

早稻田應用化學會報

第14卷 第3册 昭和12年7月發行 第32號

報 文

- 小栗 捨藏・中岡 敏雄 : 纖維素纖維の吸濕中に於ける溫度の變化…………… 1
石川 平七・珠川 慶二 : 潤滑油の粘度~溫度曲線に對する實驗式の一考察…………… 9
宇野 昌平 : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系の平衡…………… 18
庄司 眞治・山口 恒太 : モビール油に關する研究 (第2報)
酸性白土に依る廢モビール油の再製實驗 (I)…………… 21

講 義

- 小林 久平 : 本邦に於ける人造石油工業…………… 27
小林 久平 : 列強諸國の人造石油政策…………… 37
石川 平七 : 石炭の接觸的高壓水素添加法…………… 41

Abstracts of Original Papers…………… 51

- Sutezo Oguri, Toshio Nakaoka;
Study on Temperature of Cellulose in the Sorption of Water Vapour…………… 51
Heishichi Ishikawa, Keiji Tamagawa; On the Empirical Formula to the Viscosity-
Temperature Relation of the Lubricating Oil…………… 52
Shohei Uno; Ternary System ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ …………… 51
Shinji Shoji, Tsuneta Yamaguchi;
Studies on Mobile Oil (Report. II) Regeneration of Waste Oil by Japanese Acid
Clay (Part I)…………… 53

雜 報

早 稻 田 應 用 化 學 會

東京市・淀橋區・早稻田大學理工學部應用化學科教室內(電話牛込⁽³⁴⁾513—517)

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

本 會 役 員

前 會 長	小林久平
會 長	小栗捨藏
副 會 長	肝付兼英
庶務委員	宇野昌平 中村功 橋爪惟公 御所讓吉
會計委員	石川平七 藤田信俊 佐藤信夫 桂登
編輯委員	秋山桂一 武井宗男 三橋剛 井上勇 安倍通夫
監 事	竹内榮次
理 事	小林久平 小栗捨藏 富井六造 武富昇 山内眞三雄 山口榮一 山本研一 宇野昌平 秋山桂一 石川平七 日野西資長 武井宗男 竹内榮次 山澤松男 原達一 稻田勇太郎 石川三郎 岩間義信 岸文雄 高木外次 坂田誠 佐野龍二郎 程原享 杉浦喬造 福島信之助 七井永壽 高木暢太郎 元木秀一 宮本五郎 竹内光雄 野田秀雄 富樫稔 栗田茂晴 彦根元男 大坪義雄 若山一彦 澤山源太郎 村田卓 青木恂次郎 安生信平 水谷策平 川崎平衛 内海碩夫 棚橋幹一 坂口孝 中村功 三橋剛 藤田信俊 井上勇 橋爪惟公 佐藤信夫 御所讓吉 桂登 安倍通夫

投 稿 規 約

- (1) 報文は本誌に掲載せらるゝ以前に、他の邦文雑誌に發表せられざるものたるを要す。
- (2) 報文は總て一報に付圖及表を含みて本會原稿用紙(15×30)にて20枚以内とす。原稿用紙は御請求次第送附す。
- (3) 本文には平假名を、外語の名詞地名及人名は成る可く片假名を用ひ、必要に依りては括弧内に原語を用ひられたし。猶ほ用語は成る可く工業化學語彙に依られたし。
- (4) 圖面は白紙に丁寧に墨書し、次の各項に留意ありたし。
 - A. 圖面、寫眞等の挿入位置は之を原稿中に指定すること。
 - B. 原稿添附の圖面は刷上後の體裁、大小等を考慮し、縮尺後不鮮明とならざる様注意すること。
 - C. 圖面の大きさは餘り大なるものを避け、出來上りの約 2~3 倍を適當とす。
- (5) 報文にはタイプライター使用の英、獨或は佛語の抄譯 500 語以内の添附を要す。
- (6) 論說、講義、綜說、資料も報文に準ず。但しこの場合は歐文抄譯を要せず。
- (7) 原稿の取捨は編輯委員に一任のこと。編輯委員は原稿中の字句に就て加除、修正を行ふ事あるべし。
- (8) 掲載報文、講義等に對しては別刷30部を贈呈す。30部以上御入用の節は原稿御送附と同時に申込まれたし。(但し追加部數に對しては實費を申受く)
- (9) 文献は、著者名:雑誌名:年:卷:頁の順に記し、卷數の下部には横線を引きて本文中に挿入のこと。
- (10) 數量は成可くメートル法(C. G. S式)を用ひ、記號に關しては下記凡例に依り「・」を附せざること。
km(キロメートル), m(メートル), m²(平方メートル), m³(立方メートル), l(リットル)
cc(立方センチメートル), t(トン), kg(キログラム), g(グラム), %(パーセント), N(規定), pH(水素イオン), mmHg(濃度水銀柱ミリメートル), V(ヴォルト), A(アンペア), cal(カロリー), °C(攝氏度)。

原稿送附先 : 東京市淀橋區早稻田大學理工部應用化學科室内本會編輯宛

早 稻 田 應 用 化 學 會 報

第14卷 第3冊 昭和12年7月 第32號

〔報 文〕

纖維素纖維の吸濕中に於ける溫度の變化

小 栗 捨 藏 ・ 中 岡 敏 雄

(早稻田大學理工學部應用化學科研究室)

緒 言

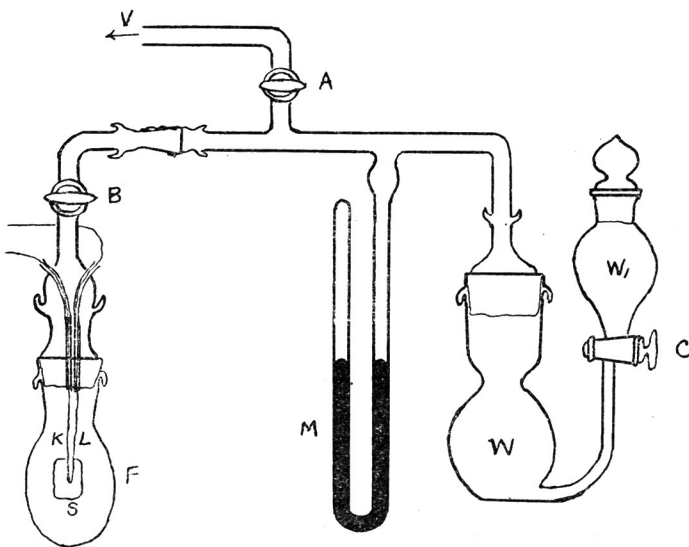
曩に小栗(工業化學雜誌, 昭和 7, 35, 1262)は纖維素纖維が水蒸氣を收着する際の速度を測定し其結果を報告して置いたが纖維素の水蒸氣收着現象は發熱變化であるから時間に依て纖維素試料の溫度が如何に變はるかを観ることも興味ありと考へて本實驗を施行した。兼て測定結果より纖維素の吸濕熱に對し多少の示唆が與へられはしないかと云ふことも亦實驗を施行せんとした理由の 1 であつた。實驗後装置及操作に改善の餘地少くないことを認めたが取り敢えず結果を茲に報告し更に他日を期して此實驗を續行したいと思ふ。

因に纖維素を主體とせる物質の吸濕中の溫度變化に就ては古くは鯨井恒太郎氏及共同研究者(理化學研究所彙報, 大正 12, 2, 105)の實驗があり新しくは A. W. Lykows 氏(Kolloid-Z., 1936,

74, 179)の研究がある。

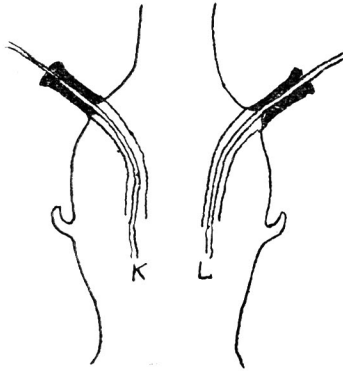
(1) 實驗裝置

實驗裝置としては第 1 圖の構造を有するものを空氣恒溫槽中に安置して使用した。圖中 V は眞空裝置に連結せる管である。眞空裝置は水銀擴散ポンプと補助ポンプとより成り兩者を運轉する時は約 30 分にして裝置内は $2 \times 10^{-5} \sim 10^{-5}$ mm の眞空度となる。F は吸濕中に於ける試料の溫度を測定すべきガラス製容器、M は水銀壓計、W 及 W₁ は一定

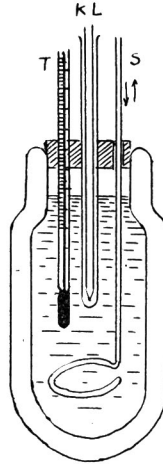


第 1 圖

壓の水蒸氣をFに供給する爲に設けたガラス容器である。而して吸濕せしむべき試料はF内の銅コンスタンタン熱電對の溫接點の周圍に巻き其上を細い白金線で緊縛した。熱電對は比較的低い溫度に於て感度の鋭敏なる銅、コンスタスタンを選んだのであるが其缺點は直接ガラスに熔封出來難き點である。因て已を得ず第2圖の如く（ピセーンを利用して密封した。また試料を緊縛せる溫接點の附近に於て K, L 線間に澆洩の恐れを無くす爲に兩線にピセーンを塗て絶縁した。次に冷接點



第 2 圖



第 3 圖

はデュワー壘中の氷、水系中に挿入して 0°C に保ち起電力は Siemens-Halske 製のミリヴォルトメーターで測定した。

測定値を溫度で示す爲には熱電對の起電力と溫度との關係を知らなければならない。其爲には第3圖の如くデュワー壘中に夫々適當な溫度の水を充たし溫接點をガラス管で保護して其中に挿し込み攪拌しつ溫度計にて水溫を讀むと共にミリヴォルトメーターの示度を記録した。固より冷接點は上記の如く 0°C に保つたことは勿論である。因に溫度計は P.T.R. の保證つき標準溫度計で補正した。其結果は第1表に示してある。

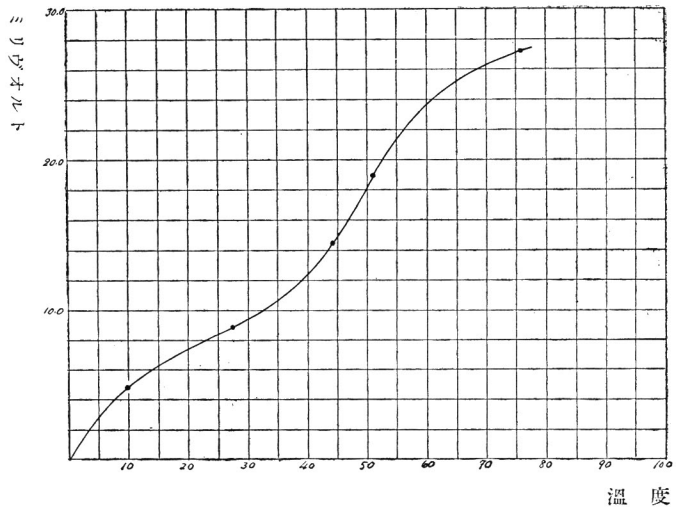
第1表 ミリヴォルトメーターの讀みと溫度との關係

溫度 (°C)	起電力 (mV)	溫度 (°C)	起電力 (mV)
10.0	4.9	50.7	18.9
27.4	8.9	75.7	27.1
44.1	14.4		

第1表を圖に點綴する時は第4圖の曲線が得られる。

(2) 實驗裝作

測定を行はんに第1圖の A, B のコックを開き真空ポンプを働かせて F 及 W 内の空氣を排除し既述の真空度を維持せしめつゝ試料が真空乾燥の状態に達するに充分なる時間を與へ(之に 4—5 時間を要す) 然る後コック A 及 B を閉ぢ豫め W₁ 内に充したる精製蒸溜水或は一定濃度の硫酸



