて中和、吸着及び酸化縮合等により精製されるものと思はれる。

(ロ) 膠質土類觸媒による 200℃以下溜分の接觸改質

膠質土原土及びその活性觸媒並びに市販活性白土觸媒を使用し、前記取込原油中の 200℃以下溜分を使用しその脱酸油を試験試料として實驗を行つた。その蒸溜性狀は次の如くである。

第 21 表

溜出量 (%)	初溜	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	乾點
溜出温度 (C°)	135	160	162	164	165	166	168	169	170	173	177	188

第 22 表 赤色膠質土精製原土觸媒使用の場合

觸媒体積 400cc/187g 通油量 200cc/30分
 再生通水量 300cc/30分 空氣導入力 60l/60分
 分解温度 450°C

通油回数 回	溜出量 cc	溜出油比 重 d_{15}^{15}	ガス生成 量 l	初溜温度 C°	130°C 迄 の溜分%	150°C 迄 の溜分%
1	142	0.586	27.0	69	20.0	43.0
2	150	0.864	25.0	58	20.0	42.5
3	152	0.866	23.5	64	19.0	41.0
4	154	0.858	24.0	60	18.0	43.0
5	154	0.858	22.5	59	19.5	41.6
6	156	0.858	22.1	57	19.0	40.4
7	158	0.860	20.1	60	18.0	40.1
8	156	0.856	21.0	57	17.0	37.0
9	156	0.860	20.0	60	19.5	36.5
10	158	0.858	18.5	57	20.5	38.4
11	156	0.858	19.5	59	22.0	38.7
12	160	0.858	18.5	59	19.5	39.5
13	160	0.866	17.5	59	21.5	40.5
14	160	0.862	18.0	75	18.5	38.2
15	160	0.895	16.0	68	17.5	40.5
16	162	0.864	17.5	60	17.6	38.1
17	160	0.864	18.0	55	16.8	38.4
18	158	0.861	17.0	54	18.5	37.2
19	160	0.862	15.0	58	17.6	38.4
20	—	—	—	—	—	—

第 23 表 黄色膠質精製原土觸媒使用の場合

觸媒体積 400cc/187g 通油量 200cc/30分
 再生通水量 30cc/30分 空氣導入力 60l/60分
 分解温度 450°C

通油回数 回	溜出量 cc	溜出油比 重 d_{15}^{15}	ガス生成 量 l	初溜温度 C°	130°C 迄 の溜分%	150°C 迄 の溜分%
1	196	0.876	8.5	115	10	32
2	192	0.875	8.0	110	11	30
3	190	0.877	8.0	115	10	32
4	194	0.875	7.5	112	10	33
5	186	0.873	8.5	109	11	30
6	182	0.883	8.0	118	9	35

又接觸改質條件は觸媒 400cc, 分解温度 450°C, 液空間速度 1.0, 通油時間 30 分, 更に再生條件は通水量 30cc, 通油時間 30 分, 空氣送入力 60l, 通氣時間 60分であつた。得られた結果は次表の如くである。第 22 表, 第 23 表。但し觸媒改質装置は燈輕油の場合と同

様である。

要するに市販活性白土に比し 150°C 以下の溜分収率が良く特に黄色膠質土精製原土及びその活性化觸媒の場合が觸媒壽命に於て良い結果を示した。又得られた分解油の性質及び成分は次の如くである。

溜出量 (%)	初溜	10	50	90	乾點
溜出温度 (C°)	72	120	170	195	203

尙分解油の比重 d_{15} は 0.862 であり, 0.15% 加鉛オクタン價 (C. F. R. motor 法) は 95.5 である。尙初溜 ~ 150°C, 150 ~ 200°C 溜分の性質及び成分は次の如くである。初溜 ~ 150°C 溜分の場合は, 比重 0.838, 酸價 0.27, 85 % 硫酸吸收量 3.2 % (不飽和), 98 % 硫酸吸收量 60.8 % (芳香族) Naphthene & Paraffine 56.0 % 又その分溜性状は下表の如くである。

溜出量 (%)	初溜	10	50	90	乾點
溜出温度 (C°)	70	97	118	159	128

オクタン價は單味で 86.0, 0.15% 加鉛の場合は 92.2 である。

150 ~ 200°C 溜分の場合は比重 0.874, 酸價 0.59, 85% 硫酸吸收量 1.6%, 98% 硫酸吸收量 74.4% Naphthene & Paraffine 21.0% であり, 又その分溜性状は下表の如くである。

溜出量 (%)	初溜	10	50	90	乾點
溜出温度 (C°)	155	165	176	188	203

オクタン價は單味 87.0, 0.15 % 加鉛の場合は 100 以上である。

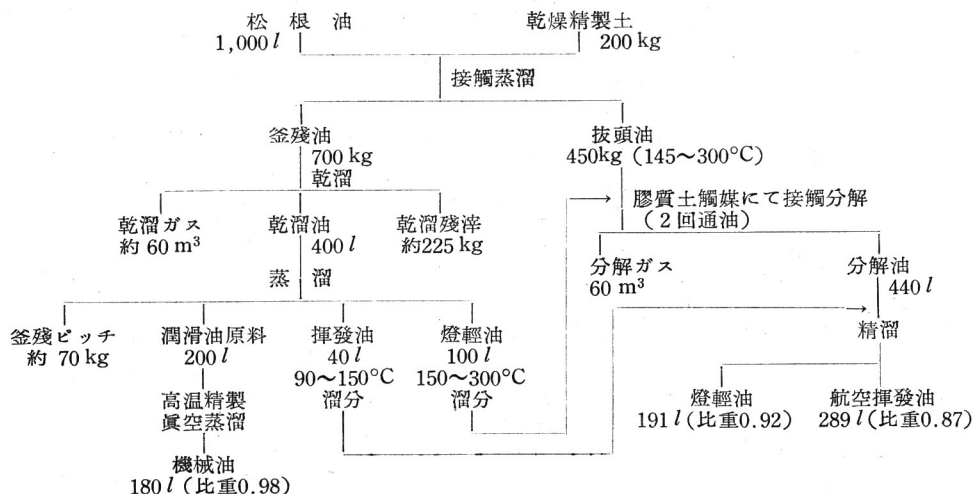
以上の結果より, 一般の石油類と異なりこの場合は 150 ~ 200°C 溜分が最高のオクタン價を有している事が認められた。

(ハ) 松根タール (300°C 以上溜分) に對する接觸分解又は乾溜

前記取込原油の60%抜頭した釜残油を一應松根タールとして、之に膠質土原土を添加して實驗を行つた。

この松根タールに粒狀黃色膠質土を等量入れ充分混和した後乾溜試驗を行つた。尙この粒狀膠質土の乾溜残滓は數回その儘使出可能である。その作業系統の概要は以下の如くである。

第 24 表 膠質土による松根油處理作業系統表



製品 航空揮發油 289 l 燈輕油 191 l 機械油 180 l 釜残ピッチ 70 kg ガス 120 m³

尙上記乾溜油の常壓蒸溜の性状は以下の如くである。

溜出量 (%)	初溜	5	10	20	30	40	50	60	70	80	水分 5 %
溜出温度 (°C)	98	116	125	240	280	322	333	341	384	—	

尙乾溜油を 10~13 mm Hg 眞空下に蒸溜し、その潤滑油特數を測定すれば次の如き結果が得られた。

第 25 表 眞空蒸溜結果 (10~13mm Hg)

溜出温度 (°C)	溜分收量 (%)	引火點 (°C)	粘度 (Saybolt) 30°C	50°C
初溜~200	58	—	—	—
200~211	10	162	310	57.3
211~224	10	166	360	67.0
224~265	10	179	394	81.5
265~ 残	5	185	1103	165.0

何れの溜分も最初色相良好であるが時間と共に次第に黄褐色となり、安定性は稍不良であるが機械油程度には使用し得る。又その酸價は完全に零である事を認めた。

(二) 考察及び處理作業系統表

松根油は一般に酸價高く 200°C 以上の溜分に於て特に高い、従つてその儘之を蒸溜する事は相當困難と危

險が伴ふものである。この場合膠質土の如き接觸劑を添加して接觸蒸溜すれば膠質土中の非晶質アルミナゲルは、この酸性物質を吸収中和して釜残油中に残ると共に、かくて得られた膠質土中のアルミナゲル又は活性珪酸アルミナゲルはテルペン系炭化水素中の不飽和基と反應し、之を安定化するものと推定される。又沸點上昇と共に一部接觸的改質によつて溜出油の安定化に有効であると思はれる。尙上記實驗の結果によれば膠質土の所要量は松根原油に對し 10~20 % と推定される。又松根油中の燈輕油又はナフサ溜分に對する膠質土の接觸改質作用は主として脱水分解であり、一部不飽和基の安定化によるものと推定された。又 160~170°C 附近に最大オクタン價又は最大エチル効果の溜分が存在する事が認められた。次に 300°C 以上釜残油と膠質土との混合残滓を乾溜すれば所含酸性物質及びその他の重質樹脂物質は接觸的に熱分解を受けて炭化水素化と安定化とにより、夫々輕質炭化水素特に芳香族炭化水素とを生成するものと推定された。尙乾溜油

収量約 80 %, その約 50 % は燈輕油以下の輕質油で残りの 50 % は夫々スピンドル油及びマシン油として規格に適合するものと考えられる。以上の實驗結果に基づき膠質土による松根油處理法として前記の作業系統表を考案した。又副生する分解ガスは蒸溜及び乾溜の熱源として略充分であると計算された、更に乾溜殘滓は炭素約 13 % を含有し適當な方法で鹽素化すれば無水鹽化アルミニウムを製出する事も出来る。尙これ等に関しては著者等の特許第 1157 號がある。

(5) 總 括

以上行つた實驗結果と更に前報に報告した二つの實驗結果とに徴し略次の結論が得られたものと思ふ。

(1) 膠質土原土の接觸作用の根源は大部分その中に遊離状にある抱水性非晶質アルミナゲルであつて他の成分である抱水性非晶質珪酸アルミニウム・ゲルの作用ではない。

(2) 膠質土を硫酸と低温で處理して得られる活性度の高い珪酸ゲルはそこにある珪酸アルミニウム・ゲルの分解によつて得られた活性珪酸ゲルで明らかにその特性接觸作用を顯す。

(3) 従つて膠質土そのものを觸媒的に利用する場合は Al_2O_3 ゲルを利用することであり、又膠質土の酸處理によつて得られた活性珪酸ゲル (SiO_2 : 86%, H_2O : 13 %, 他: 1 %) を利用する場合も考へられる。即ち燈輕油接觸分解の場合は後者の場合と前者の場合との中間であつて觸媒中に約 15~30% の Al_2O_3 を殘溜せしめる場合でもその中のアルミナは觸媒に對し助觸媒の効果を與へ且つ觸媒壽命特に耐熱性を改良するものである。又ベニシリンの吸着、脱酸的諸作用、アセトン及び松根油の接觸分解等は前者の膠質土その儘を到用すべきものと考へられる。

(4) 尙膠質土を原料としてアルミナ・ゲル觸媒、 $AlCl_3$ 觸媒等を製造する事も何能である、又膠質土に最初アルカリ溶液を反應せしめ、然る後、約 20 % の硫酸溶液で 60~80°C で 10 分間處理する時は膠質土の本體は定量的に溶解状態となつて 10~20 % 前後の結晶性夾雜物のみを殘溜する。之を直ちに濾過し放置すれば寒天狀珪酸ゲルが得られる、之を最初半透膜で洗滌し、次いで電解透析し低温乾燥すると硝子狀珪酸ゲルが得られる、このものは水硝子から得られた珪酸ゲルと略同一性能を持つてゐる事が認められた。

(5) 同一系統よりの觸媒に關しては一燈輕油の接觸分解能と中性鹽の ($NaCl$) 接觸分解能との間に或る regular の關係がある事を推定した、この理論より

膠質土から燈輕油接觸分解用觸媒製造の最適處理條件を探究し、分解性能が大である優良な觸媒の製造法を確立した。

(6) 膠質土精製原土を觸媒としてアセトン及び松根油の接觸分解及び處理法を研究して何れも高オクタン價基揮發油製造法を探究した。

(7) 燈輕油に對する流動接觸分解觸媒に關してはその基礎となる觸媒活性に關して他の合成ゲル觸媒に比し遜色がないが、その二次的要求である流動層の見掛密度の増大即ち粒徑分布の粗粒子移行、Attrition test 既に分解操作中の粉碎現象の防止並びに Carbon and gas formation factor の減少に關しては尙研究の餘地があり、引續き研究中である。

附記 以上行つた實驗は筆者等が10年以前舊陸軍燃料本部技術研究所に在職中行つたものと、昭和石油膠質土化學研究所在任中に行つたものとの結論を集録したものであり、以上の諸實驗に對し協力援助を戴いた兩研究所の數多くの方々に厚く感謝の意を表する次第である。又膠質土よりの燈輕油接觸分解觸媒の製造及び副産されるアルミナ利用の研究に關しては特に前記陸軍燃料技術研究所及び舊技術院の支援によつて昭和石油株式會社新潟製油所(當時同所内に4反應塔式接觸分解蒸溜装置があつた)に接觸分解用觸媒(3ton/day)と無水鹽化アルミニウム觸媒(3ton/day)との製造装置がその建設を略完了したのであつてこの兩所に對し深く敬意と感謝とを捧げる次第である。又昭和石油にあつてこの問題に深き理解と推進力とを與へ下さつた故長崎英造社長、市村市次郎取締役、藤澤健三取締役の三者及び故高安幸市技師に對し深く感謝の意を表する次第である。

教壇を去られる小栗先生に送る辭

山 本 研 一 *

本會の前會長として又母校、應用化學科の教務主任として殆んどその終生を本會並に母校の發展のため盡瘁せられた小栗捨藏先生には本年3月で教授の任期が満了となり、停年退職せられました。本大學は校内外における先生の永年の御功績に對して、今回、先生へ名譽教授の學位を贈られた。本大學の名譽教授は特に優れた功績のある方に贈られるもので、これは先生のためのみでなく、本會並に應用化學科にとつても御同慶の次第と思う。

小栗先生は明治44年、舊東京帝國大學工科大学應用化學科を卒業せられ、一時、新高製糖、帝國麥酒株式會社に勤務されましたが、不幸、病を得て退社され、數年に亘り靜養せられた。その後、大正12年に故小林久平先生の招聘により本大學に來られて以來、30餘年に亘り、子弟の教育に又研究に精進せられたのである。

先生の研究面における業績に就ては、先生が應用化學科において初め講義並に實驗指導された學科目が、物理化學關係であつたので、先生の初期の研究は物理化學の基礎研究が多かつた。そしてその11編を工業化學雜誌、本會報などに發表された。その後、纖維素化學の講座を擔當された關係で「竹材の研究」に關し研究、發表され、昭和8年にこの研究で東京大學より工學博士の學位を授與された。

竹材の研究とはゞ併行して纖維素の吸濕に關する基礎的研究を行はれた。今日纖維素およびその應用工業において吸濕が問題とされ研究されているが、先生の研究はその先驅的なもので、これらの諸工業に寄與する所大なるものがある。

昭和9年頃より纖維素の光化學的變化について研究を進められた。これまた纖維工業上重要な問題であり學問的にも貴重なもので外國書にもこの研究がとりあげられている。

昭和11年から16年にかけて硝酸、酢酸纖維素に關する研究を、さらに昭和15年頃より日本紙に關する研究

を發表されている。

和紙製造に重要な黃蜀葵粘液の研究は引續いて篠原教授が擔當研究されている

一方、先生は和紙製造に及ぼす水質の影響を初めとして廣く工業用水に就ても深い關心と造詣を持たれ、種々の研究論文の外に、單行本として、昭和15年に理化學書院より、「水」を、又昭和30年、共立社版の「工業用水」を發刊されている。

先生は中々の文筆家でこの外、著書としては現代の化學工業（丸善、大正6年）、最近理論化學（早稻田大學出版、昭和2年）、工業化學總論（共立出版、昭和5年）、無機工業化學通論（實業教科書出版、昭和22年）、應用コロイド化學（上・下、丸善、昭和24～25年）、日本紙の話（早大出版部、昭和28年）、その他を出版されている。

教育の面で先生は昭和2年教授に就任以來、先生は勤勉、誠實に講義と實驗その他を通じて子弟の訓育に30年、1日の如く、倦むことなく精進され、千數百名の卒業生を社會に送られた。その間、對外的にはわが國の應用化學者の研究團體である舊工業化學會（現日本化學會）その外の諸學會の發展のために各種の委員會の委員として又委員長として又副會長、會長として盡され、又官公私立の各種團體のためにも活動されたのであつた。

私は先生の御就任以來、専門は違うが、殆んど30年以上にも亘つて、毎日の様に晝食を共にして、色々御話を伺い、又御指導して戴いた關係で、特に先生に就て感じている所を次に2、3申上げてみたい。先生は物靜かでデントルマンという言葉は先生のためにあるといえる程の典型的な英國型の紳士であると考え。そして嘗て先生が我々を又學生を大聲で叱責されたり、又大聲で笑われたりした事を見たことがない。いつも物靜かに諭され又微笑されていた。

先生は故小林久平先生と同様に讀書以外に殆んど道樂というものを持たれず、勉學一途に精進せられた様に見けられた。然し先生の場合は専門の本以外に一

* 本會々長

般教養の本や文學書にも相當の興味を持つておられた
様で、よく晝食の後で、その方面のお話を承つた。殊
に夏目漱石の作品に就ては深い造詣を持たれていた様
に伺はれた。そのためか、先生は中々の能書家であり
又、文筆家で、原稿をかかれています傍で偶々拜見し
ても、殆んど書き直しをされる事なく、先生の心に
浮ぶことをその儘、すらすらと書き續けられた様で、
これは先生がよく精神を集中されておられるためと文
學的素養を持たれているためで、私など自分を顧みて
常に羨ましく思つていた次第であつた。又學生からの
通信に對しても先生は誠實に一々御返事を出しておら
れた様で、約束されたことはどんな瑣事でも必ず責任
を以つて實行せられた。

先生はお體がそれ程、頑健でないため、常に健康に
は非常に注意され、決して無理をされず、しかもその
勢力を講義と著作と研究に集中せられた。そして私が
特に感銘しておる事は先生が在任中に數回に及んで他

の有力な大學や研究所、その他より教授として又研究
所長として招聘されたが、固辭されて、待遇の頗る悪
い又、研究費、研究陣の貧弱な我々の母校にとどまら
れた事である。そしてその間、今回の戦争で、2度迄
も罹災されて、殆んど全ての所持品を失われたが、而
も決してこぼされたりしたのを聞いたことがなかつ
た。これは到底常人の及び難い事であらうと思う。

このような先生が、今、教壇を去られることは本會
としても亦教室としても大損失で、寂しい限りである
が、功成り名遂げて後進に道を譲つて、勇退されるの
であり、又お體も弱く、餘りにも苦難の道を歩かれた
先生が、今後靜に晩年を家庭的に送り、その餘暇に先
生の愛好される著述に費されることを妨げてはならな
いと考える。然し折りにふれて來校されて大所高所よ
り我々後進に助言指導せられん事を切望し、先生の御
健康を祈りつつ、先生を送る言葉とする。

記念事業について

小栗捨藏先生には昨秋古稀を迎えられ本年3月早稲
田大學を停年退職されました。

先生は大正12年5月本大學に奉職せられ、爾來34年
の永き歳月にわたり當應用化學科のために盡粹してこ
られました。半生を當科のために盡くされました先生
に對しいささかなりとも感謝の意を表し度く役員會に
はかり小栗先生御退職記念事業を計畫致しました。

評議員および小栗先生に關係の深かつた方々に實行
委員をお願いし、會員諸氏の御賛同を仰ぎましたが、
會社並びに會員の皆様の御協力により順調に相済み、
4月27日午後5時より大隈會館において記念品の贈呈
式を行い、山本會長より先生に記念品を贈呈致しまし
た。御令聞にも御出席頂き引續いて晚餐を共に致しま
した。

なお同日午後2時より小栗先生御退職記念講演會を

開催、應用化學科卒業生ならびに學生出席し、小栗先
生の専門分野にある下記氏に記念講演をお願い致しま
した。

小栗先生御退職記念講演會

1. 紙パルプ工業に就て

特殊製紙株式會社常務取締役

渡 邊 薫

2. ビスコース・プラントの近代化に就いて

東京セロファン紙株式會社取締役工場長

畑 山 三 郎

3. 日本紙について

早稻田大學理工學部應用化學科教授

篠 原 功

(以上の講演の要旨を本號に掲載させていただきます。)

日 本 紙 に つ い て

篠 原 功^{*}

黄蜀葵といつても學生諸君や若い研究者には何であるか、おそらくおわかりにならないと思います。

日本紙を漉くとき、楮、三桠等の纖維原料を、纖維の特長を生かし充分に叩解しませんので、ねりを使用しなければ紙をすくことができません。洋紙はビーターを使用して、纖維を切つたりおしつぶしたり、充分叩解しますので、ねりを用いなくても紙をすくことができます。このねりとして黄蜀葵あるいはとろろあおいと呼ばれる一年生栽培植物の根から得られる粘液が使はれるのであります。

この粘液の研究は全く厄介なものであります。これを粘度的にみましても、かきまぜることによつて粘度が下ります。粘度を測定するとき普通オストワルド粘度計が使用されますが、この時粘液を毛細管に通しますので、大きな變形速度の爲に粘度を測ることによつて粘度が下ります。見かけの粘度を測っているに過ぎないということになります。そうかといつて静置しておいても、置くことによつて粘度が下ります。また温度の影響も大きく、温度を上げると著しく粘性を減退するのであります。日本紙では寒漉といつて多すいたものがよいとされております。これは主に、ねりに對する温度の影響の爲と思はれます。紙をすくには水を媒體として行うのであります。水商賣で多がよいというのですから仲々大變な仕事であります。

このように粘度的にみただけでも始末の悪い黄蜀葵の研究に小栗先生が後半の研究を一貫されましたことは、先生の人生觀が現はれているのではないかと思います。先日理工學部で停年退職される先生方の送別會がありました時に、小栗先生の御話の中で、先生が應用化學科に來られる前に特發性脱臼という病氣をされ、兩足を切斷しなければならぬとの診断を受けたのを、日に3回お湯で足を溫め、これを6、7年繼續され、ついに足を切らず病氣を克服されたということをお伺いしたのでありますが、物事を一貫して永續的に行はれる態度が研究面にも現はれていることを感じた次第であります。