第 4 圖

水溶液をコック C を開けて徐々に W 内に流下せしめて約 1 時間其儘に保つ。然る時は W 及ガラス管内は一定の水蒸気圧となるを以て念の爲水銀壓計 M の水銀水平差をカセットメーター (max Kohl 製) にて読み、コック B を開けて水蒸気を F 内に送り試料に吸濕を開始せしめて 5 秒毎にミリヴォルトメーターを読み之を記録する。

W₁ 内に加へた蒸溜水は硬質ガラスの蒸溜装置で蒸溜水を連続的に 5 回蒸溜せるもので最初の蒸溜には過マンガン酸加里を次の蒸溜には苛性曹達の少量を添加し其後は 3 回其儘で蒸溜せるものである。

次に硫酸は次の 3 種類の濃度にて使用した。

	H ₂ SO ₄ (%)
No. 1	57.65
No. 2	43.75
No. 3	33.10

之等硫酸の一定温度に於ける蒸気圧は Landolt, Börnstein, Roth, Scheele, Physikalisch-Chemische Tabellen, 1923, 5 Aufl. に依て求めた。

(3) 試料

纖維素試料としては青梅綿を米國化學會提案の方法 (*Ind. Eng. Chem.*, 1923, 15, 748) に依て精製せるものを使用した。

(4) 測定結果

以下記す測定結果は同一試料を用ひ繰返へし 8 回の測定を行つたものである。

第 1 表 20.5°C に於ける測定結果

實驗番號	試料 1.00g			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
水蒸気壓(mm)	18.09	12.72	8.78	3.86
時間(秒)	測定温度 (°C)			
0	19.5	21.5	19.5	21.5
5	31.7	29.0	24.5	23.9
10	37.5	35.4	30.0	25.5
15	40.6	38.0	33.6	26.5
20	41.9	39.3	35.7	27.1
25	43.0	40.3	37.5	27.4
30	43.3	41.0	38.3	28.1
35	43.5	41.5	38.6	28.5
40	43.7	41.7	38.8	29.0
45	43.8	41.9	39.1	29.5
50	"	42.2	39.3	30.0

55	"	"	39.6	"
60	44.1	"	"	"
65	"	"	"	"
70	"	"	"	"
75	44.3	"	"	"
80	"	"	"	30.5
85	44.1	"	"	"
90	"	"	"	"
95	43.8	"	"	"
100	"	41.9	"	"
105	"	"	39.3	30.0
110	43.7	"	"	"
115	"	"	"	"
120	43.5	41.7	"	"
125	"	"	"	"
130	43.3	"	39.1	29.5
135	43.1	41.5	"	—
140	"	"	"	29.5
145	"	"	38.8	—
150	43.0	41.2	"	29.5
155	42.8	"	"	—
160	"	41.0	38.6	29.5
165	42.6	"	"	"
170	"	40.8	"	"
175	42.3	"	38.3	—
180	"	"	"	29.0
190	"	40.6	"	—
200	42.2	40.3	38.0	—
210	41.9	"	37.8	29.0
220	"	40.1	37.5	—
230	41.5	39.9	"	—
240	41.2	39.6	37.2	28.5
250	41.0	39.3	36.9	—
260	40.8	39.1	36.6	—
270	40.5	38.8	"	28.1
280	40.3	"	36.3	—
290	40.1	"	36.0	—

300	39.8	38.6	36.0	28.1
330	39.6	38.0	35.4	27.4
360	39.1	37.5	35.0	"
390	38.6	36.9	—	"
420	38.4	36.6	34.0	"
480	37.2	36.0	32.5	27.1
540	36.0	35.0	32.0	26.5
600	34.6	34.0	31.2	"
1200	—	27.4	22.6	—

第 2 表 24.70°C に於ける測定結果

實驗番號	試料 第1表に同じ			
	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
水蒸氣壓 (mm)	23.34	15.28	11.30	5.40
時間(秒)	測定溫度 (°C)			
0	28.1	28.1	28.1	28.1
5	36.0	34.0	32.5	30.8
10	40.8	38.8	36.9	32.0
15	43.3	41.0	39.3	33.2
20	44.3	42.8	40.8	34.0
25	45.1	43.3	41.7	34.6
30	45.3	43.8	42.3	35.0
35	45.7	44.3	42.8	35.4
40	45.0	44.5	43.1	35.7
45	46.2	44.8	43.3	36.0
50	"	44.9	43.5	"
55	46.3	45.1	43.7	36.3
60	"	"	"	"
65	46.5	"	"	"
70	"	"	"	"
75	"	"	"	"
80	"	"	"	36.6
85	46.3	"	43.5	"
90	"	44.9	"	"
95	"	"	"	"
100	"	"	"	"
105	46.2	"	"	"

110	46.0	44.8	43.5	36.6
115	"	44.6	"	"
120	45.8	"	43.3	"
125	"	44.4	"	36.3
130	"	"	"	"
135	45.7	44.3	43.1	"
140	"	"	"	"
145	45.5	"	43.0	36.0
150	"	"	"	"
155	45.3	44.1	42.8	"
160	"	"	"	"
165	45.2	43.8	42.6	"
170	"	"	"	"
175	45.1	43.7	"	"
180	"	"	"	"
190	44.9	43.5	"	35.7
200	44.7	43.3	42.3	"
210	"	"	42.2	35.4
220	44.6	43.1	41.9	"
230	44.4	43.0	41.7	"
240	44.3	42.8	41.5	"
250	43.8	42.6	"	"
260	43.7	"	41.2	35.0
270	"	42.3	"	"
280	43.5	42.2	41.0	"
290	43.3	41.9	40.8	34.6
300	"	41.7	40.6	"
330	43.0	41.2	40.3	34.3
360	42.6	41.0	40.1	"
390	42.2	40.6	39.6	34.0
420	41.7	40.1	39.1	33.6
480	40.8	39.6	38.3	33.2
540	40.3	38.6	37.8	32.8
600	39.3	38.0	37.2	32.5
1200	35.3	33.2	32.5	31.2
1800	34.8	31.2	30.3	30.3

第1表及第2表に於ける實驗番號 No, 1 及 No, 5 の測定は精製蒸溜水をW内に供給して其飽和

蒸氣壓の下に吸濕を行はしめたものであり No. 2, No. 3, No. 4, No. 6, No. 7 及 No. 8 の測定は既記濃度の硫酸を用ひ同様に實驗せるものである。

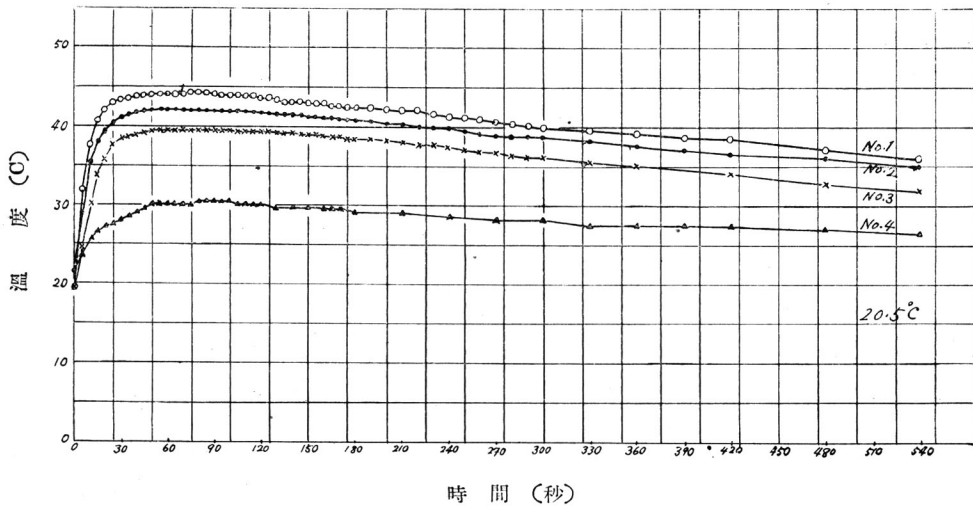
次に比較對照の爲に同じく概準綿纖維素を 25°C にて眞空吸濕を行はしめ時間と共に試料の重量の増加を測定せる結果を第 3 表に掲げる。

第 3 表 25.00°C に於ける試料の吸濕速度の測定結果

試料			0.100813g		
時間(分)	收着水量 (g)	%	時間(分)	收着水量 (g)	%
0	0.000	0	6	0.009531	8.84
0.5	0.002341	2.17	7	0.010199	9.44
1.0	0.003846	3.56	8	0.010701	9.91
1.5	0.004515	4.18	9	0.011035	10.22
2.0	0.005518	5.11	10	0.011203	10.37
2.5	0.006354	5.88	20	0.013711	12.69
3.0	0.006855	6.35	25	0.014881	13.78
3.5	0.007357	6.81	30	0.015048	13.93
4.0	0.007859	7.28	40	0.016051	14.86
4.5	0.008193	7.59	45	0.016553	15.32
5.0	0.008527	7.90	50	0.016720	15.48
5.5	0.009029	8.36	60	0.017055	15.80

第 1 表を圖上に點綴する時は第 5 圖を第 2 表及第 3 表を點綴する時は第 6 圖が得られる。

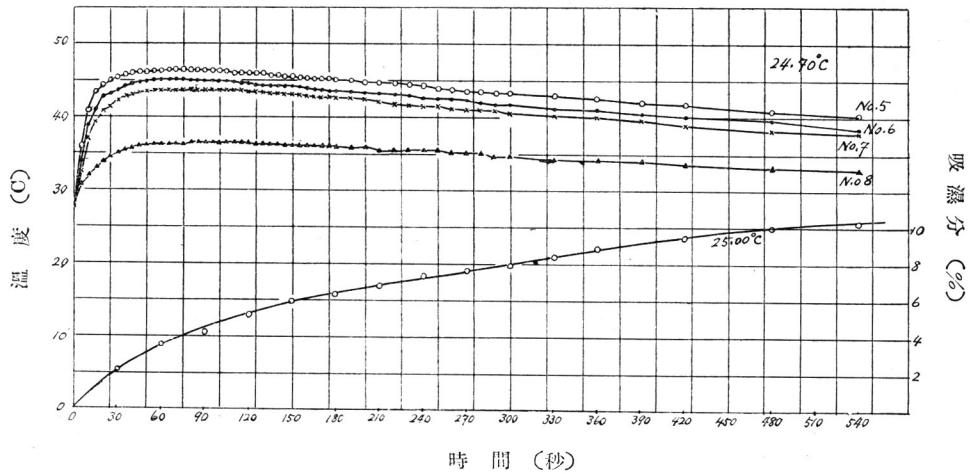
第 5 圖



總 括

第 5 圖及第 6 圖に明かなるが如く試料の溫度は吸濕の初期に急劇に上昇して最高に達し次で漸次下降し最後には實驗溫度に到達するものである。而して同じ溫度の實驗に於ては水蒸氣壓の大なる

第 6 圖



程試料の温度は高くなり水蒸気圧の小なる程温度は低い。蓋し水蒸気圧の大なる程吸濕量が大なるからであらう。乍併試料の温度變化量換言すれば試料の初温度と試料の最高温度との差は實驗温度が重大なる影響を齎すものである。之を明かならしめんが爲に第4表を掲げる。

第 4 表 吸濕中に於ける試料の温度變化

實驗温度(C)	20.5°				24.70°			
實驗番號	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
水蒸気壓(mm)	18.09	12.72	8.78	3.86	23.34	15.28	11.30	5.40
試料の初温度(C)	19.5	21.5	19.5	21.5	22.1	28.1	28.1	28.1
試料の最高温度(C)	44.3	42.2	39.6	30.5	45.5	45.1	43.7	36.6
温度變化(差)	24.8	20.7	20.1	9.0	18.4	17.0	15.6	8.5