私は學會では和紙という言葉で發表しておりますが、小栗先生は日本紙という言葉を使つておられま

す。私としては別に意味があつて區別しているのではなく、ただ洋紙に對應する言葉として和紙を使つているのであります。先生は和紙が古來傳統を誇る日本のものであることを特に強調されたのだと思います。

紙は中國の蔡倫によつて發明されたといはれておりまして、一つは西へ進みチベット、アラビア、エジプトを経てヨーロッパに傳はり、ここで機械を使つて紙をすく方法が發明され洋紙として完成されましたし、他の一つは東へ進んで朝鮮から日本に渡り和紙として完成されたのであります。中國でも明朝のころは優雅なものができておりますし、唐紙は書畫をかく人にはなじみの深いものであります。憲法改正の金森さんは南畫をかくときにはどうしても中國の紙、中國の墨、中國の筆を使はないと感じが出ないと申されていますが、中國では明朝以後見るべきものなく、何といひましても和紙は日本で飛躍的な進歩をとげたものであります。

和紙がこのように日本で完成されましたのは聖德太子のお蔭であるといはれております。高麗から僧曇徴の傳えてきた紙の品質が悪かつたので太子が大改造して今日の如きものにしたとのことであります。それですから純粹なみつた原料を使つた千圓札に聖德太子の肖像を入れてあるのは大いに意義があると思います。質の悪い紙に太子の肖像を入れては太子が泣きます。

ここで洋紙と和紙の區別ですが、典型的なものはつきりしているのですが、境界はあまりはつきり致しません。從來、和紙の原料は楮、三桠、雁皮で、これらの韌皮纖維にはそれぞれ特徴があり、楮は男性的な強靱性、三桠は女性的な優雅さ、雁皮は氣品の高い柔剛性を持つといはれこれらを混合して使うことにより調和のとれた強靱優雅な日本紙ができるのであります。奈良時代、鎌倉時代には麻もよく用いられています。現在市販されている和紙、たとえば障子紙等はこれらの原料だけで作ると値段が高くなり賣れなくなりますので2割から5割程度使つており、残りはパルプ等を用いております。原料の點からは洋紙だか和紙だかわからなくなります。洋紙は機械で、和紙は手ですくという區別も、和紙は手漉も丸網機械漉もありますので、これで區別することもできません。紙をすく時にねりを使つたのが和紙で、使はないのが洋紙であると區別している人もあります。和紙の機械漉も

* 早稻田大學理工學部應用化學科教授

ねりを使用しておりますので、現在はこれが一番實状にあつている様に思いますが、これとても例外があり、洋紙の分野でもかゝる粘劑を利用することが考えられていますので洋紙、和紙の區別はいよいよはつきりしなくなつていきます。結局境界領域ははつきりせず、和紙は楮、三桠、雁皮のような靱皮纖維を使用し、纖維をあまり傷めず、ねりの助をかりて手ですくのが典型的なもので、これから段々偏倚して洋紙にまでつながっているという處だと思ひます。日本紙でしたらこの上に流漉という特徴のある操作を加えなければならぬと思ひます。すき方に溜漉（ためずき）と流漉（ながしずき）とがあります。溜漉は漉舟から紙料液を簀の上にすくいあげ、少し振動を興えた後、簀から水を切つて紙層を残す方法で、西洋の手漉はこれです。流漉は一定の紙層ができたなら水をばんと威勢よく漉舟に戻す方法で、これにより細かい夾雜物等を除くことができる日本獨特の方法であります。

それでは現在典型的な日本紙が姿を消しているかというと、そうでもなく昨年私は研究室一同で栃木縣鳥山へ行き、紙をすいている所を見てきましたが、ここでは純日本紙原料で紙をすいておりました。版畫用等に需要があり、この頃は棟方さんの影響からか版畫が盛になり、質のよい日本紙が嬉ばれるのであります。また土佐へ行き典具帖をすいている所をみてきましたが、極めて薄い紙で、これも純原料ですいておりました。謄寫版用原紙は薄くて丈夫であることが必要で海外へも輸出されてをります。

日本在來のもので外國人に價值を認められ、日本で認識されたというものはよくあります。日本紙も一般には美濃紙位の觀心だと思ひますが、外人には興味を持たれたり、よく認識されたりしております。ロンドンタイムスの特派員で和紙研究家であるフランクホールという人が英國では10數ヶ所しか手漉をしている處が残っていないのに日本では國內各地の何百という村で集團となつて今なお盛に美しい紙をすいているのはうらやましいと新聞に書いております。1712年という古い時代にすでに獨人ケンペルにより和紙が紹介されておりますし、また米人でチンダルという和紙研究家が、4年前に日本の手漉紙という書物を作りましたが、限定版で250弗、邦價にして約9萬圓の本でした。私もその本を見たのであります、とても手に入られる値段ではありませんでした。しかし奈良時代の寫經等を資料に貼つてあつたりしますのでこの値段でも決して高くはないとの書評でした。

ベルサイユ條約が結ばれた時、これを記録に残すの

に世界で最良の紙、最良のインキを使うことになり、紙の方は英國の手漉紙と日本の手漉紙である鳥の子の最上紙が最後に残り、結局日本紙が一番優秀であるとして、これが使はれたことは日本紙の優秀性を紹介する場合によく引合に出されるのであります。鳥の子や局紙は外國にもよく知られ、戦前外國で豪華版が出されるときにはよくこれらの紙が使はれたとのことであります。鳥の子は原料が雁皮で、楮や三桠は栽培できますが、雁皮は野生で栽培できませんので、印刷局で鳥の子に似た紙を三桠から苦心して作り局紙という名前をつけました。これが外國に輸出され、獨、オーストリアの製紙業者がまねて亞硫酸パルプからシミリーペーパーを作りました。逆にこれが日本に輸入され、日本でこれをまた模造して模造紙ができたのであります。ビラ等に使はれている模造紙は局紙の模造の模造であり、鳥の子からいへば模造の3乗であります。

早稻田大學には世界に誇り得る日本紙があります。世界最大の手漉紙であります。75周年を記念した早稻田祭が今年の秋にあり、このとき公開されると思ひますので是非見ておいて頂きたいと思ひます。圖書館にかけてある壁畫で、ふだんは幕がかけてありますから氣がつかぬことと思ひます。圖書館が大正14年10月完成されましたとき、直径2間半の圓形の壁畫を飾ることになり横山大觀、下村觀山の兩畫伯に依頼しました。ところがつぎ合せた紙でなく一枚の日本紙にかきたいとの希望があり、紙の神様を祭つた岡太神社のある越前岡本村の岩野平三郎さんにこの紙をすいて貰うことになりました。何しろ三間四方の日本紙をすくのですから大變な苦勞でしたが、麻5割、楮2割、雁皮3割からなる紙をすき上げました。重さ3貫匁で一萬年は持つといはれ、戦火にも無事で、早稻田と共に永遠であります。この紙をすく爲に要した費用が當時6千圓、今でしたら百萬圓で、岩野さんに會いました所當時の苦勞話や裏話をいろいろお伺いしました。この紙に觀山が太陽を、大觀が雲を受持ち兩畫伯で雲間に昇る太陽を畫いて明暗と題されています。この時すいた紙が王子の製紙記念館にも保存されております。明治神宮外苑の繪畫館にも大正、昭和の一流畫家の筆になる壁畫がかざられております。これは土佐伊野ですかれた一間半四方の日本紙が使はれており、また大正12年におこつた關東大震災の際の死者の靈を慰める爲、當時の永田東京市長が10萬人の犠牲者の氏名を記録するのに印刷局に頼んで作つた萬年紙と呼ばれる局紙があります。これらの紙は紙魚の害を防げば後世に残るものであります。

紙といえば縁の深いものに印刷があります。世界で最も古い印刷物は百萬塔陀羅尼であるといはれております。これは天平時代、惠美押勝の亂が平定しましたとき、稱徳天皇が陀羅尼經を印刷した紙片（2寸×1尺5寸）を百萬作り木製の小さな三重塔（高さ5寸）に納め、法隆寺等十大寺に十萬宛安置し、戦没者の供養と國家安泰を願つたもので、これが4.萬餘り現存しているのであります。中國で見出された最古の印刷物はこれより百年後のものであり、ヨーロッパでグーテンベルグが印刷機械を發明したのは遙かに後世の1450年頃であります。このように西洋で印刷術がおくれたのは中國の製紙術の傳はるのがおくれた爲だといはれております。遅くはじめられた印刷術が西洋で急速に進歩を遂げたのに東洋でのびなかつたのは文字の複雑さの爲だとも、東洋でルネッサンスの花が咲き得なかつた爲であるともいはれてますが、和紙が日本で開花したのはそれだけの必然的理由があつてのことと思うのであります。奈良時代、平安時代は佛教が興隆し、寫經が盛に行はれ、紙の需要が促されました、中世貴族社會では地方特産の紙は大變婢ばれ盛に贈答用に使はれ、室町時代には他國との通交に日本を代表する産物として和紙が用いられ、中國からの注文もあり海外へも輸出され、江戸時代には各藩が自藩の産紙を幕府に献じ、そのため各藩で御用紙鹿場、紙座を設け優良紙の製造を保護奨勵しております。當時は米と紙が主要な租税でした。このような歴史的背景が日本各地に特徴のある紙を今なお産する母胎となり英人をして嘆ぜしめたのだと思います。

以上で日本紙についての概念を掴んで頂いたと思いますが、この日本紙がどういう風に研究されているか、小栗先生の研究を中心としてその大要を申しあげたいと思います。日本紙の研究者にも歴史的に研究している人、經濟的に研究している人、科學的に研究している人等いろいろな方がおられます。小栗先生の研究は勿論科學的な立場からで、在來のものに對して科學的なメスを入れ、これを解明しさらに改良して世界に優秀性を誇る日本紙をよりすぐれたものにし、日本紙の科學に貢献したいと考えられているのであります。和紙の場合ねりを使うことに特長があり、この粘液が非常に特異性を持つておりますので研究もこれに集中されております。ねりという言葉は今迄にも大分使つて居りますが和紙抄造用粘液のことで地方によりのり、たも、ねべし等いろいろにいはれております。ねりを手がけられた方には日本化學會の會長をされました京都大學の野津龍三郎教授、同じく會長をされま

した東北大學の原龍三郎教授、國策パルプの岡田元氏等がおられ、京都工藝纖維大學の町田教授も非常によく研究されております。この中京大理學部の野津教授は天然高分子物質の研究の一環として研究されており、野津教授停年退職後は後藤良造教授が引きついで研究されております。高知大學、香川大學、東京工業試験所、その他各地の製紙試験所でも研究しております。

小栗先生は昭和15年頃よりこの研究を始められ、途中戦争および終戦後の空白期間がありましたが一貫して研究されており、この間ドイツへ留學し日本に戻つてからなくなられた武井助教授から苦米地助教授へ、さらに私へ引きつがれて今日に到つております。

なおここで小栗、野津兩先生が何故日本紙、黃蜀葵を研究されるようになったか、その動機を御紹介して置きたいと思います。小栗先生は百科辭典の編集で術語の解説を頼まれましたが、その中に調べても判斷のつかぬものがあり、その後それが日本紙の名前らしいということがわかりました。千數百年前から存在する紙についてその名前さへ調べられないことを遺憾として日本紙について研究を始められたと申されております。野津先生は戦後リーダーズダイジェストに風船爆彈の記事が載つたのを讀まれました。日本ではアメリカ側の完全な報道管制の爲その實効がわからず、途中で中止したが、これを續け焼夷彈に重點を置き、細菌彈でも併用されたら相當な脅威と實害を受けたであろうと代將が語つており、日本から放たれた9千個の内、約千個がアメリカに、約3百個がメキシコ、カナダに辿りついたとのこととであります。1萬米の高空を直射日光と零下50度にさらされながら太平洋を横斷した氣球がコンニャク引き和紙で作られたもので、同時に放たれたゴム引き絹製のものは大部分途中で藻屑となつてしまつたそうであります。これについて米國海軍研究所やカリホルニア大學で研究され、水素の不透過性のすぐれていることが實證されたそうであります。先生は獨特のよさを持ち乍ら、ゴムや洋紙のように深い研究もされずにいるのに觀心を持たれ、町田教室と協同でこの研究を始められたとのこととあります。兩先生の研究を始められた動機は異なつておりますが、とりあげ方、考え方に相通ずるものがあります。

私和紙抄造用粘液の研究に手をつけて疑問に思つたことが4つあります。第1は網狀構造の問題、第2は粘液にはこのような特殊なものでなくとも、澱粉糊ですとか、C.M.C.、アルギン酸ソーダ等天然、合成いろいろなものがありますが、これらの粘液を使つても普通みられるような地合のよい紙はすくことができ

ず、それでいて黄蜀葵の根ですとか、のりうづぎ（さびた）の内皮、うりはだかえでの葉から得られた特殊な粘液だけが紙をすくことができるのは何故かということ、第3はこの粘液が放置しても、攪拌しても粘性を減退する不安定さは何故かということ、最後にこの本体は何であるかということであります。これらの疑問はお互に關聯があるかもしれません。

まず黄蜀葵粘質物の本体でありますが、大正11年小澤太郎氏が丹念に分析した結果を發表されております。當時としてはよく研究されており私共もよく参考にしておりますが、高分子の場合にはただ成分がわかつただけでは駄目で、これらがどういう風に組立てられているかという所まで研究しなければならないのであります。瓦や材木、煉瓦、セメント袋が置いてあつてもどんな恰好の家が建つかわからないのでして、作り方によつて性質の全然異つたものになるのが高分子の特徴であります。小澤さんの研究の後、昭和19年に小栗先生は小澤さんの研究に訂正を加えられ、成分にガラクトuron酸のあることを發表されました。これはこの粘質物の研究に對する大きな貢獻でして、その後町田教授により昭和23年にこれの分離確認が行はれ、今日どこの研究機關でもこの考えの下に研究を進めているのであります。

ウロン酸というものは糖類の第一級アルコール基がカルボキシル基で置換されたもので、現在知られておりますのはグルクuron酸、ガラクトuron酸、マンニuron酸の三つであります。第1のグルクuron酸は酒を飲む方にはおなじみのグロン酸の主成分であり、第2は黄蜀葵やジャムのできるものになるベクチン等の植物粘質物に含まれており、第3はアルギン酸の主體を爲しております。アルギン酸はマンニuron酸がグリコシド結合をしているのであります。黄蜀葵粘質物の方はガラクトuron酸とラムノースからなるラムノガラクトuronナイドが骨骼を爲しております。ここまでは京都の方も私達の方も考えが一致しております。成分糖としてはこの外にアラビノース、キシロース、ガラクトース、グルコース等が考えられています。これらとラムノガラクトuronナイドとの關聯性が問題であります。粘質物の本体については小栗先生、町田教授の説が發表されております。

次に粘液の性状であります。ねりは非常によく糸を引く性質があります。水飴も糸を引きますが、あのように高粘性の半固體でなく、低濃度、低粘性でよく糸を引きます。曳糸性と呼ばれておりますが、この性質については東大の中川鶴太郎さんがレオロジーの立場から研究をしておられます。曳糸性が一定値の弾性、粘性の直列的組合せによつて起る現象であるとし

ているのであります。他の粘液と異なつてねりには弾性の因子が大分加はつています。ワイゼンベルグ効果もみられます。ということは液中で粘質物が構造を持つていているということになります。これに關聯してねりにメチレンブリーユ液を滴下して顯微鏡下に觀察し得る網狀構造があります。メチレンブリーユ以外に鹽化クロムの水溶液等でも觀察することができますし、ねり以外にも適當な條件で、アルギン酸ソーダ、ゼラチン等の粘液でも觀察することができます。しかしねりの場合最も容易にまたはつきりと見ることができます。特殊な粘液で見出されたので、今まで誰も氣のつかなくつたコロイド化學的にみて興味のある現象であります。現在ねり中の構造は二次構造と呼んで研究しております。それから粘液中の纖維の沈降速度、沈降體積の測定を行つております。ミキサー處理して抄紙能力のなくなつた粘液や、C.M.C.等の粘液とミキサー處理しない抄紙し得るねりとの間には顯著な相違があり、これよりねりと纖維との相互作用が抄紙し得る理由であらうと推論しているのであります。町田教授は粘質物の研究に粘液をオートクレーブで處理しております。これが一番傷めつける方法だと思ひます。私共の方では粘液の研究に數年前よりミキサー處理、超音波處理を行つております。本年の日本化學會年會では後藤教授の方でもミキサー處理を行つて研究しておられます。私共の方では今度の年會では高分子電解質としてこのものをとり上げて研究した結果を報告致しました。ねり中で粘質物はいはば黄蜀葵酸のカルシウム鹽として存在しているのでして、同じ高分子電解質でもアルギン酸やC.M.C.のカルシウム鹽は水に不溶であります。話が細かくなりますので詳しいことは別の機會ということにしまして、小栗先生の日本紙に關する研究にはこれらねりの研究の外に、日本各地の日本紙2百餘種を集め、この中より42種を選び、顯微鏡による觀察や、厚さ、重さ、灰分、抗張力、破裂度、耐折度の試験等も行はれ、各種の日本紙の原料配合狀態、處理狀態、性質、分類等の研究を行つておられます。詳しいことは工業化學雜誌の先生の報文あるいは早稻田大學創立70周年記念出版の先生の日本紙の話という著書を御覽頂ければよいと存じます。何れにしましても世界に誇り得る日本紙を有する我が早稻田で日本紙の研究が着々と進められておりますことは意義の深いことと感じている次第であります。

製 紙 工 業 の 現 況

渡 邊 薫^{*}

小栗先生の停年御退職に當り、本夕は謝恩の盛宴が催され、これに先だち先生の學問にかかわりある門弟の一人として、不肖渡邊が、何々か御話しをと言ふことになり、私の従事する製紙工業の現況に就て、私見を申上てその責を塞ぐことになりました。

原 料 バ ル ブ

工業資源としてのバルブ材は、一般産業の原料に較べ、豊富であるとは申されない。本州中部地方にバルブ工業が創始されてから、まだ60年位しかたないが、最早バルブ材が充分でなくなつて來た。バルブ工業は森林を求めて北進し北海道から樺太に進み、良質の北洋材を専らバルブ化していたが、終戦によつて全くたち切れ、只今では南へ南へと四國九州方面の山野に進出して、バルブ材を求めている。赤松とか山毛櫨とかよりごのみも言へず潤葉樹を含めて切倒している、成長し數の二倍量も伐採している。針葉樹は平地林に多く、奥地に進むに従つて針葉樹が少くなり、潤葉樹が多くなる。中央山脈道路の如きが開設され、國土計畫が出来、植林政策が堅持されても、年々200萬屯ものバルブを出産することはバルブ材として困難に思ふ。

バ ル ブ 會 社

現在バルブ會社と社名を附したものに、紀州バルブ、國策バルブ、興國人絹バルブ、山陽バルブ、白河バルブ、中越バルブ、東北バルブ、東海バルブ、東洋バルブ、南信バルブ、日本バルブ、西日本バルブ等々大小多數のバルブ會社がある。然しその何れもが純然たるバルブ會社ではなく、抄紙機械を社内に据付て、バルブから紙へと一貫作業をしているものが多い。一方王子製紙、十條製紙、本州製紙等製紙を社名に冠しても、原料バルブは自給の途を講じ夫々バルブ工場を持つて一貫作業をしている。それで今日ではバルブ會社と言ひ製紙會社と言ふも、それは單に名稱であつて營業内容でないことが判る。

バ ル ブ の 種 類

亞硫酸バルブには、未晒亞硫酸バルブと晒亞硫酸バルブとあるが、未晒亞硫酸バルブの領域に未晒クラフトバルブが侵入して來たので、未晒亞硫酸バルブは主に新聞巻取製造工場などの特定工場が専用するやうに

なつた。晒亞硫酸バルブを更に高度に精製したものに、人絹バルブがある、前に申上たバルブ會社のうち數社は人絹バルブの有力メーカーであります。製紙バルブとしては販賣しないが、人絹バルブに精製して販賣している、この意味で確にバルブ會社である。

クラフトバルブにも未晒クラフトと、晒クラフトの二種類があります。未晒クラフトバルブは包裝紙、絶縁紙等に近來急激に用途が擴大されて來ました。晒クラフトバルブの方も王子製紙、日本バルブ等で世界にも優る連續式蒸煮法で、優秀な晒クラフトバルブが生産し始められたので頃に需要が開けて來た。殊に北洋材不足時代、針葉樹材缺乏時代、赤松でも潤葉樹でも何んでもござれ木といふ木は煮盡すと言ふ恐ろしい時代に入つたので、好適のバルブ製造法である。それで今日では廣葉樹が20%もバルブ材として使用されるやうになつた。最初バルブ會社では廣葉樹を針葉樹に混煮していることを隠していたが、政府の懲罰もあるので、廣葉樹と針葉樹を分けてバルブ化し販賣している、針葉樹バルブ廣葉樹バルブともに夫々良い特徴を持つている、これを混煮したのでは夫々の特徴が失はれてしまいます。

碎木バルブは新聞巻取又は中質紙の主原料であるので、それらのメーカーに一貫作業で生産されている。それで商品としては市場に殆んどありません。

セミケミカルバルブはその名の示す如く、碎木バルブと化學的バルブとの中間的な作り方で出來たバルブである。碎木バルブが發明されて間もなく、生木を稀薄な苛性曹達溶液で蒸煮して碎木したのが、セミケミカルバルブの最初であつた。當時は褐色バルブの名稱であつた。今日では苛性曹達の外に種々の藥品が使用され、收量の多い優秀なバルブが製造されている。非常に特徴のあるバルブで今後益々發展するものと思はれます。

わらバルブ、竹バルブ、リンターバルブ、木棉バルブ、故紙バルブ、靱皮バルブ、熊笹バルブ、甘藷蔓バルブ、藤蔓バルブ、海藻バルブ、豆稈バルブ、葦バルブ等々色々のバルブが需要に應じて出てくる。日本の原木事情が前申した如くでありますから、わらバルブ、故紙バルブの如きは特に重要視せねばならない。