既記の如く此等8回の實驗中 No. 1 及 No. 5 は何れも純水の呈する飽和蒸気壓の下にて實驗せるものであり、No. 2 及 No. 6 は何れも 33.10% の硫酸溶液 No. 3 及 No. 7 は何れも 43.75% の硫酸溶液、No. 4 及 No. 8 は何れも 57.65% の硫酸溶液の呈する水蒸気壓下にて實驗せるものであつて相應せる2組の實驗結果を比較するに何れの場合に於ても實驗温度の低い方が蒸気圧は小なるに拘らず吸濕中の温度變化の大なることが分る。

試料は吸濕し始めてから 60—90 秒にして最高温度に達するものであるが未だ其時の吸濕量は第6圖の吸濕速度曲線並に第3表に徴するに 60 分後の吸濕量の旁にも及ばぬのである。因て 90 秒後に全吸濕量の%以上も吸濕せらるゝに拘らず試料の温度は却て下降するのである。是れ恐らくは時間の経過と共に吸濕速度が減じ單位時間の吸濕量は小となり熱の發生よりも熱を失ふ方が大きいと云ふ外に主なる理由は示差吸濕熱 (Differential heat of sorption) は最初が大であつて吸濕の進行と共に小さくなるからであらう。

本實驗は眞空中に於ける實驗であるから空氣中に於て吸濕せしめるならば試料の温度降下は更に一層急であると考へられる。

潤滑油の粘度—温度曲線に對する實驗式の一考察

石川 平七・珠川 慶二

(早稲田大學理工學部應用化學科研究室)

市販さるゝ潤滑油は其大部分が高沸點石油系の油であつて一部脂肪油又は之を加熱加工した重合油を少量鹼油に添加して其品質を改良したものである。潤滑性に其粘性及油滑性(オイリネス)が本質的に極めて重要である事は周知の事實であつて特に大きな力と高速度下に動力を傳達する軸承又はシリンダー壁等に於ては是等の性能が極めて意味のあるものとなつて來るのである。而して斯の如き條件下に於ては潤滑油は高粘度及高い油滑性を要し、且油の内部摩擦抵抗並に一部の不完全摩擦による温度上昇に原因する油の粘度低下を出來得る限り小にする事、即ち油の温度係數小なる事を要するのである、従つて其品質は所謂粘度指數によつて決定せられるのであつて粘度—温度曲線を數式に表す事は、是等の温度係數を廣範圍に亘り正確に比較するに必要となつて來る。又現在試験室的に容易に測定し得る温度範圍は常溫より 100 °C 以内であつて更に高温の測定には稍困難が伴つて結果が極めて不正確に陥り易いのである。一方是等諸性能を要すべき潤滑油の運轉時に於ける温度は一般に高温であつて此場合の粘度をも低溫に於ける測定結果より計算的に求め得れば甚だ便利である。是等の意味に於て此實驗式を正確に計算する事が亦必要となつて來るのである。従來提出された實驗式は粘度に對する基礎概念不鮮明であつたため局部的に一致しても多少廣範圍の計算には適用困難なる様に考へられる、著者等は出來るだけ粘度の基礎概念を重んじ是より誘導さるゝ實驗式について測定結果を検討した。

1, 實驗式計算の基礎

ガス體に於ては分子運動の立場から理論的に粘度を $\eta = \frac{1}{3} dcl$ とし誘導して居る、 η = 粘度、 d = 密度、 c = 平均分子運動速度、 l = 分子平均自由經路で更に $l = 3/4\pi d\delta^2$ であるから $\eta = \frac{1}{4} \cdot \frac{c}{\pi\delta^2}$ (δ = 分子半徑) 通常の壓下に於ては δ は大體一定であるからガス體の粘度は平均分子運動速度のみの函數である、即ち温度上昇と共に粘度も亦上昇する。之と反對に液體に於ては是等分子運動による粘度の影響は各分子が極めて接近して居るため衝突の機會は増大するが分子運動は相互に打消されて極めて小となつて來るのである。反對に分子間の引力及衝突數は増加し又一部分子内の變態も起るのである。是等の原因によつて液體の粘性即ち内部摩擦抵抗を増大すると考ひられる。然し現在是等の諸原因を定量的に表す式がない、此報告に於ては是等の諸原因を出來るだけ數式にて表し是より粘度計算の基礎式を定めたのである。

今液體粘度の諸原因の内分子間引力に對しては既に *Van der Waal* 氏によれば實在氣體に於ては a/V^2 で表される、然れども此處に取扱ふ潤滑油は分子量極めて大であつて種々な分子量を有する一族の有機化合物であるから分子會合其他の原因と合せて一般に a/V^n で表す、此處に V は分子容の平均値である、又 M/V は密度 D であるから此引力を $A \cdot (D)^n$ で表す事が出來る。次に

衝突數であるが之は前述のガス體に於ける平均分子速度 C に比例する、更にグラハムの法則を入れて見ると $\bar{C} = \{3p/D\}^{1/2}$ であるが此場合も同様 $m_1 = \{3p/D\}^{m_1} = \{3p/D\}^m$ で表されるとする、而して分子内の變態は分子自身の振動に原因するから即ち溫度の函數であつて一般に $e^{-\frac{E}{T}}$ ($E =$ 恒數) に比例するのである。此因子は極めて複雑であつて溫度範圍が比較的狹小なる場合は恒數と見て之を B と表すと、是等を組立てた一般粘度式は次の如くなる。

$$\eta = A E^n \left(\frac{3p}{D} \right)^m B = AB (3p)^m D^{n-m}$$

此處に A, B, m, n は潤滑油に特別の恒數で p は壓力であるが從來液體の粘度は其れに加はる壓には無關係であるとされて居つたのであるが最近極めて高壓に於ては粘度は増大する事が認められた、此事情を考察すると m の値は極めて小さく 0 に近似であると見做される、勿論沸點附近に於ては相當大となつて來ると考へられる。此意味に於て p の項を 1 とすると η は D 即ち密度だけの函數となる。即ち

$$\eta = C_0 D^{n_1}$$

又此處に D は密度であるから $M/V = M/\{V_0(1+\alpha t)\}$ である故

$$\eta = \frac{C_0 M^{n_1}}{V_0^{n_1} \alpha^{n_1}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha} + t \right)^{n_1}}$$

此處に V_0 は 0°C に於ける分子容、 α は體膨脹係數、 t は溫度 $^\circ\text{C}$ である。更に簡単に書くと $\eta = \frac{a'}{(t+c)^b}$ となる。此處に $a' b c$ は恒數である、即ち Slotte 氏の式と一致するのである。

次に此 η は絶対粘度であるが此實驗に於て使用した粘度計はレツドウッド粘度計であつて文献を徴するとレ氏粘度秒數 τ と絶対粘度 η 又は運動粘度 η/ρ との關係式は $\eta/\rho = 0.02260\tau - 1.715/\tau$ であつて此式と上記の理論式とより η を消去すると

$$\tau = \frac{a'}{5.2 \times 10^{-3} \rho (t+c)^b} \left[1 + \left\{ 1 + \frac{1.78 \rho^2}{10^2 a'^2} (t+c)^{2b} \right\}^{1/2} \right]$$

此實驗式に於ける η は此實驗の範圍では最小 0.2 ポイズ程度であるから近似的に

$$\begin{aligned} \tau &\approx \frac{a'}{5.2 \times 10^{-3} \rho (t+c)^b} \times \left[2 + \frac{1}{2} \frac{1.78 \rho^2 (t+c)^{2b}}{10^2 a'^2} \right] \\ &= 384.6 \times \frac{a'}{\rho (t+c)^b} + \frac{1.71}{\rho (t+c)^b} \end{aligned}$$

而して此式に於て第2項の $a'/\rho(t+c)^b > 0.2$ なる故此項を消略して考ふるとレ氏粘度秒數 τ は

$$\tau = \frac{a}{(t+c)^b}$$

即ち此式を基礎として計算したのである、但し絶対粘度 0.2 ポイズ以下の處では多少誤差が現れて來る事を確信する。適當の修正を要す。此結果によると液體の粘度は溫度上昇と共に双曲線的に低下するのである。

2. 實驗式計算の數學處理

上記一般式に於て今 τ の非常に大なる所を考察して見ると $t = -C$ となり、潤滑油は或意味の

凝固體を形成する、而して $t=-C$ に於ては τ は ∞ となり、 $-C$ の温度に於ては潤滑油は正にレ氏粘度計を流れ落ちんとする温度であつて是を假りに流動點とする、即ち流動點は或意味の凝固點とも考へられる。又此 $-C$ はレ氏粘度計の内接面積と油の内部抵抗を計算して測定が可能である従つて残りの恒數 a b を測定の座標數から最小 2 乘法により容易に求められる理である。即ち便宜上上記一般式の兩邊の對數を採つて見ると

$$\text{誤差} = F(a, b) = \log \tau - \log a + b \log (t+c)$$

最小 2 乘法の條件は $\Sigma\{F(a, b)\}^2$ が最小なる事であるから

$$\frac{\partial \Sigma\{F(a, b)\}^2}{\partial a} = 0 \quad \frac{\partial \Sigma\{F(a, b)\}^2}{\partial b} = 0$$

即ち

$$\frac{\partial \Sigma\{F(a, b)\}^2}{\partial a} = N(\log a) - b \Sigma \log(t+c) - \Sigma \log \tau = 0$$

$$\frac{\partial \Sigma\{F(a, b)\}^2}{\partial b} = (\log a) \Sigma \log(t+c) - b \Sigma \{\log(t+c)\}^2 - \Sigma \{\log \tau \log(t+c)\} = 0$$

是れより $\log a$ 及 b について解くと

$$\log a = \frac{\Sigma \log(t+c) \Sigma \{\log \tau \log(t+c)\} - \Sigma \log \tau \Sigma \{\log(t+c)\}^2}{\{\Sigma \log(t+c)\}^2 - N \Sigma \{\log(t+c)\}^2}$$

$$b = \frac{N \Sigma \{\log \tau \log(t+c)\} - \Sigma \log \tau \Sigma \log(t+c)}{\{\Sigma \log(t+c)\}^2 - N \Sigma \{\log(t+c)\}^2}$$

此處に N は測定座標數である。

3. 流動點の測定

前節に於て記した様に $-C$ は流動點と稱しレ氏粘度計内を正に油が落下せんとする時の温度である、此測定に於ては適當の密度と表面積とを有する鋼球を使用して此鋼球が急激に落下し初める温度を以て $-C$ の近似値としたのである、此處に問題となるのは鋼球の表面積又は半径であるが是は次の如き計算によつて此限界條件に添ふ様にした。即ち $t=-C$ の時 $\tau=\infty$ なる限界條件を理論的に考いて見るとレ氏粘度計中の油の全重量による力 Mg ダインと其内壁に附着する油の内部抵抗とが正に平衡状態にある時である、内壁に接する油の總面積を S とすれば比場合の油の内部抵抗は Mg/S ダイン/cm² となる、今レ氏粘度計について其内接面積を計算すると第 1 圖より

$$S = \pi DH + \pi dh + \frac{\pi}{2} (D+d) C \text{ [cm}^2\text{]}$$

又 V を體積、 ρ_0 油密度、 g を重力の加速度とすると $M \cdot g = V \rho_0 g$

従つて此限界に於ける内部摩擦

$$\tau_r = \frac{V \rho_0 g}{\pi DH + \pi dh + \frac{\pi}{2} (D+d) C}$$

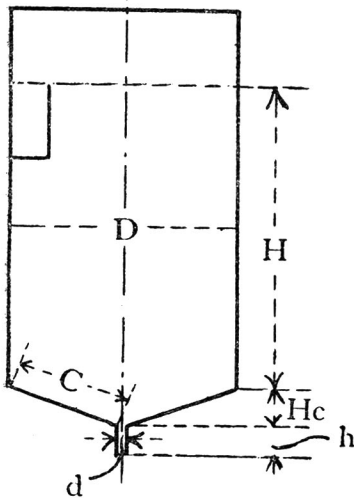
而して鋼球試験に於ては油が此 τ_r なる内部抵抗に達した時に球が動き初むる様の鋼球の密度と半径を撰べばよいのである、是等を夫々 ρ_r 及 r とすると、

$$\tau_r = \frac{V\rho_o g}{\pi DH + \pi dh + \frac{\pi}{2}(D+d)C} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_i g}{4\pi r^2}$$

$$\therefore r = \frac{3V\rho_o g}{\pi\rho_i g\{DH + dH + (D+d)C/2\}}$$

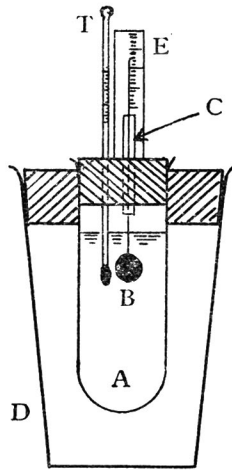
前記第1圖の數値及球の度密 7.66 を入れて計算して見ると $r=0.43\text{ cm}$ となり、由て此實驗に於ては直径 0.86 cm 鋼球を使用したのである。而して此限界條件に於ける油の内部抵抗は 1084 dyn/cm^2 である。

第1圖 レッドウッド粘度計
内容寸法



D=4.68cm. H=7.45cm.
C=2.47cm. d=0.158cm.
h=1.02cm. Hc=0.85cm.