製紙工業の種類

* 特殊製紙株式會社常務取締役

先づ手漉といふのがあります、これは楮、三桮、雁皮、麻等の靱皮纖維を用ひて高級の和紙を製造する業である。これらの纖維は長纖維で柔軟細小であるから、水中で互に纏絡爲めに均一に擴散させることが、なかなか困難であります。それで黃蜀葵根粘液を使用して纖維の擴散を良好ならしめています、小栗先生は晩年手漉和紙、機械漉和紙その何れにも缺くことの出来ないこの黃蜀葵根粘液に對し、根本的な深い御研究をなされ、學界は勿論、業界に多大の貢獻をされました。この研究はなほ篠原先生に引繼がれ大成を見とされています。黃蜀葵（一般には『ねり』又は『たも』）は、明治、大正、昭和と三代に亘る學者が、面白い研究であり、重要な仕事であるとなし研究に出發したのであるが、中途その困難に挫折して放棄した、難題中の難題であります。手漉業は土佐、美濃、越前、駿河、石見、甲斐、武藏等の山間溪流地に繁昌し、その或るものは全く美術工藝品であり、又特別の用途として外國にも多量に輸出されている、我國傳統の和紙業であります。

機械漉和紙業は、從來手漉していた和紙を圓網抄紙機又は短網抄紙機で、やはり黃蜀葵根粘液を多量に用ひて製造している製紙業であります。日本紙業、小田原紙、業佐野製紙を始めとし、静岡縣東部、四國北部に顯著に集中繁榮しています。

新聞用紙、印刷用紙、筆記用紙、包裝紙のほか、各種の特殊紙を製造している洋紙業があります。特殊紙製造業には小規模のものが多く、新聞紙、印刷紙となると、大規模のものが多く、特に近代化、合理化された一貫作業である。例へば王子、十條、本州、三菱、大昭和、北越等々洋紙業の代表である。

包裝用箱が戰後特に汎用されるやうになつてから、板紙の需要が急激に増加した。從來の木箱等の不便利不經濟から紙箱容器にと急變している。板紙抄造には圓網抄紙機が採用され、漉槽を數個併置した大規模のもので量産されている。歐米には特に大規模のものが多く、それだけ紙箱が各種の容器に使はれている。板紙會社には高崎の如く専門を標榜したものもあるが、時代の要求により今日では本州、大昭和、三菱等洋紙會社が盛んに板紙を量産している。

紙料の化學的な處理

漂白となると最近まで、亜硫酸パルプが主であつたが、今日ではクラフトパルプの漂白が盛んになり、白色度其他に就ても亜硫酸法と變りない。碎木パルプ、セミケミカルパルプに就ても種々の漂白劑が考案され、白いものが出廻るやうになつた。精製された晒ク

ラフトパルプは所謂人絹パルプと變りなく、溶解用パルプとして使用され始めている。

着色料としては直接染料、鹽基性染料、顔料等が主な着色劑である。最近汎用されるやうになつたものに螢光染料と有機顔料がある。糸や織物の如く丁寧な媒染劑、處理劑によつて巧妙に染色することは少く、加温、攪拌、定着劑（明礬）によつて、簡単に色止している状態である。

耐水性附與劑として松脂、マレイン酸、脂肪酸、蠟、パラフィン等の鹼化物又は乳化品が一般に用ひられています。メラミン、尿素樹脂等は濕潤強力紙を得るために、タオルペーパー、加工原紙などに最近使用し始められた。これらは明礬、礬土、硫酸などで適當にPHを調節し、纖維素纖維に定着して目的を達している。吸取紙はこれらの薬品を使用しないので、よく水を吸収するのである。

紙に不透明を與へるために、礦物質微粒子を加へることがある。白土、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシューム、チタン白等々各種の礦物質物がある。多いものは30%もの礦物質が紙に含有されることがある、辭典用紙の如きはその一例である。

纖維相互間の貼着劑として、澱粉、ゼラチン、アルギン酸、C.M.C.、エンコガム、カゼイン、合成樹脂類が數多く應用されている。印刷適性、表面性などが良くなるので、製圖用紙等には缺くことの出来ないものであります。

除塵裝置

綺麗な紙を得るには、樹種から出發して先づ調木作業を注意せねばならない。紙の中に芥があつてよいものはないが、一番芥を忌むものに、地圖用紙、海圖用紙、寫真用紙、印刷用紙などがある。一定面積中にある芥の量を耗平方で表し、芥の測定規準としている。スクリーン、リフラー、エルケンセーター、ボルトラップ、ダーテックス等々除塵裝置が色々考案されているが、紙料中に入つている芥を取るよりは、パルプ中に入らぬ工夫をすることが要訣であります。一方製造工場を清浄にせねばならぬので、先づボイラー煙突には收塵裝置をつける必要がある。工場周邊には芝生の如きを植込んで、水を46時中自動噴霧して、飛散する芥を押へる必要があります。又工場内ドライビング等より發生する芥に對しては、排風器により作業室より排除し、清浄な濾過洗滌された空氣が、供給されるやうになつている。

叩解

パルパー、ビーター、リファイナー、ジョルダン等

の装置が、繊維の叩解に用いられている。何れも繊維の長さを、適当な長さに刻み、適当な小繊維に引裂く装置であります。紙質決定の大部分がこの叩解装置、叩解方法によつて決定されるので、製紙工程中最も重要な作業であります。叩解の程度を測定する代表的な測定具にジョッパーリグラの叩解度測定器がありますが、如何にも頼りない測定具であります。しかしこれに優る測定器もないので、工程管理に使用しています。

濃 度 調 節

パルプは精製工程中常に、濃縮稀釋、濃縮稀釋を繰返して流送されるものである。叩解装置に來てからは各種薬品の調合添加により、稀釋の一途を辿りフローボックス直後では拾數倍に稀釋されて、抄紙機に運行されるものであります。最初7~8%のものが最後には0.1%以下に稀釋されるのが普通である。この稀薄な紙料水を晝夜をとわず、同一濃度に維持することが、一定の紙の厚さを得るに缺くべからざる条件であります。紙のJ.I.S.規格は±5%の厚さ規定であるから、紙料水の濃度に對しても、これ以上嚴格な濃度規制が必要であります。化學分析上の規定液にも相當する正確さで、紙料液を抄紙機に供給せねばならぬ次第であります。濃度自動調節装置としては從來トリンペリー、チェリレー、デズリック等が採用され、國産にも各種型式のものが採用され始めましたが未だ充分に信頼出来る調節器が見當りません。

紙 料 水 の 流 送

纖維素纖維は靜水中では暫く懸濁状態をとるも、やがてストークの法則に依り沈澱し始る。よき懸濁状態を永く保有することが、地合よい紙、絡合のよい強い紙を得る秘訣であります。特に三桎、楮、雁皮、麻の如き長纖維で、よい擴散状態を得ることは非常に困難とされています。それで今までも申上た黃蜀葵根粘液が纖維の擴散を援けるために、常時使用されているわけですが、東亞合成の『アロントロン』も黃蜀葵根粘液代用に使用されているが、まだ代用品の域を脱しない。紙料水の流送は常に整流でなくてはならない。些少の渦流も亂流も加速度的變化もあつてはならない。加速度的變化がある度に、纖維素纖維は流れの方向に並ぶことになる。そうすると方向性の甚しい紙が出来ます。かたわの紙が出来ます。加速度的變化をなくすためには、流管のどの斷面を採つても、その形狀こそ異なれ、斷面は同一でなくてはならない、ゴールドスミス氏の整流法が高く評價されているわけである。

濕 紙 の 形 成

長網と圓網抄紙機とを問はず、紙料水が抄網上に流入するときには、網の速さと紙料水の速さが同一でなくてはならない。どうしても一致し難いので紙がここでも方向づけられることになる。即ち紙に縦横の差が出来ることになる。合成フィルムの如き粒子組成のもので方向性が出來てしまうのだから、纖維組成の紙では己を得ないともいひ得る。濕紙が形成される機構は長網は溜漉で外部からよく觀察出来るので案外簡単である。然し圓網となると流漉で、外部から觀察出来ないから濕紙形成に對し良き判斷が下しにくい。外國では圓網槽の内部、水中に照明を施し各所の纖維行動を顯微鏡寫眞にした研究がある。我國では斯くまで徹底した研究がまだない。

長網抄紙機の脱水はテーブルロールの回轉による引出力により左右され、圓網抄紙機は槽内外の水位差により脱水力がきまつてくる。いづれにしても濾過の法則が適用され、粘性係数が問題になる。小栗先生御研究の黃蜀葵根粘液の効用がここにも現れて來るのである。圓網抄紙機では形成されつつある濕紙が、水位差により押へられているので、如何に高速で運轉しても濕紙が飛出す憂はない。しかし流漉であるので、乗水したその瞬間、遠心力作用の範圍に入るので、濕紙に働く求心力に加勢する減壓吸引設備を施さなくては駄目であります。外國の高速圓網抄紙機にはこれが常識となつて來たやうです。

濕紙の脱水と乾燥

テーブルロール、シェーキ、サクシヨンボックス、サクシヨンコーチ、ロターベルト、サクシヨンプレス等々一聯の脱水機構により、始め0.1%位の紙料濃度のものが45%位までに濃縮されてくる。加熱脱水するより常溫脱水の方がより安價であるので、色々の機構が戦後にも案出されたが、濕紙を壓潰したり、抄速を損したりするので、今の所この域を脱しない。アルコールで紙を抄造したら常溫脱水が充分に出來、殆んど加熱脱水の必要がないではないかとまで議論する人がある。加熱脱水は主にドライヤーと稱する耐壓容器で行はれている。一個又は數十個の鑄物製回轉圓筒があり、内部に蒸氣を吹込んで表面に押付られている濕紙を乾燥する。外國では日本の數倍以上の壓力に耐へるドライヤーが實用されている。吹込んだ高熱の蒸氣は、エネルギーを失つてドレイントなり、ボイラー給水に廻收される。ドライヤーと濕紙との熱交換を有効ならしむために真空乾燥或ひは蒸發水分や熱風の持去る熱エネルギーの回收法も考案實施されている。蒸氣以外には赤外線乾燥、高周波乾燥、電熱乾燥、瓦

斯乾燥等も行はれているが汎用されてはいない。この部分にはドライヤー温度自動調節装置、或ひは成紙水分自動調節装置が採擇され品質管理上重大な役割を果たしています。

用水と廢水

製紙工業は最も多く水を使用する工業であります。一封度の紙を抄くのに400封度もの水を必要とします。良質の水を多量に得られる所でないと立地条件に適しません。軟水であつて有機無機の懸濁物がなく年間を通じ150°C位で變質しない用水が好ましい。鐵分があると白色度を害し、鹽分を含んでいるとサイズ劑効果を減少させます。

廢水には二種類あり、化學的な處理を要するものと、物理的な處理だけで良いものとある。廢水は處理せずそのまま河川又は海域に放流した方が有利な會社もあれば、處理して利益を擧げている會社もあり、又損しても處理しなくては、農漁村の抗議が強く營業出来ない會社もある。パルプ工場の廢液は蒸煮藥漂白劑の變形物が含まれているので、化學的な處理をしないと、苦情も多く不經濟でもある。製紙工場の廢液はサイズ劑、填料、纖維類で、普通各種の回收裝置を経て放流している。