第2圖 流動點試驗器



T, 寒 暖 計
B, 鋼 球
D, 外 部 容 器
A, 供 試 品 容 器
C, 細 孔 硝 子 管
E, 耗 目 盛

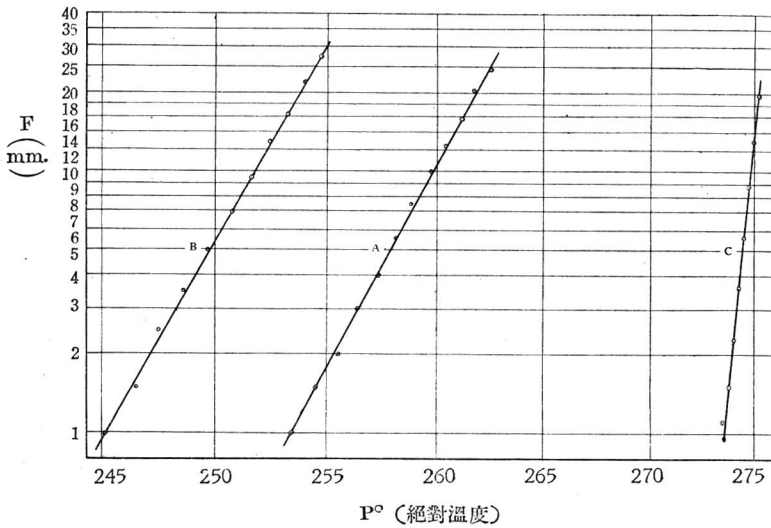
以上の事を假定して第2圖の如き2重硝子管を使用して先づ内側の内容物を完全に氷結せしめ然る後之を取出して外管に取付け徐々に温度を上昇せしめる落初め附近より1分毎に温度と落下目盛とを記録した此結果を曲線に表して見ると第3圖の如く最初は極めて徐々に或温度に至つて急に加速されるのである。此結果を考察すると最初の落下は球自身の落下にあらずして油の外壁近くが先づ球の周囲よりも若干高温に達し球を包みながら落下する、次に球に極めて近く融解が起つた場合には急速に落體の法測で落下する、従つて此

實驗に於ては此後者の點即ち曲率半径の最小なる座標に於ける温度を以て流動點としたのである。今市販モビル油2種 A・B及重合鯨油C3種につき實驗した結果は次表の如くである。温度上昇速度は $1^\circ\text{C}/1'$ である。

A		B		C	
T (絶対温度)	F (落下距離) mm	T (")	F (") mm	T (")	F (") mm
253.5	1.0	245.2	1.0	273.1	0.7
254.5	1.5	246.5	1.5	273.4	1.1
255.5	2.0	247.5	2.5	273.7	1.5
256.4	3.0	248.6	3.5	274.0	2.3
257.3	4.0	249.7	5.0	274.2	3.6
258.1	5.5	250.7	7.0	274.4	5.6

258.8	7.5	251.6	9.5	274.7	8.9
259.7	10.0	252.4	13.0	274.9	13.3
260.4	12.5	253.2	16.5	275.2	19.7
261.1	16.0	254.0	22.0		
261.7	20.5	253.7	27.5		
262.5	25.5				

第3圖 落球曲線



此結果を對數上に組立つて見ると第3圖の如くで何れも直線を示す、従つて此曲線の實驗式は何れも $\log F = \log a_0 + b_0 \log T$, (a_0, b_0 が恒數) 此圖より a_0, b_0 を夫々求めて見ると次の實驗式が得られる。

A; $F = 1.08 \times 10^{-226} T^{94}$
 T⁹⁴, B; $F = 5.37 \times 10$

$-211 T^{88}$, C; $F = 2.82 \times 10^{-1097} T^{450}$ 而して此實驗式より曲率半徑最小なるべき T を求めれば流動點が得られる。

一般に曲率半徑 $r_c = (1 + F'^2)^{3/2} / F''$, $F' = \frac{dF}{dT}$, $F'' = \frac{d^2F}{dT^2}$ 而して r_c の最小なる條件は $\frac{dr_c}{dT} = 0$ であるから

$$\frac{dr_c}{dT} = \frac{(1 + F'^2)^{3/2} \{3F''^2 F' - F''' (1 + F'^2)\}}{F''^2} = 0$$

又 $(1 + F'^2)^{3/2}$ は常に正なるべきである、 $\therefore 3F''^2 F' - F''' (1 + F'^2) = 0$ である。

是等を計算すると

A; $F' = 1.08 \times 94 \times 10^{-226} T^{93}$

$F'' = 1.08 \times 94 \times 93 \times 10^{-226} T^{92}$

$F''' = 1.08 \times 94 \times 93 \times 92 \times 10^{-226} T^{91}$

$\therefore T = 257^\circ$, 又は $t_A = -16^\circ C = -C_A$

同様、B; $T = 247^\circ$, 又は $t_B = -26^\circ C = -C_B$

同様、C; $T = 273^\circ$, 又は $t_C = \pm 0^\circ C = -C_C$

斯くの如く比較的合理的に $-C$ の値を計算する事が出来る。此の $-C$ を代入すると粘度式は最

早單なる高次双曲綫の形となるから前節の一般計算式より恒數 a, b を求むる事が出来る。

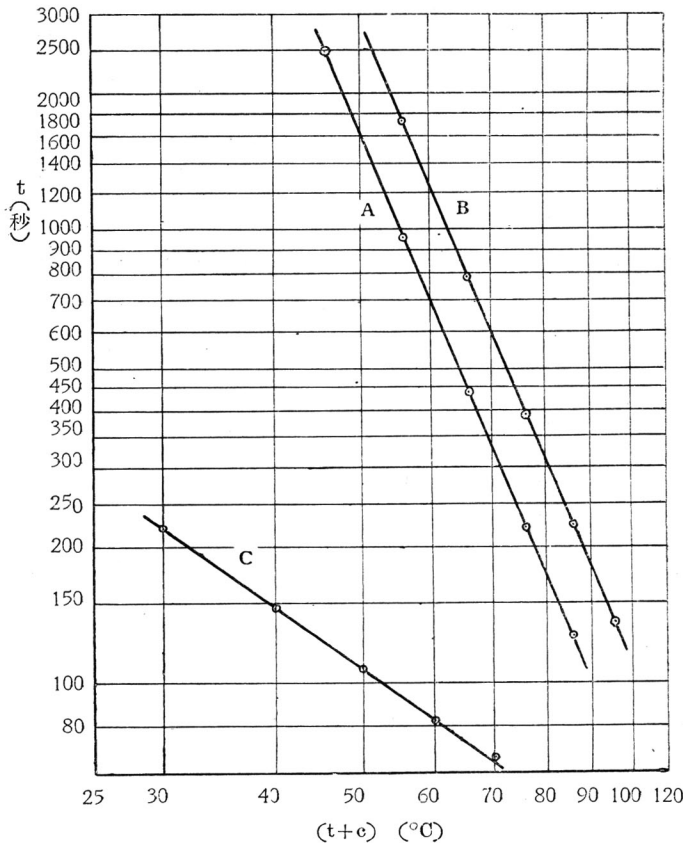
4. 粘度實驗式

此處に使用した粘度計は潤滑油に於て屢々使用されたレツドウッド粘度計である。

先づ前記 A, B, C, 3 種に就き粘度測定結果は次表の如くである、數回測定の平均値で實驗は 30 ~ 70°C 間を測定したのである。

A		B		C	
溫度 °C	粘度 秒	溫度 °C	粘度 秒	溫度 °C	粘度 秒
30	2507	30	1733	30	220
40	968	40	790	40	145
50	436	50	391	50	107
60	221	60	220	60	82
70	128	70	135	70	68

第 4 圖 粘度曲線



此測定結果を對數方眼紙に組立つて見ると第 4 圖の如く何れも良く直線に一致するのである尙前節の計算によつて恒數 a, b を計算し實驗式を整理して見ると次の如くである。

$$A; \tau = \frac{2.17 \times 10^{11}}{(t+16)^{4.7762}},$$

$$B; \tau = \frac{3.27 \times 10^{11}}{(t+26)^{4.7374}},$$

$$C; \tau = \frac{2.47 \times 10^4}{t^{1.3912}}$$

而して是等の實驗式は粘度高き所では極めて良く一致する併し粘度が次第に減少して 0.2 ポイズ以下となると前節に述べた様に省略項が影響して來て最大 2 % 位の誤差を生ずる、併し此誤差は全く實驗誤差の範圍にある

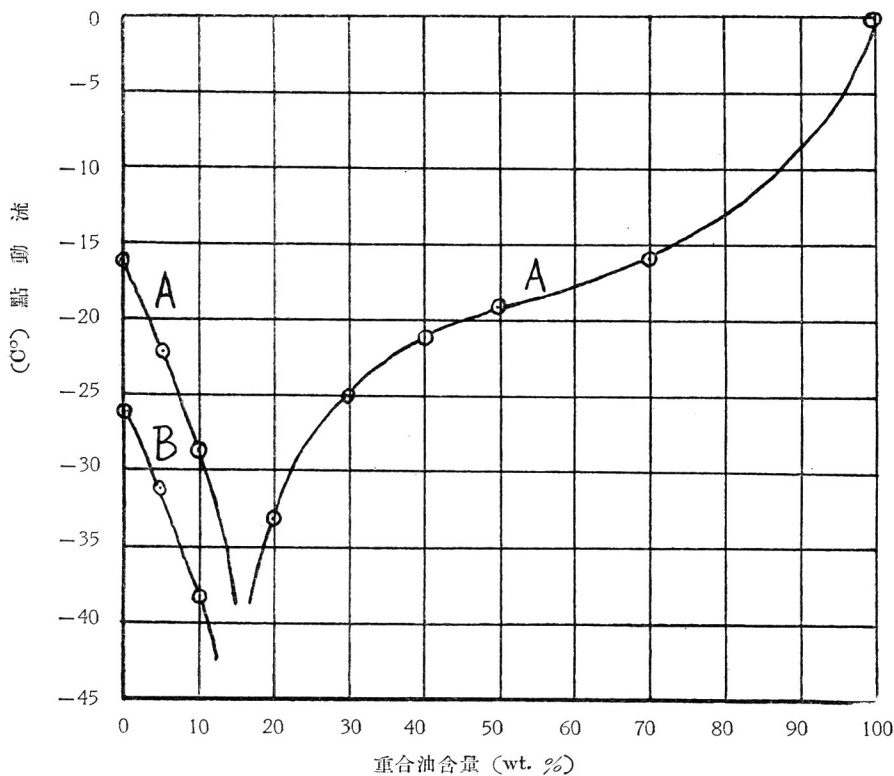
5. 市販モビル油に重合魚油添加の影響

只今迄の實驗に於て著者等の提出した一般式は亦良く實測値と一致する事を看たのであるが、更

に石油系と脂肪系との混合物の實驗式をも同様に取扱つて計算した、即ち A, B, 品に C 品を添加した場合所謂混合潤滑油に於ける實驗式中の a, b, c の各恒数が如何に變化するかを檢討した結果を述べ様と思ふのである。従來石油系の潤滑油に分子量の高い脂肪油を混合すると著しく其オイリネスを改善する事が可能であるとされて居た、實驗の目的も同様の方針を以て先づ流動點及粘度に及ぼす影響を檢したのである。

最初に原料潤滑油に A を取り之に前記重合魚油 (275°C に加熱重合したるもの) の各量を添加充分混合したものを使用したものである。前記同様落球—溫度曲線の實驗式を實測値より計算したる所良く一致するを認めた。次に是等の實驗式より前同様の方法によつて流動點 (-C) を求めた結果は次表の如くである。

A 及 B モビル油に重合魚油 C 添加の場合



第5圖 流動點 (-C) の變化

重合魚油含量 %	實 驗 式	流 動 點 (-C)
0	$F = 1.08 \times 10^{-226} T^{94}$	-16
5	$F = 1.47 \times 10^{-199} T^{83}$	-22
10	$F = 2.32 \times 10^{-215} T^{90}$	-29
20	$F = 9.55 \times 10^{-191} T^{80}$	-33
30	$F = 5.45 \times 10^{-463} T^{193}$	-25

40	$F=1.75 \times 10^{-680} T^{283}$	-21
50	$F=1.82 \times 10^{-433} T^{180}$	-19
70	$F=3.07 \times 10^{-803} T^{333}$	-16
100	$F=2.82 \times 10^{-1097} T^{450}$	0

此結果を圖示すると第5圖の如くである。即ち 15% 前後の重合油含量に於て流動點は最低を示し一見共融現象の如く見られる、此點に於ける含量は原料潤滑油と重合油の性質によつて異なる事は當然である。兎角重合油を添加すると著しく流動點を低下する事が推定せられる。尙 B に添加した時も同一の傾向を示し、5% 含量により -31°C 、10% の含有によつて -38°C にも低下する事が出来従つて是に相當して所謂凝固點も低下するものと推定されるのである。

次に是等 (-C) の値を知つたので粘度の實驗式を計算したのである。粘度の實測値は前回と同様數回の平均値を採つたのである。

重合油含量 %	溫度 $^{\circ}\text{C}$	レ氏粘度, 秒	重合油含量 %	溫度 $^{\circ}\text{C}$	レ氏粘度, 秒
5	30	1853	20	30	897
	40	826		40	431
	50	368		50	242
	60	196		60	144
	70	119		70	95
10	30	1375	50	30	363
	40	623		40	222
	50	307		50	141
	60	174		60	99
	70	108		70	75

尙前同様粘度實驗式を計算した結果は次の如くである。

$$\begin{aligned}
 5\% \text{ 重合油含有;} & \quad \tau = \frac{4.34 \times 10^{11}}{(t+22)^{4.8760}} \\
 10\% \quad \text{〃} \quad ; & \quad \tau = \frac{8.00 \times 10^{11}}{(t+29)^{4.9530}} \\
 20\% \quad \text{〃} \quad ; & \quad \tau = \frac{1.45 \times 10^{11}}{(t+33)^{4.5700}} \\
 50\% \quad \text{〃} \quad ; & \quad \tau = \frac{1.20 \times 10^7}{(t+19)^{2.6748}}
 \end{aligned}$$

而して是等混合の場合に於ても是等の實驗式は最高 3% 以下の實驗誤差範圍に於て良く實測値と一致するのである。又是等混合の場合に於ては實驗式の恒數 a, b, c の變化であるが a は前記 c と反對に 10% 以上迄は徐々に上昇し 10~20% の間に於て最高値を示す、次に 20% 以上に至つて

急激に再び低下し、50% に於ては重合油のそれに次第に接近する様である。又 b は同様 10% に至つて最高、更に多く重合油を含有すると次第に低下するのである、 c の値は之等 a, b の傾向とは全く正反對に變化する事は第5圖によつて明らかである。而して是等恒數の變化する事は潤滑油分子の凝集性に深き意味を有するものと推定される。更に粘度指數の問題であるが 10% を添加せる場合 100 以上となる。此事柄に對しては尙實驗を行つて他日検討し様と思ふのである。

總 括

(1) 潤滑油粘度—溫度曲線は其油滑性と共に本質的に極めて重要な立脚點より粘度—溫度曲線の實驗式の必要なるを説き、粘度の本質より誘導さるべき粘度—溫度曲線の理論式を組立てた。

(2) 此理論式を粘度の實測値より計算するため必要なる流動點（或意味の凝固點）の測定方法を考察し、此流動點と粘度實測値より上記理論式中の各恒數を計算した。

(3) 市販モビル油及重合魚油に對し上記の實驗式を検討せるに上記測定の範圍内では極めて良く一致する事を認めた。

(4) 此モビル油に重合魚油を添加した場合も同様實驗誤差の範圍内に於て良く一致するを認め、更に各恒數の變化する状態は潤滑油分子の凝集性と一脈の關係あるを推定した。

本實驗に當り厚き御指導を賜りたる小林、山本兩先生に感謝の意を表す。又重合魚油を御送附下された東亞オイル工業所に謝す。

(NH₄)₂SO₄-Al₂(SO₄)₃-H₂O 系の平衡

宇 野 昌 平

(早稲田大學理工學部應用化學科研究室)

1. 緒 言

硫酸アルミニウム溶液に硫酸アモニウムを加へるとアモニウム明礬を生成し更に硫酸アモニウムを加へた時アモニウム明礬の溶解度が極めて小さくなる事はよく知られてゐるが、この詳細な數値の發表されたものがない。著者は嘗てアルミナに關する研究を行つてゐる際この數値を必要とし 0°C に於ける (NH₄)₂SO₄-Al₂(SO₄)₃-H₂O 系の平衡の特に (NH₄)₂SO₄ 側を測定し更に硫酸アモニウムとアモニウム明礬の兩者に就いて飽和してゐる點の 20°, 30° 及び 40°C に於ける位置を定めた。今その結果を取纏め報告する。

2. 實 驗 方 法

此の測定に採用した方法は溶解度の測定法としては別に變つた方法でもないので詳細に記す必要はないと思はれるから以下要點のみを記すに止める。

試料を大型試験管に入れ約 4 時間攪拌して平衡に達せしめた後攪拌器を取はづして第 1 圖の如き試料採取装置を附し溶液を取出した。圖中の A はソックスレー抽出装置に使用する圓筒濾紙を短かく切つたもので B より空氣を壓入して溶液を押し出すのである。一定溫度に於て平衡に達した後試料採取に際して前述の装置を挿入するから此處で溫度が幾分變化するものと考へられる。依つて試料採取迄に暫時放置し平衡の復歸するに努めた。尙採取試料は初めの部分を少しく廢棄すること勿論である。試料は秤量瓶中に約 20g 採り常溫となるを待つて秤量し水で稀釋して Al₂O₃, SO₃, NH₃等を常法によつて分析した。

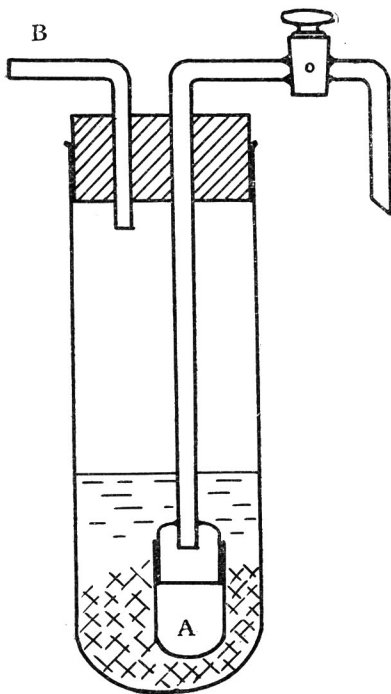


圖 1 第

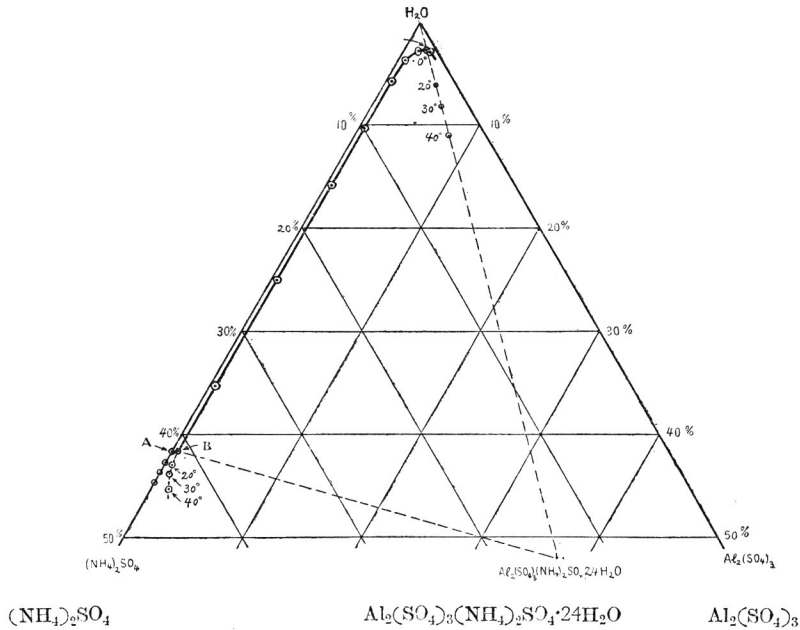
温度 0°C の場合は碎氷中にて行ひ、20°, 30°, 40°C の場合は、±0.05°C の精度を有する恒温槽を使用した。

3. 實 驗 結 果

上記の如き方法により先づ 0°C に於ける平衡を測定した。その結果は第 1 表及び第 2 圖の如くで硫酸アモニウム溶液中に於てアモニウム明礬の溶解度が極めて小さい事がわかる。第 1 圖中の A は硫酸アモニウムの溶解度、C はアモニウム明礬の溶解度であり、B はこの兩者に就いて飽和せる點である。

第 1 表 0°C に於ける
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$ 系の平衡
 飽和溶液組成 (重量百分率)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	H_2O
41.50 %	0 %	58.14 %
41.42	0.082	58.50
35.20	0.130	64.97
24.86	0.201	74.94
15.61	0.254	84.16
10.07	0.323	89.61
5.42	0.411	94.17
3.29	0.463	96.25
1.68	1.07	97.35
0.987	1.52	97.49
0.595	2.23	97.27



第 2 圖 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 系の平衡圖

0°C 以上の温度に於ける平衡を知る爲に同様な測定をすることを省略して硫酸アモニウム及びアモニウム明礬の溶解度は文献による値を利用し硫酸アモニウム、アモニウム明礬兩者の飽和點のみに就いて 20°, 30°, 及び 40°C に於て測定を行つた。之等を第 2~3 表及び第 2 圖中に示した。

第 2 表 硫酸アムモニウム及びアムモニウム明礬の溶解度

温度	1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 飽和溶液組成		2. NH_4 -Alum 飽和溶液組成		
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	H_2O
0°C	41.35 %	58.65 %	0.712 %	1.84 %	97.45 %
20°	42.85	57.15	1.73	4.48	93.79
30°	43.75	56.25	2.31	5.99	91.70
40°	44.7	55.3	3.07	7.94	88.99

1. Seidell; Solubilities of inorg. and org. Compds. 1923, Vol. II, 1049
2. Landolt-Börnstein: Phys. Chem. Tab., 669, 5 Aufl.