仕上機械

抄紙機の後部には通常艶付用に、二基のカレンダーが据付られている。これには厚味自動測定器が附隨している。抄紙機とは別にコットンロールを交へたスーパーカレンダーいふのがあり、薄物紙に應用されている。其他紙の仕上には、シートカレンダー、フリクションカレンダー、キャリバーリングカレンダー、ブラッシングマシン、フリントマシン、ギロチン、カッター、スリッター、ワインダー等種々のものがあり、自動制御其他に光電管が應用されている。

加工機と加工紙

紙そのものにも色々の質があり、それぞれの用途に使はれているが、防濕性を増し度いとか、耐水性を附與したいとか、もつと丈夫の紙にしたいとか、光澤を出したいとか、美術的にしたいとか、種々雑多な要求があるもので、一旦出來た紙に加工することになる。これが加工機及加工紙である。ところが戦後アメリカ的に抄紙機の各部で抄造中、工を加へて目的を達する方法が採用された。この方法は抄紙機本來の生産能力を、そのためにそこなはないことが要訣であります。加工の方法としては、ブラン加工、ロール加工、浸漬加工、ナイフ加工、エアーブラシ加工、スプレー加工、印刷加工等々近代化された加工法が續出して

る。加工紙會社としては先輩の經營されている日本加工製紙、日本クロス、日本ファイバー等々特殊なものだけに非常に種類が多い。

傳導と潤滑

ベルト、ギヤーを多用したウオムズブレードライビングが多いが、抄紙機の近代化と共に超高速の抄紙機が出現し、機械幅や長さも増大したので、從來のラインシャフトでは不便不可能になつた。それで戦前からあつたが、親モーター、子モーターで運轉するセクショナルドライブが多くなつた。荷重、クラッチ等もハイドリック、ニューマチック、エレクトリックに變りつつある。潤滑も夫々の部分で自動潤滑法が採用されているので管理面でも人手を省くことが大である。

發電と熱管理

只今のところ發電は水力と火力である。タービンやディーゼル軸に直結して動力化する特殊事情の工場もあるが、大部分の工場は一度發電して動力化している。發電、送電、變電、配線となつて工場の末端計器類にまで滲透して來ている。紙が水商買であると言ふことは濕紙乾燥に要する蒸氣商買でもあります。紙一封度製造するのに良質の石炭一封度を必要とします。それだけに熱管理が重大となつて來ます。給水のためのイオン交換樹脂の採用、スチームパイピング、ダイゼスター、ドライヤー、ドレン回收、ボイラーの藥品洗滌等熱管理面活動が最も重要な産業の一つであります。

結 言

パルプ、製紙、加工紙工業は、他の産業もそうである如く、優良な製品を安價に常時定質で製出することに、主力を注いでいます。それで、原材料の受入検査、工程検査、製品検査が晝夜の別なく行われ、研究も多數の技術者が、新製品の製出に、新製法の案出に精力を集中しています。

學生諸君に在學中の心得として私見を申述べ度いことは、基礎學科例へば數學、語學、物理、化學等を高い程度まで充分に會得して貰ひ度いことである。基礎ある技術者は自分で研究の難關を切開いて行くものである。

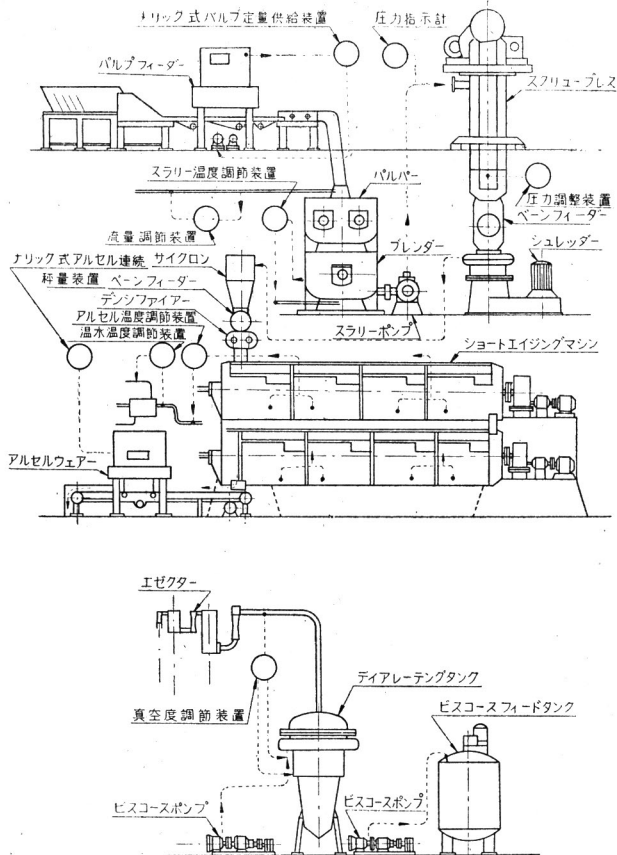
ビスコース・プラントの近代化に就いて

畑 山 三 郎^{*}

今回小栗先生の停年退職の記念講演會に、お話し出来ることは光榮の至りと存じます。只今宇野先生より多年にわたる小栗先生の數々の研究が紹介されましたが、その中に纖維素工業に關係している吾々が特に重要視しているものがあります。それは纖維素の吸濕に關するもので、纖維素の吸濕理論並にその實驗式であります。纖維素の吸濕に就いて多くの學者が研究され、特に Langmuir の研究は有名であります。結論に於ては小栗先生の實驗式を證明したに過ぎないのであります。吾々は常に素晴らしいものだと思つて賞讃してゐる次第です。本日の私の講演は「纖維素皮膜」でありましたが、之をお話しますと自然合成樹脂皮膜まで言及しなければなりませんので先生の御専門の纖維素化學の限界を越えることになりますので表題を変更しまして「ビスコース・プラントの近代化」と致しました。我國の花形産業である人絹、スフ、セロファン^{*}の製造はビスコース工業であります。此の業界に於て、機械設備の近代化、即ち生産コースの合理化並に Automatic 化は實に目覺しいものがあります。今日はその中、ビスコース製造部門についてお話しします。さてビスコース製造コースはパルプ搬入→アルカリ浸漬機（パルプ挿入、アルカリ液注入、パルプ壓搾、取出）→運搬→アルカリ纖維素粉碎機→運搬→アルカリ纖維素熟成→空氣輸送→アルカリ纖維素硫化溶解→ビスコース→濾過→紡糸であります。各段階を通じて約50~60時間を要し人員も生産量に應じて、60~70人を必要とします。從來の此の方法を棄てて、Slurry-machine, Shott-ageing machine, 並びに Flash-De-aerating tank と入換へて、輸送、運轉、溫調（加溫、冷却）、各藥液の濃度、流量、溫度等の調整を Automatic の System に切換へますと、作業時間は約1/4以下に短縮され作業人員は1/3にて充分となります。さて Slurry 法とは今次大戰中にドイツに於て研究されたもので、パルプをアルカリ浸漬液でスラリー状、即ち粥状にして浸漬を短時間に行い之を連續的に壓搾する方法であります。Slurry 法を実施するに當り種々考案されてはいますが、Screw-press 法、Vacuum-Filter 法、Sieb-Band 法等があり、此等を又各工場で改良を重ねて完成されたものの中、實際に使用して聲

價をあげているものは、Rayon-Consultants 社の Roller-Press 法があります。之は Du-Pont 社の特許になつてゐるもので、新三菱重工業KKが Ray-Con 社と提携して製作しています。この型は國內のスフ工場が多く使用されています。又別に Oscar-Kohon 社は、American-Viscose 社が完成した Rotary-Press 法を三菱廣島造船KKと技術提携して製作していますが、我國では未だ使用されていませんので私の東京セロファン紙KKで今度始めて採用することになり東京工場に建設中で6月に運轉致します。その他國內のものでは京都大學の堀尾、高濱兩教授の研究になる Screw-Press 法がありまして、此の機械は優秀なもので1~2のスフ工場で使用しています。セロファン工場も私の推奨で最近設置した工場が2~3ありますし、亦我々の會社でも濱松工場に据付け既に運轉中であります。結果は我々の豫想以上の素晴らしいものであります。種々考案された Slurry 法の中、我國で最初の採用である Oscar-Kohon 社のものを説明します。之は先程申し上げました American-Viscose 社で、元はオレンヂ・デュースを絞る堅型のものを改造した Screw-Press 法の Slurry であります。アルカリ纖維素の熟成は今まで、ageing-Can に詰込んで22~23°C位の恒溫室で約30時間程の熟成を行うものであります。スフ工場やセロファン工場ではこの熟成の短縮を狙つて種々考案されています。連續的な方法も各國で試みられてはいますが、必ずしも満足なものではありません。それで最も多く使用されているのは、アルカリ纖維素を Werner 型粉碎機で粉碎するとき、纖維素の自己發熱を利用し、更にその上加溫して、Short-ageing を行つていますが、此は矢張り Batch-System で熟成時間の短縮は行われたとしても作業の斷續は免れません。Oscar-Kohon 社では之を連續的に所行所謂連續熟成機を完成し提供しています。我國では1~2の會社が試験的に採用しているが、良好な結果を得ているので私の所でもこれを設備致しました。さて圖によりまして簡単に作業方法を説明致しますと、先づ第一に Pulp の供給であります。Pulp-Feeder は單位量の Pulp を連續的に送り込みます。そして之を定量に調整する装置があります。Merrick-system と稱し、その精度は1/300誤差程度で優秀であります。次に總

^{*} 東京セロファン紙株式會社取締役工場長



つて濃度、温度の調整されたアルカリ液が Pulp に注入され次の Blender で粥状にされます。(此時の温調は大切です) この Slurry 状の繊維は堅型の Screw-Press で所定の壓搾率迄絞り上げます。Vane-Feeder の輸送路を通り Shredder に入り粉碎される Cyclon, Vane-Feeder, 及び Densifier (粉碎繊維の嵩を調節するもの) を通過して、Short-ageing-machine に入ります。この machine は数 Section に区分され、各々所定の温度に保たれて、繊維の通過量、温度調節 (加温、冷却) によりアルカリ繊維素が熟成されて、指示された分子重合度迄低下するのであります。此れより先は Vaccum-Kneader に輸送されて硫化溶解され、ビスコースになります。以上お話ししました如く、Slurry-machine と Short-ageing machine を完全なる 1 つの作業単位として運轉操作すること、並びに移動速度、秤量、アルカリ濃度、アルカリ温度、壓搾率、粉碎度、アルセル温度 (加温、冷却) 等の調整はすべて人手を避け、Automatic に行われることが、この合理化の最大ポイントであります。