第 3 表 硫酸アムモニウム—アムモニウム明礬兩飽和點測定結果

温度	飽和溶液組成 (重量%)		
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	H_2O
0°C	41.42	0.082	58.50
20	42.72	0.359	56.92
30	43.30	0.654	56.05
40	44.08	1.37	54.55

4. 總 括

- 1, 0°C に於ける $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — H_2O 系の平衡の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 側の測定を行つた。
- 2, 0°, 20°, 30° 及び 40°C に於ける $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及び NH_4 -Alum の兩者に就いて飽和してゐる點を決定した。

モビール油に関する研究 (第2報)

酸性白土に依る廢モビール油の再製實驗 (I)

庄司 眞治・山口 恒太

(東京市役所技術試験所)

緒 言

曩に著者等 (本誌, 昭 12, 14, 16) は種々の自動車走行試験に依つて得たる廢モビール油の品質に就いて報告したり。これを總括して述べれば一般に廢モビール油は比重, 粘度, 引火點の低下並びに殘留炭素分, 灰分, 酸價の増大により著しくその品質は劣化し, 而して此等の品質劣化の原因は主として燃料として用ひたるガソリンの混入及び油の酸化, 重合, 分解等に因るものと推察したり。

著者等はかくの如く品質劣化せる廢モビール油を再製せんとし廢油を加熱し低沸點油分を除去したる油並びに廢油を眞空蒸溜し溜出せる重質油分に酸性白土を添加してそれ等の性状變化を観察したり。

實 験 の 部

酸性白土の石油脱色作用に關しては古く小林久平博士に依つて研究せられ, 引き続き同博士並びに山本研一氏, 石川平七氏等 (本誌 昭 5, No. 12, 5; 本誌, 昭 5, No. 13, 5; 本誌, 昭 5, No. 13, 7; 工業化學雜誌, 昭 5, 33, 1245; 1250; 1258) 及び V. A. Kalichevsky & J. W. Ramsay 兩氏 (Ind. Eng. Chem., 1933, 25, 941) に依り詳細に研究せられたり。

亦, 上野誠一氏 (工業化學雜誌, 大 9, 23, 1028) 及び岩本義虎氏 (工業化學雜誌, 大 10, 24 115) は油脂中の酸化酸 遊離脂肪酸に對し酸性白土は選擇的吸着力のあるを指摘し, 最近山田貞吉氏 (昭和 12 年工業化學會第 40 年會講演) は鑛油の酸化生成物中の酸類に對し選擇的吸着能力のあるを指摘したり。

上記の如き酸性白土の油の劣化成分に對する選擇的吸着作用を利用し廢潤滑油の再製が一般に行はれてゐる。蓋し操作が簡單にして安價にその目的を達し得るが爲めなり。されど廢モビール油の如く多量の輕質油分を混合し著しく物理的性質の低下せる油を白土處理に依り再製せんとする場合は白土處理前に輕質油分を除去し物理的性質を向上せしむる必要がある。著者等は蒸溜に依り輕質油分を除去したる廢モビールを酸性白土にて處理せる場合, 果して油の品質は如何なる程度に改良せらるるや否やを知らんとしたり。

本實驗に供したる資料モビール油は東京市規格に依る第 2 種モビール油にして, 該油を本市經理課自動車庫に依頼しフオード 8 氣筒自動車の油槽に充填し約 1000 哩を走行した後採取せるものなり。第 1 表にその品質を示す。

第 1 表 原 油 及 び 廢 油 の 品 質

	原 油	廢 油
比 重(15°/4° C)	0.942	0.921
粘 度(Redwood)		
{ 30°C	1245	287
{ 50°C	312	112
{ 100°C	50	41
引 火 點(°C)	201	56
凝 固 點(°C)	-11	—
蒸 發 減 量(%)	0.63	7.16
殘 留 炭 素(%)	0.11	0.60
灰 分(%)	0.01	0.11
{ 酸 價	0.013	0.040
{ 全 酸 價	0.169	0.246
沃 素 價	23.9	19.6
鹼 化 價	0.0	1.8

但し表中の比重は比重計を用ひて測定し蒸發減量は直徑 5.5 cm 深さ 3.5 cm の硝子皿に試料約 30g を採取し 150°C の恒溫乾燥器内にて 3 時間加熱したる後その減量を求めたり。沃素價の測定はウイス法に據り試料採取量は約 2.5 g, 沃素吸收時間は 30 分にして測定時の溫度は 20°C 前後なり。鹼化價は試料約 8g, を 1/2 規定酒精性加里とベンゾールの等容混合液に溶解し 30 分間加熱したる後 1/2 規定鹽酸にて滴定して求めたり。その他の試験は總て日本標準規格にて指定せる装置及び裝作方法に據つて施行し, 廢油の酸價, 全酸價, 沃素價, 鹼化價等の化學的試験に於いては特に試料を濾過して用ひたり。

第 1 表に示せる如く廢油は原油に比し比重, 粘度, 引火點を著しく低下し蒸發減量は著しく増大し廢油中に極めて多量の輕質油分の混在せるを示したり。

廢油の 200°C 迄の蒸溜試験結果を第 2 表に示す。

第 2 表 廢モビール油の 200°C 迄の蒸溜試験結果

(試 料 1000c.c)

溜出溫度(°C)	溜出量(C.C)	溜出油の比重(15°/4° C)
80~100	6.6	0.760
100~125	4.0	0.772
125~150	8.3	0.778
150~175	25.6	0.795
175~200	65.3	0.808
全溜出量	109.8	0.802

第 2 表の結果を觀察するに比較的低溫度に於ける溜出量は極めて少く 175~200°C の溜出量は全

溜出量の約 50% (容量) を占め比重は通常のカソリンに比し著しく大である。これはモビール油中に混入せるガソリン及びモビール油の熱分解により生成せる輕質油の比較的低沸點部分が内燃機關内の高熱に因り蒸發し去り比較的高沸點部分のみ残留せる結果に因るものと推察せらる。

溜出油及び残渣油の品質を検するに第 3 表の如し。但し残渣油は濾過したる後供試したり。

第 3 表 溜出油及び残渣油の品質

	溜出油	残渣油
比重 (15°/4°C)	0.802	0.935
粘度 (Redwood)		
{ 30°C	—	730
{ 50°C	—	212
{ 100°C	—	46
引火點 (°C)	—	152
凝固點 (°C)	—	—
蒸發減量 (%)	—	1.58
残留炭素 (%)	—	0.61
灰分 (%)	—	0.01
酸價	2.083	0.036
全酸價	2.240	0.116
沃素價	23.5	24.0
鹼化價	1.8	1.5

上表を見るに溜出油の沃素價、鹼化價は残渣油のそれと殆んど異ならざるも、酸價、全酸價は著しく大なる値を示し残渣油の酸價全酸價は減少したり (第 1 表廢油の酸價参照)。即ち酸化酸は比較的低沸點部分に多く存在し輕質油分を除去することにより酸化酸は或る程度まで除去し得ることを示すものなり。

かくして輕質油分を除去したる油を活性白土 (酸性白土を鹽酸にて活性化せるもの。山本研一氏創製) にて處理しその色度並びに化學的性質の變化を觀察したり。

先ず白土添加量と油の性質との關係を第 4 表に示す。白土添加の操作は白土を豫め 1. 20°C の恒温乾燥器中にて 1 時間加熱乾燥し、150°C の溫度に保てる油に加へ攪拌器にて 30 分間攪拌したる後 1 晝夜靜置し白土及び黑色固形物を沈積せしめ、上層の油を濾過したり。

第 4 表 白土添加量と油の性質

白土添加量 (Wt. %)	色度 (Tag-Robinson No.)	價		沃素價	鹼化價
		酸價	全酸價		
0	1 ⅜	0.036	0.116	24.0	1.5
10	1 ¼	0.022	0.069	24.3	1.5

20	1 $\frac{3}{4}$	0.011	0.040	23.1	1.5
30	2 $\frac{1}{2}$	0.011	0.033	19.1	1.3

但し表中の色度は試料が極めて濃色なるため等容の揮發油にて稀釋して測定し色度の變化の度合を明確にしたり。

上表を觀るに白土添加量と共に色度によつて示されたる脱色度は増大し酸價，全酸價は減少せるも沃素價，鹼化價は何等變化せず。30%の白土を添加せる油の沃素價は幾分小なる値を示せどもこれを以つて白土の吸着作用は云々し得ない。元來 Wijs 氏法に依る礦油の沃素價は不定の値を示すものにして Francis 氏 (Ind. Eng. Chem., 1926, 18, 821) 及び Frederick S. Bacon 氏 (ind. Eng. Chem., 1928, 20, 970) 等は Mc-Ilhiney 氏 (J. Am. Chem. Soc., 1899, 21, 1085) の Bromide-Bromate 法を推舉せるも E. E. Casimin & M. Dimitim 兩氏 (Pet. Zeit., 1935, 31, Nr. 34, 1) 及び A. N. Sakhonov, R. A. Verabyantz & A. P. Mesh-cheryakov 氏等 (Ibid. 322—32) に依れば，Bromide-Bromate 法をも礦油の不飽和度を示す眞の尺度とはなり難しと云ふ。かくの如く礦油の沃素價及び臭素價に關する數多の先人の教唆及び油脂中の不飽和物に對し白土は何等の脱着作用なしとせる岩本義虎氏 (工業化學雜誌 大 10, 24, 115) の研究等を念頭に於いて第4表の結果を再検討するに白土は礦油中の不飽和物に對しては吸着作用なしと推斷する方が妥當であらう。

白土添加量と油の色度全酸價との關係を第1圖及び第2圖に示す。

次に種々の油温にて白土を添加して得たる油の色度及び酸價，全酸價を比較觀察したり。第5表にその結果を示す。但し白土添加量は何れも 20%にして白土の加熱温度及び加熱時間は前回と同様なり。

第5表 白土添加時に於ける油温と油の性質との關係

油 温 (°C)	色 度 (Tag-Robinson No.)	酸 價	
		酸 價	全酸價
90	1 $\frac{1}{8}$	0.012	0.032
120	1 $\frac{1}{4}$	0.014	0.026
150	1 $\frac{3}{4}$	0.011	0.040
180	1 $\frac{1}{2}$	0.013	0.049

但し表中の色度は前回と同じく等容の揮發油にて稀釋して測定せるものである。白土添加時に於ける油温と油の色度及び全酸價との關係を第3圖第4圖に示す。白土添加時に於ける油温は高くなるに従つて油の脱色度は良好になるも餘りにも高温度にて處理せる場合は反つて不良にして、酸價、全酸價も同様の傾向あるものゝ如し。

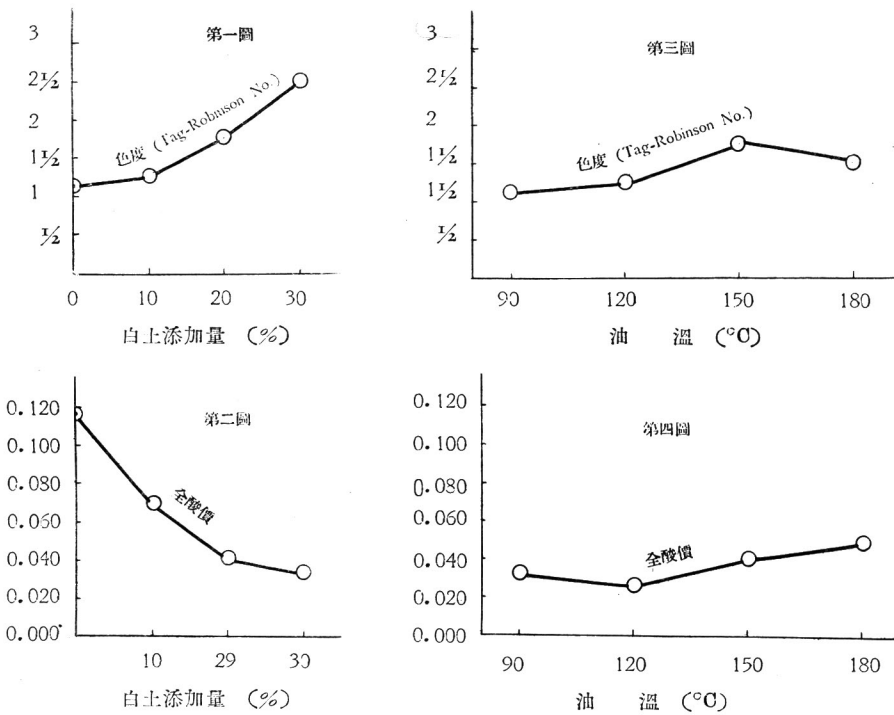
次に著者等は廢油を Hg 10m.m の眞空度にて蒸溜し 200—300°C の溜出油 (比重 0.936) に白土を添加しその性質を觀察したり。これを第6表に示す。但し表中の白土處理せるものとあるは白土 20% (重量) を前實驗と同様に加熱乾燥し 120°C の温度に保てる油に添加し 30 分間攪拌したる後濾過せるものなり。

第 6 表 眞空蒸溜法に依る 200—300°C の溜出油の性質

(眞空度 Hg 10m.m.)

	色 度 (Tag-Robinson No.)	酸 價		沃素價	鹼化價
		酸 價	全酸價		
白土處理せざるもの	9 ¼	0.023	0.120	23.0	1.1
白土處理せるもの	11 ¼	0.000	0.025	—	—
原 油	9 ¾	0.013	0.169	23.9	0.0

表中の色度は前回と同様に等容の揮發油にて稀釋さるものゝ値なり。



上表に依つて明らかなる如く眞空蒸溜による溜出油は白土處理せざるもの性質は原油のそれと略々同様にして白土處理せるものは色度及び酸價，全酸價の點に於いて著しく原油に勝る。

以上の實驗結果（第4表，第5表，第6表）を綜合して觀察するに白土處理油は何れも酸價全酸價は著しく減少し，この點は原油に勝るも沃素價及び鹼化價は何等の變化なし。單なる加熱により輕質油分を除去して白土を添加せる油は色度の點に於いて著しく原油に劣る。これに反し眞空蒸溜法に依つて得たる潤滑油分は色度のみならず總ての點に於いて原油に勝るとも劣らず，且つこれを白土處理せる場合は原理に勝ること著し。然のみならず眞空蒸溜法に依れば廢油劣化の主要なる因子である輕質油分及び炭素様沈澱物，アスファルト分，混入せる金屬類等を同時に除去し得る。故に廢モビール油の如き油の再製には眞空蒸溜法によるを便とし，得たる油を白土處理することに依り最も良好なる結果を得らるべし。著者等は引き続き眞空蒸溜法に依り廢モビール油の再製實驗を

行ひつつある。次報にその詳細を述べる豫定である。

總 括

- 1, 廢モビール油を再製せんとし、廢油を單に加熱して輕質油分を除去したる油、並びに廢油を眞空蒸溜し溜出せる重質油分に酸性白土を添加して其等の性狀變化を觀察したり。
- 2, 眞空蒸溜法に依つて得たる油に白土を添加せる場合に良好なる結果を得たり。
- 3, 酸性白土は礦油の劣化成分中の酸類に對しては選擇的吸着能のあるを認めたるも可鹼物及び不飽和物に對しては吸着能力なきものゝ如し。

(附記 本實驗の一部は古川登氏の御助力に依るものなり。同氏に對しこゝに深謝の意を表す)

〔講 義〕

本邦に於ける人造石油工業

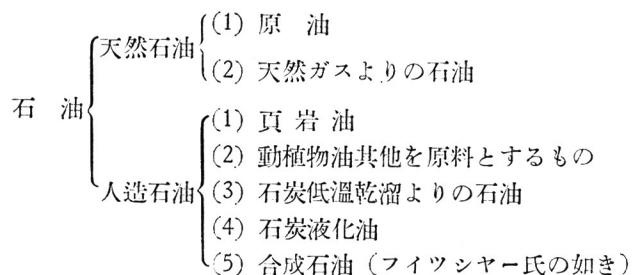
小林 久 平

1, 緒言 石油は現代に於て産業の發達, 國防の完全に至大の關係を有する事は此處に詳記するを要せないであらう, 而して天然産石油(原油)資源に關して國によつて甚だしく相違する, 即ち昨 1936 年全世界原油の產出量は 24,087 萬噸と推定されて居るが此内合衆國は 14,577 萬噸を, 露西亞は 2,594 萬噸と計上されて居る, 前者は全產出量の 60.5% で第 1 位, 後者は 10.7% で第二位である, 他の諸國は遙か少量しか産せない。石油の戰時に於ける重要性は既に歐洲大戰亂の際各國共に痛感せる處である, 其結果イラツク油田を繞つて英佛兩國は紛争を生じた。前年伊太利エチオピア開戦も亦一は石油問題にありと云はれて居る。今日は歐洲大戰當時に比し空軍の進歩著しく石油の要求一層激烈となつた, 特に近時暗雲低迷何時戰端勃發するやも計られざる情勢にあつて米露を除き各國共に如何にして石油を得んかと云ふに苦心しつゝある。元來油田から鑿井によつて石油を汲み取る事は最も經濟的である。然しながら油田の獲得は仲々容易でない, 又自國內の油田開發も待望せられない國が多い, 此處に於てか 1 昨年頃から英獨に於て人造石油或は合成石油を本格的に大規模に工業化する様になつた, 英國の如きは自治領の産油は全世界產出量 20% を占め居るにも係らず之れが工業化を實施しつゝある, 蓋し各國共に國防上の見地から採算を度外視して一意政府の補助によつて人造石油工業を興起せんと努力しつゝあるのである。

2, 人造石油の名稱と種別 私はずつと以前から酸性白土について研究して居つた, 魚油や植物油に酸性白土を混合し之を乾溜すると天産石油と全く同一なるものに變化する, 之を蒸溜清洗すれば揮發油, 燈油, 輕油及重油を製出する事が出来る事を發見した, 大正 10 年(1926年)之を報告した, 同時に又石油成因説をも發表した。當時は魚油の價格は低廉で之に反して石油の價格は高價であつた, 此實驗成績を基礎として工業化を目論見んだのである, 最初私の下落合の試験所で内容 6 石の乾溜釜で半工業的實驗を施し其結果工場を今の荒川區尾久に建設し人造石油製造工場と稱した。然し工場建設中に大戰終了, 後原料魚油價格は 2~3 倍に騰貴し之に反してガソリンは 1/2 位に低落し到底採算の取れぬ處から事業を中止するの止むなきに至つた。一方日本石油會社でも新潟縣柏崎製油所に於て鰯油を原料とし高壓分解法(エングラール氏の實驗せる所)を工業的に實施し揮發油, 燈油等を製出して之を販賣した。同社水田政吉氏の主唱になるものである。是亦其後休止された, エングラール氏の實驗は主として石油成因説を説明するにあつた, 要するに斯る人造石油の製造を工業的に實施し製品を市場に出すに至つた事は蓋し我國が嚆矢であると思はれる。予が人造石油製法を發表するを契機とし本邦に於ては數多の製法が提出せられる様になつた, 又佛國ではアルフォンマイエ氏が觸媒使用による氣相分解法で植物油から石油を製造する方法を發表したが是亦 1926 年

あつた。然し工業化されるに至らなかつたのである。石炭・褐炭に富む英・獨に於ては石油の原料を石炭・褐炭に向けたのである、佛のバクル氏、獨のベルギウス氏・フィツシャー氏等は石炭又は水性ガスを原料として實驗に没頭し實驗室内に於ては成功するに至つた、而して是等の石油には「石炭よりの油」(Oil from coal) 又は合成石油 (Synthesize oil) 或は特殊の商品名を附した。我國の如き人造石油 (Artificial petroleum) なる名稱は今日でも使用して居らない。

今日我國では石炭低温乾溜よりの製品たる人造重油も既に數百噸市場に現はれ本年 8 月よりは更に石炭液化油も亦市販されんとしつつある、政府に於ても名稱を統一するの必要がある、從來の人造石油又は合成石油を總括して一列に「人造石油」と稱するに至つた「人造石油製造法案」も議會に提出されるに至つた、此名稱は實用上極めて便利であると思ふ。ベンゾール・メタノール・酒精は所謂代用液體燃料油と稱すべきである、是等も今日合成法で製造される、是等代用燃料に關しては此處では一切説明を省略する、従つて予の石油分類表は下記の如くである。



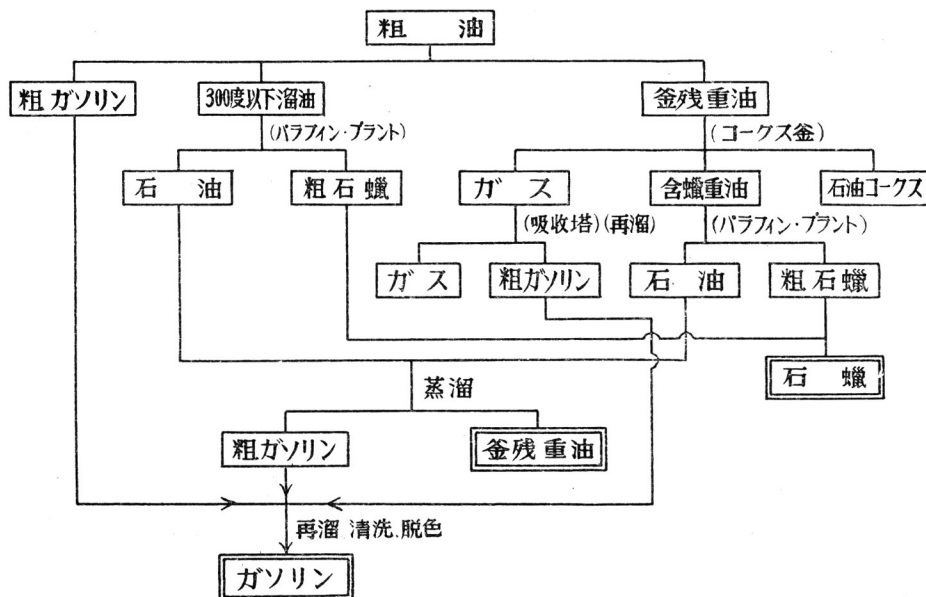
今日工業化されて居るは (1) (3) (4) (5) であるが是等と雖も何れも 2~3 年前から漸く工業化されるに至つたのである。