ビスコースは粘稠な液体で脱泡工程はかなり困難なものであります。舊式な脱泡方法を簡単に説明しますと A, B 2 つの tank を使い、A-Tank にビスコースを送入して Cock を閉じ、次に 2 時間位 15 mm Hg で Vaccum し、更に 4~5 時間 7~8 mm Hg で真空度を高めて完成脱泡します。それから逆に Tang に加壓して cock を開き紡糸 (製膜) 工程へ送り出します。この作業を A, B 2 つの tank を交互に繰返しますが、大変複雑です。之を連続的にしかもビスコースの輸送量、真空度、Vessel 内のビスコース量を Automatic に Control するものを Flash-Deaerating-tank と云います。圖を参照されまして、先づビスコースは Feed-tank に入り、Vaccum-Vessel 内のビスコース量に應じて pump により送り込まれます。ビスコースは Deaerating-Vessel の周壁に添って脱泡、沸騰されながら落下します。この Vessel には 1~3 個の Steam-Ejector があり、真空度を調節しますが、それに應じてビスコース温度は 2~4°C の範囲で低下するものです。Vessel の底に脱泡されたビスコースが溜り次いで同型の pump により流出させられ、紡糸 (製膜) 工程へ進みます。此の設備は全く

人手を要することなく、常に一定量のビスコースを連続的に脱泡補給出来ますので、作業の単純化と作業員の節約は實にすばらしいものであります。この様に新しい考案の下に設計された設備と操作の Automatic の方法は御承知の如く常に安定せる製品を得ること、得率の向上、人員の節約、及び工場建物の節減等の結果をもたらします。逆に申しますと同数の人員と建物があれば従来 3~4 倍の生産が樂に行えることです。この目的は人員整理を狙った単なる合理化ではなく、寧ろ積極的に増産と製造コストの低下を實行しようとするものであります。

會務報告

〔會員消息〕

日本石油株式會社取締役製造部長牧親彦氏は去る7月18日夜9時過羽田發日航機で外遊の途に着かれた。石油關係調査の爲の調査團員として各國特に合衆國其の他を訪問され、9月下旬歸朝の豫定。

多年に亘り、吾應用化學科教室の爲め講師（製圖）を御願いし、3年前停年退職された工學博士大野巖先生は7月4日兼て入院中の東京病院で永眠された。こゝに熟知の分御知らせ致します。當先生は最近極めて健康に恵まれ、しかも御承知の節炭機（Ōnomizer）を發明考案され期界の注視の的であり、事業化が可能であることを眼前に見て逝去された、洵に惜しみて餘りありと言うべきである。惜別の情禁じ得ぬものがある次第です。又應化學生の爲め本當に熱あり又迫力のある製圖教育を見て戴いたことに對しては心からなる感謝の意を表し度いと思います。

工場見學旅行

本年度より第四學年生の工場見學旅行の一部を春の學年末休暇を利用して行うことになり、下記のように見學を行つた。

- 3月25日（月）京都大學化學研究所
壽屋山崎工場
- 3月26日（火）大阪工業技術試験所
日本油脂三國工場
- 3月28日（木）興亞石油麻里布製油所
- 3月29日（金）宇都興産窒素工場
宇都興産セメント工場
沖ノ山炭坑
- 3月30日（土）八幡製鐵所
三菱化成黒崎工場

參加學生42名、世話人 劍持忠男、牧野兼久、横塚功 指導教員 大坪義雄。

本會記事

評議員委囑 6月10日（月）會長より下記の諸氏に昭和32年度よりの評議員が委囑された。

山澤松男	柏木 登	稻田勇太郎	中澤克己
色川御胤	桑原光雄	小川政得	高木外次
芳賀惣治	林 浩明	齊藤繁雄	鳥居敬文
荒木一郎	七井永壽	有竹四郎	高木暢太郎
秋山桂一	牧 親彦	宮本五郎	浦川倍藏
神原 周	綾井貞夫	照井總治	青山 固
小寺孝男	田上 信	富岡安二	畑山三郎

横山鹿之助	中島文彦	山本明正	出雲敏男
山口恒太	伊藤 孝	百武 寛	飯島義郎
井上正雄	大友恒夫	山本研二郎	井上 勇
安倍通夫	岩崎 馨	小野 隆	鈴木正義
關根吉郎	太田隆治	種村哲哉	石井欣次
柴田嘉一郎	太田 昭	西脇六郎	高嶋 幹
鹽澤清茂	田中 甫	中曾根莊三	宇津木淑夫
大原定夫	高橋榮二	山崎林造	岡本重晴
遠山俊二郎	柏木希介	嶋中卓見	上田忠雄
川手昭平	杉山 馨	百目鬼 清	打矢文俊
本田尙士	松本俊雄	木邑隆保	大野博茂
堀内志郎	宇佐美昭次	山澤貞雄	田和恭介
米山 洋	寺内淑晃	中川文博	大隅康之
小田五郎	吉田茂治	高宮信夫	白崎正彦
伊東輝夫	山田寅之助	藤井達夫	更科貞夫
村松林太郎	板倉宗男	岩城兼太郎	犬塚克己
安塚久夫	石館達二	菅野智彦	渡邊敏弘
横溝克己	櫻井貞幸	星野二郎	

以上 99名 外に副會長 水野敏行

監事 肝付兼英

教室 18名

定期役員會 32年5月16日（木）午後5時半より定期役員會が開催され、會長および監事の選出がおこなわれた結果會長に山本研一氏、監事に肝付兼英氏が再選された。副會長は従来通り水野敏行氏、宇野昌平氏に依囑された。

さらに、會則の一部を次のように變更した。

第5條

4 評議員

（ロ）各年度卒業生中より3名以内選出されたもの。

第9條

本會は毎年1回以上早稻田應用化學會報を發行するものとする。

第10條

正會員中卒業生及び有志會員は年額500圓、學生會員は300圓、また特別會員は年額1口（1000圓）以上を納付するものとする。但し正會員および有志會員は5ヶ年分2,000圓として前納を認める。

（出席者 30、委任狀 49）

役員會 6月20日（木）午後5時より大隈會館において新評議員による役員會を開催。本年度事業計畫について會長より報告があつた。出席役員 22名

常會 前記役員會と引きつづき、午後6時より大隈會館において常會を開催。山本明正氏による「歐米のタール工業」、青山固氏による「豪州漫談」と題する談があつた。出席者 71名

昭和31年度會計報告

收支決算表 (自昭和31年4月1日
至昭和32年3月31日)

收 入		支 出	
科 目	金 額	科 目	金 額
前期繰越金	52,983	名簿刊行費	87,790
正會員會費	203,420	同 發送費	8,820
有志會員會費	2,400	會報63號刊行費	68,975
前納會費	49,250	同 發送費	9,690
學生會員會費	40,000	集 會 費	22,175
廣 告 代	30,500	通 信 費	21,860
寄 附 金	6,500	支 部 費	5,000
雑 收 入	2,184	人 件 費	14,000
預 金 利 子	1,180	振 贊 料 金	4,720
		振 贊 用 紙	3,750
		事 務 用 品	10,520
		交 通 費	600
		雜 費	2,353
		貯藏出版物移籍	1,000
		前納會費積立金	49,250
		次期繰越金	77,914
	388,417		388,417

貸借對照表 (昭和32年3月31日)

借 方		貸 方	
科 目	金 額	科 目	金 額
銀行預金	84,759	前納會費積立金	85,000
郵便貯金	69,100	次期繰越金	77,914
振贊貯金	988		
現金	8,067		
	162,914		162,914

次期豫算表 (自昭和33年4月1日
至昭和33年3月31日)

收 入		支 出	
科 目	金 額	科 目	金 額
前期繰越金	77,914	會報刊行發送費	240,000
正有志會員會費	190,000	集 會 費	50,000
學生會員會費	90,000	通 信 費	25,000
廣 告 代	60,000	人 件 費	20,000
雑 收 入	2,086	支 部 費	5,000
		振 贊 料 金	5,000
		事務用品・雜費	5,000
		豫 備 金	70,000
	420,000		420,000

小林獎學基金利息收支決算表 (自昭和31年4月1日
至昭和32年3月31日)

收 入		支 出	
科 目	金 額	科 目	金 額
前期繰越金	31,291	基金募金費用殘	8,460
基金A收益金 (31.8決算)	16,800	第3回小林賞2名 (腕時計,賞狀)	9,380
同上(32.2決算)	14,600	教員研究費	30,000
基金B前佛 收 益 金	3,640	交 通 費	240
同上(32.1決算)	23,725	次期繰越金	48,476
普通預金利息	205		
募金一時預利息	6,295		
	96,556		96,556

註 基金A 40萬圓 (5ヶ年貸付信託預金)
基金B 65萬圓 (")

〔編輯よりの御願〕

御承知の如く、吾早稲田應用化學會は年を経るにつれ年々會員の數を増加致しまして、現在校友會員 1,500 名、學生會員 300 名其他教室及び有志會員等を合せると實に 2,000 名に垂々とする學會にまで進展したことは洵に御同慶の至りと存じます。今後教室と校友と學生とが連絡を緊密にして益々結束を確め、相互の啓發と親睦とを深めて行つたならば、他の學會では到底看られない興味ある雰圍氣を醸成して行くのではないかと期待し、且このことを希ふ次第である。又私學

の興敗はかかつて積極的な當事者の施策と、特に校友諸賢の熱烈なる愛校心に基づく支援とが、如何にあるかと言ふことで結論附けられると確信致します。従つて校友なくして私學なしと言ふことも言い得る様に思います。そこで御願致しますことは、これ等の私學に於ける美點を如何なる具體策で更に圓滑に進めて行くかと言ふ問題についてでありまして、この件に關しては會員全體で検討しなければならぬ最大の問題と致しますので、篤と御考え下さつてどしどし御意見を披露願ひ度いと思います。

御承知の如く、本會はその機關雜誌である早稲田應

用化學會報を發刊して、既に今回の分を入れると64號に達して居ります。又文部省關係でも或は他の一般學界でも學術雜誌として認められて居ります。更に亦この會報が會員相互の良き絆となり、相互の理解と啓發と親睦とを深めてきたばかりでなく、多少なりとも吾國學界に貢獻して來たことも事實想像に難くない所と思います。従つて今後10年、20年と年を數え多數の會員を擁する様になり、學術團體として活動することは勿論、廣く會員發言の場として有力なものとなる爲めには、愈その發刊回数、内容及組織を改善しなければならぬと思います。これ等の事情によりまして今回會費の値上げを役員會一致を以て決定致しましたのも實はこの主旨に外ならぬのであります。私等編輯に直接たずさわるものとしては益々勉強して、以上會報の目的主旨を完全に發揮する様努力する考えで居ります。然しこれがためにはなんとしても、會員の愛校心に基づく熱烈なる支援がなければ有終の美を獲得することは困難と思います。

現況では編輯委員としては、年3回又は4回、會報を發刊致したいと思つて居ります。取敢ず次の第65號は10月下旬に出版することを豫定して、着々準備中であります。本年は丁度學園創立75周年に當りますので、この記念號として編輯し度いと思います。就きましては會員の皆様各々が多年に至り、技術的及び學問的に多くの蓄積を御持ちのことゝ存じますので、この際これ等の蘊蓄を研究報告、綜説、或は抄録又は技術ノートの如き比較的短いものでも結構ですから、400字詰原稿用紙として20枚以下（圖面、表共本紙約4頁位）の量で御執筆の上、9月10日頃迄に編輯當て御送附御願ひ致し度いと思います。尙大變恐れ入りますが題目と、研究報文か綜説かの別とを御一報願ひ度いと思つて居ります。又このことに關して會員相互に起つた色々な出來事、例へば受賞とか、身分變更とか、外遊その他結婚等でも結構ですから御存知の節は何卒本會の方に御一報下さる様くれぐれも御願ひ致し度いと思います。

更に本會報は何れかと言ふと、同窓會で編輯して居る、言はば内々の雜誌であつた關係で、永年の弊害とも言ふべきマンネリズムに陥つて居る感じがする、このことは本會報が必ずしも將來大をなす所以でないと痛感するのであります。又教室では既にこれ等に關し、何回となく議論が戦されたのでありまして、校友諸賢に於かれても恐らく革新的な御意見を持つて居られる方が多く居られると思います。又會報の目的と内容とは勿論のこと、その形式、體裁、發刊回数、廣告問題、其の他經費等に關してもこの際は是非共御言葉を賜り度いと思つて居ります。就きましてはこの件に關して、適當な方法で出来る限り早い時期に輿論調査をさせて戴き度いと思います。是非諸賢の率直な御意見聴かせて下さる様御願ひ致します。

尙學術雜誌と言ふ立前から、報文には今度再び歐文抄録を附けることとしました。御承知かとも思いますが、この問題は教室でも色々意見がありまして、前數號に亘り削除して居つたものでありましたが、本會報掲載の報文が實際に外國雜誌にアブストラクトされた事もあり、又大いに將來アブストラクトして載いて、その價值を天下に問ふためにも、この處置が適當と思つた譯であります。將來文章なども然るべき専門家によつて訂正吟味して、確實のものを出したいと思ひます。最後に一言御詫致し度いと思ひます。今回編輯委員が交代したので、何かと不手際のことが多くあり申譯なく思つて居ります。この第64號は小栗先生名譽教授就任記念特輯であつたにも不拘、以上の様な譯で御覽の通りのものになつた事は洵に遺憾と思つて居ります。この次の第65號は更に勉強して、もつと厚みのある内容豊富なものを發刊し度いと思つて居ります。惡しからず御了承の程願ひます。

昭和32年8月27日 印刷

昭和32年8月30日 發行

發行人	大坪義雄
編集人	石川平七
印刷人	安井俊雄
印刷所	早稻田大學調度課印刷所

東京都新宿區戸塚町1丁目647番地

發行所

早稻田大學理工學部應用化學科内 早稻田應用化學會

電話 (34) 2140~9 4140~9 振替貯金口座 東京 62921

ア ー ト 紙
艶 紙



V P I 紙
洋 紙

日本加工製紙

本 社 東京都千代田区丸ノ内 2-18

工 場 王 子 ・ 京 都

ポ リ ゴ ン

ポリゴンは重合リン酸塩を主体とした強力な金属イオン封鎖性を有する無機界面活性剤です。

其の性質は

- ① カオリン、タルク等の無機粉體の水溶液中への懸濁分散、及び難溶性染料の溶解分散は一般の有機界面活性剤より遙かに優れて居ります。
- ② 鐵、銅、カルシウム等の金属イオンが悪い影響を示す様な場合、例えば工業用水の調整、染色の正常化、過酸化水素還元性物の安定剤、洗滌工業、寫眞工業、皮革工業、食品工業等、總ゆる工業に大いに其の効果を發揮します。

磷化學工業株式會社・鳴川化工株式會社 特約店

營業品目 界面活性剤、工業用藥品、分析用藥品、纖維助劑、觸媒用藥品
防 水 劑、防 炎 劑、ポ リ ゴ ン、アルギン酸エステル

株式會社 千代田化學工業所

東京都千代田区神田北乗物町7
TEL. (25) 3147, 3148, 7071,

興洋化學

国産セラック

漂白セラック

食用染料

合成甘味料シクロン

テトラクロールフタル酸

代理店 高橋商店 Tel. (88) 3654

本社・第一工場 足立區本木町三丁目 2654 Tel. (88) 1245~7

第二工場 足立區下沼田町 521 Tel. (88) 7194~5

取締役社長 高橋重博

営業種目

{ 理化学医療器械・多管式風壓計
度量衡・計量器・各種分析器械
U・Gガラス一式・理化学教育用品

製作・販売

信越科学器械製作所

代表者 田中巖

営業所 東京都足立区千住末広町43番地

電話：足立(88) 2648番

無機藥品

(クロム鹽類・カリ鹽類・燐製品・バリウム鹽類・その他)

肥

料(熔成燐肥・四五%重過燐酸石灰)

農

藥(強力殺虫劑 ニツカリナーT)



日本化學工業株式會社

取締役社長 大塚 寛治

本社 東京都江東區龜戸町九丁目二〇〇番地

電話代表 城東(68)二一二一―九

營業出張所 大阪府東區北濱一丁目六番地 (北濱野村ビル)

電話 北濱(23)五七七五

工場 東京、大阪、郡山、三春、村上

主要營業種目

デレックス硝子及容器
石英硝子及容器
倉田高級耐火物
各種ガス分析器
度量衡計量器

六五〇度高温度計
イタノメーター
Y・M・式石油ガス
湧出速度測定器
理化学医療器械一般

資 昭 商 会
合 社

代表社員 森 川 尚

理化学器械の御用命は
何卒校友の当社に！

東京都中央区室町四ノ三
電話 日本橋(24)二六七一番
振替 東京 四七三二四番

JUNSEI

Guaranteed Reagents

特 級

Acetic Acid Glacial (氷 酢 酸)

Nitric Acid (硝 酸)

Hydrochloric Acid (塩 酸)

Sulfuric Acid (硫 酸)

Ammonia Water (アンモニア水)

Chloroform (クロロホルム)

Pyridine (ピリジン)

Aniline (アニリン)

Methyl Alcohol (メチルアルコール)

純 正 化 学 株 式 会 社

東京都 中央区 日本橋 本町3丁目5番地
電話 日本橋 (24) 5166 代・1760・6108 番
工 場 東京都 中野区 沼袋 308 番地
電 話 中 野 (38) 2629 番
出張所 仙台市 本材木町 53 番地
電 話 4 2 1 4 番

石灰窒素、軍配肥料、カーバイト、醋酸
醋酸ビニール、ホルマリン、セメント、鹽化ビニール
デシアン・デアミド、メラミン、チオ尿素

電氣化學工業株式會社

資本金 20億4000萬圓

社長 野村與曾市

本社 東京 日比谷・三信ビル

電話 東京(59) 6451(代) 6461(代)

工場 新潟縣青海・大牟田・東京本所・澁川

化学機械装置

蒸溜蒸発装置

真空熱風攪拌乾燥装置

合成樹脂用装置

高压工業用諸装置

藥品工業用諸装置

食品工業用諸装置

其他一般化学工業用装置

設計製作建設

御使用条件ヲ御示シ下サイ

株式会社

入江鐵工所

東京都江東区大島町七ノ八二〇

電話 城東 (68) 3155. 3166

“TOHCELLO”

**BRAND
TOKYO SEROFAN CO., LTD.**

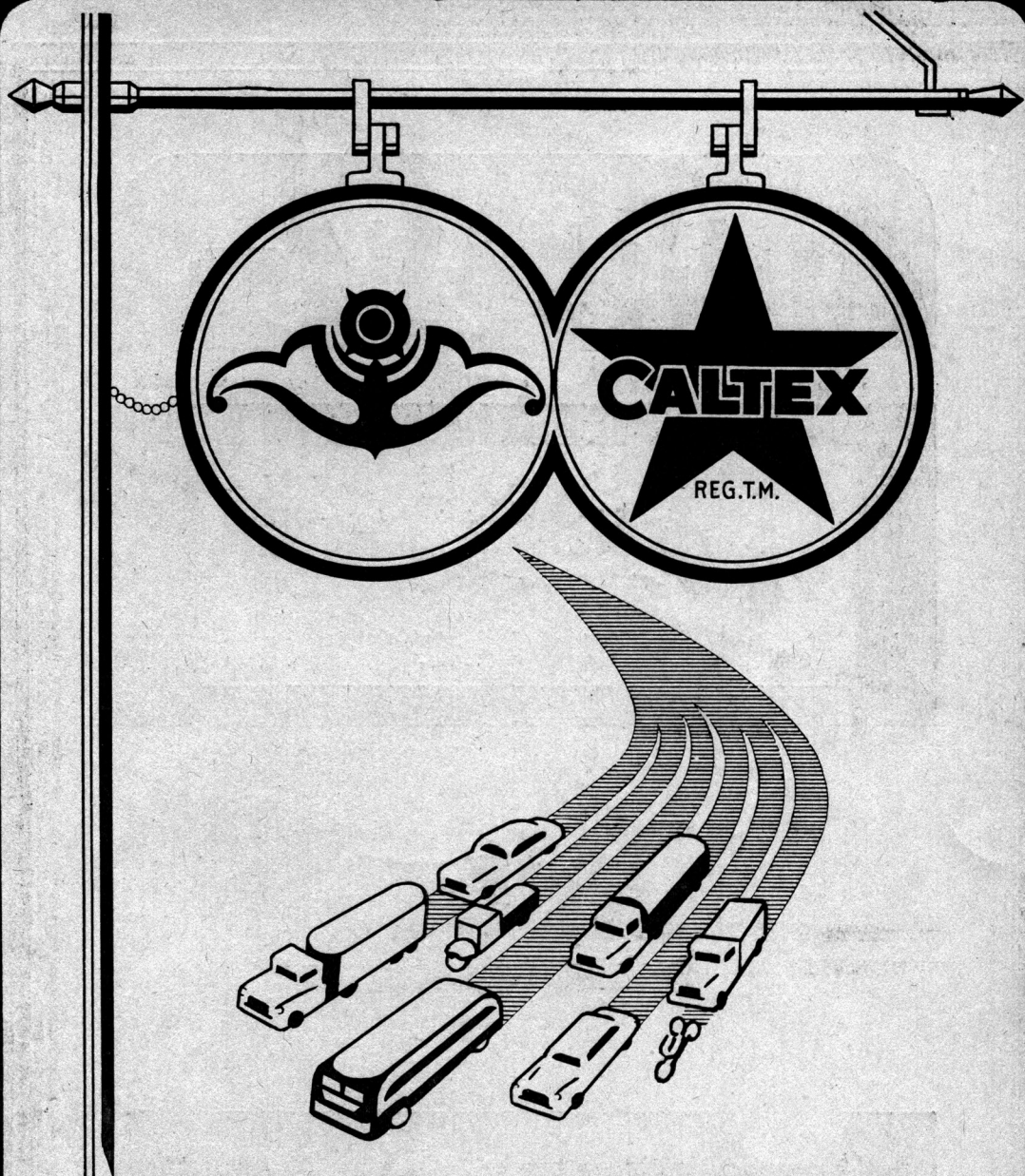


東京セロファン紙株式会社

銀座営業所・東京都中央区銀座 3の3 (巴川ビル)

電話 京橋 (56) 1943.2374.3573.7582

工場・東京・浜松・喜 辰 方



日本石油

東京 ・ 丸の内

富士 ハイパワー ガソリン

古 い 歴 史
卓 越 し た 製 品
優 秀 な 設 備
純 国 産 品

ベアリング用：W. N. グリース・S, S. M. グリース S.
S. Y. グリースリチウムグリース (L. A.
L. M. L. T.) ルミナイトグリース

自動車用：F. M. N. グリース・S. S. V. グリース

炭抗用：炭車グリース・ワイヤーロープ油

耐熱用：シンネックグリース・H. D. グリース



富士印

グリース



昭和石油