3. 人造石油工業の現況 (イ) 頁岩油工業 油頁岩 (oil shale) を乾溜して石油を取るのである。油頁岩とは粘土が成層した岩石で「ケロゲン」を含有する、併し石油自體を含有して居ると云ふ譯ではない、今日頁岩油工業が實施され居るは蘇格蘭と滿洲撫順の二ヶ所である、前者の油頁岩は良質で之を乾溜すると平均 8% 位の石油が取れるが撫順のものは 5% の石油が取れる、今日の埋藏量は、54 億噸である。撫順炭を採掘するに當つて油頁岩は自ら出るのである、而して乾溜残滓は之を坑内空間充填材として利用される。滿鐵會社の撫順頁岩油工場は昭和 5 年 4 月竣工し當初は 50 噸爐 80 基、1 日處理量 4,000 噸あつた、今日は 150 噸爐も出來 1 日 8,000 噸處理の規模となつた、乾溜油は分溜して略原油同様の精製法を施し夫々輕・重各油に別つ、重油中には石蠟を含有す、含蠟重油分は之を山口縣徳山にある日本製蠟株式會社に送り此處にて精製石蠟とする、重油は海軍艦船用重油とする。工程は次に表示するが如くであると推定する。

上記の如く作業完全に運ばば一ヶ年作業日數 300 日として 240 萬噸の油頁岩原料より 10 萬噸 (5%) の石油 (ガソリン 2 萬噸、重油 8 萬噸) 外に硫安、石蠟、コークス等も取れるのである。

(ロ) **石炭低温乾溜工業** 歐洲大戰中獨逸は燃料重油に缺乏を來し窮餘の策として自國に豊富に産する褐炭を低温乾溜に附して所謂低温タールを收め之を重油に一部混用したのが此低温乾溜工業

第1表 頁岩油精製工程表



の初まりであろうと思はれる。製鐵用コークスを製造するコークス工業は石炭を 1000°C 以上に乾溜するのである、都市ガスを製造するガス工業は石炭を 900°C 内外に乾溜するので乾溜残滓は即ちガスコークスである、低温タールを製造する斯工業にありては石炭を 600~800°C に乾溜するので乾溜残滓はコーライトである、勿論上記3者は夫々の目的に對して適當の石炭と適當の爐を使用するのである。

石炭低温乾溜に於て最適の原料を撰び適當の爐によつて乾溜する場合にも實際は低温タールの得量は原料炭の 10% 以下である、コーライトは 60~70% である、低温タール中には中性油(石油)を含有して居る、又酸性油、鹽基性物質も含有して居る、後者を洗滌によつて除去し中性油分のみを洗滌して石油製品とするのである、コーライト(半成炭)は家庭用燃料又は煉炭原料に供するのであるが近來は水性ガス發生用にも供す。低温乾溜によつて得られる製品の得量は原料其他乾溜装置及乾溜操業によつて大に相違があるが大體我國炭種によつて調査をされて居る所を見ると原炭(無水炭)に對する生成物得量は半成コークス 65~80% 低温タール 10~20%、ガス揮發油 0.3~3.0%、低温ガス 5~10%、ガス液 3~5% である。工程は次に表示するが如くであると推定する。

低温タールを原料として高壓水素添加を行ふ時は石油が取れるのである。

我國に於て此工業に従事して居る會社を擧ぐると次の如くである。

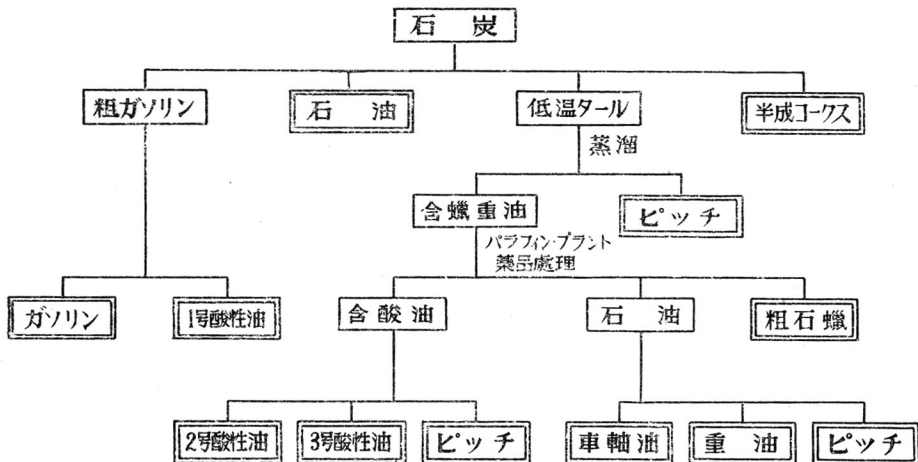
第2表 石炭低温乾溜工業

會社	工場	装置	目標年石炭處理量	年産低温タール
貝島化學工業	大阪	下村式	10,000 噸	900 噸
朝鮮石炭工業	永安	朝窰式	200,000 "	15,000 "

内幌炭礦鐵道	南樺太内幌	ル ル ギ 式	100,000 〃	8,000 〃
日 本 製 鐵	北 海 道 輪 西	回 轉 窯 式	100,000 〃	8,000 〃
日 鮮 工 業	龍 幌	大 和 式	30,000 〃 (建設中)	—
日本燃料工業	岩 見 澤	大 和 式	(建設中)	—

工程表は次に示す如くであると推定する。

第 3 表 石炭低温乾溜及低温タール精製工程表



コーライトの1部はピッチと混じて煉炭を製す、又コーライトを原料として水性ガスを製し合成メタノール或は高級アルコール類を製す、メタノールとアンモニアを作用させてウロトロピンを製す又メタノールからフォルマリンを製し、フォルマリン及び低級酸性油よりベークライト其他の人造樹脂を製す。

朝鮮石炭工業會社は朝鮮窒素肥料會社の分系である、昭和7年4月に資本金270萬圓で此工業を開始したのである、工場は咸鏡北道永安で原料炭は極洞、吉州、阿吾地産、朝窒式爐に改築し昭和11年には年12萬噸を處理して居るが目標は1日600噸處理年20萬噸である、低温タール15,000噸收得すとある、即ち平均7.5%の收率である、低温タールより石蠟を製出し又其重油は水素添加を行つてガソリン燈油とする、コーライトは水性ガス原料とする、水性ガスより合成メタノールを又メタノールよりフォルマリンを製造し更に其他の化學藥品を製出して居る。

内幌炭礦鐵道會社は三菱礦業會社の分系である、工場は南樺太の内幌で昨昭和11年製造開始各製品は三菱商會社の手を経て市場に出たガソリン、石蠟、コーライト、人造重油等である、1ヶ年石炭處理量10萬噸であるが將來は30萬噸に擴張の豫定との事である。

日本製鐵會社輪西工場は昭和9年10月工事着手、昨年製造開始、設備費90萬圓、100噸爐4基1ヶ年石炭處理量10萬噸低温タールの得率8%コーライトの得率70%との事である、日鮮工業會社の工場は朝鮮龍幌にある、大和式爐3基にて1日100噸處理、目下建設中と聞く。日本燃料工業會社は工場を岩見澤に設け日鮮礦業同様大和式爐建設計畫中との事である、此他滿鐵、日産、朝

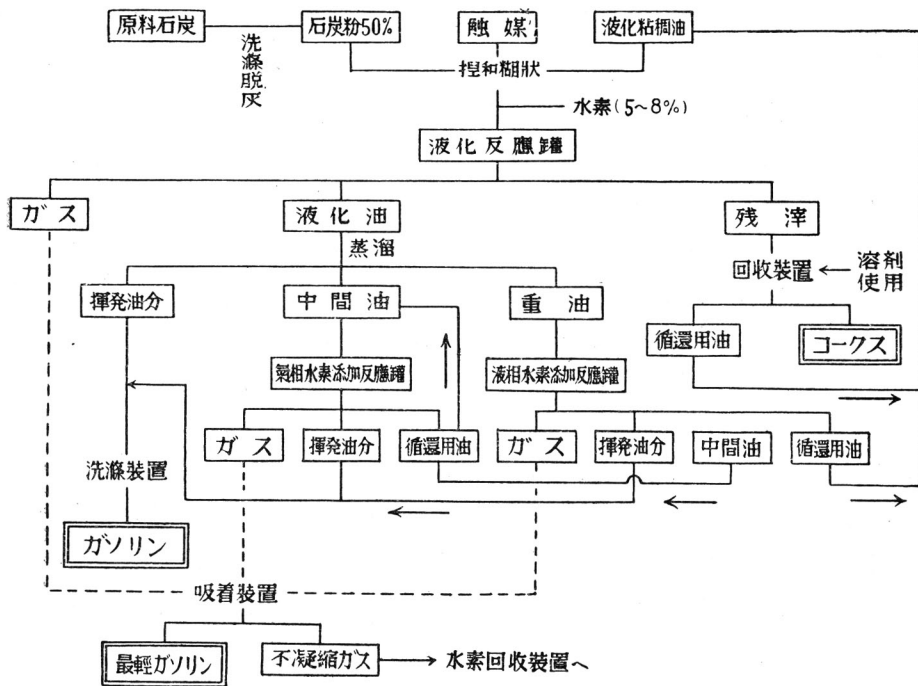
鮮油脂等の會社も亦斯業を開始するとの事である。

我政府は斯業保護のため低温タール生産1吨に對し 10 圓の補助金を交付するのである。斯業に關する原料や、爐式に關し記すべき事あれど此處には省略する。

(ハ) 石炭液化工業 1925年獨逸ベルギウス氏 (Bergius) は工業的規模に於て石炭を耐壓反應管に取り加壓 100 氣壓、加熱溫度 460 °C 内外に於て水素添加する事により石炭を直接タール狀油に變化する事を報告した、其後研究進み今日獨の I. G. 法として英及獨に於て大規模に工業化されるに至つた、此高壓水素添加法は獨り石炭のみならず低温タール或は重油等に對しても盛んに應用されるに至つた。

I. G. 法の作業は石炭を粉末とし灰分を小にし低温タールを等量混和し反應罐に改め水素を吹入するのである、反應罐には鐵、モリブデン、ニツケル等の觸媒を充填す、壓力約 200~300 氣壓、加熱溫度 400~450°C 前後である、結局に於けるガソリン收得量は石炭の4分の一位に相當す。石炭液化法に於ける製品の收得量は次の如くであると稱せられて居る、原料は石炭 100 と水素 20 からである。炭化水素ガス 13, 水素 14, 其他 2 合計ガス 29, 水 14; 輕質油 17, 重質油 24; ビツチ 20; 合計 61, 灰分 7, 其他合計 16, 總計 120 である。又英國 I. C. I. (Imperial Chemical Industry) 會社の液化工程表は大體次の如くと推定さる。

第4表 石炭液化工程表



本邦に於ける石炭液化工場又は低温タール處理工場を擧ぐれば次の如くである。

第5表 本邦石炭液化及低温タール液化工業

會社	工場所在地	原料	式	原炭處理量	年産ガソリン
南滿洲鐵道	撫順	嶧新	海軍法	8萬噸	2萬噸
滿洲油化工業	四平街	低温タール	黒井式	—	13,500噸
朝鮮石炭工業	阿吾地	褐炭	海軍法	15萬噸	5萬噸
宇部窒素	宇部	宇部炭	宇窒法	—	5萬噸

南滿洲鐵道會社は資金1,400萬圓を投じ第1期計畫として年産ガソリン2萬噸生産の豫定である。明昭和13年6月愈製造開始の事となつて居る、海軍法は徳山に於ける我海軍燃料廠が大正10年以來今日迄研究の結果完成せる方法である。昭和3年山本条太郎氏總裁時代に半工業的試験に着手し昭和9年漸く成功したのである、昭和8年には獨逸より小型の液化装置を購入し滿鐵中央試験所にて實驗し是亦成功したので愈此處に工場が建設される事となつたのである、5ヶ年計畫で昭和14年には70萬噸處理により人造石油15萬噸を生産する豫定にて資金5,000萬圓、而して結局は人造石油30萬噸を生産目標とすと云ふ。

滿洲油化工業會社は滿洲國政府と滿鐵會社との共同出資で250萬圓、西安炭を原料として低温タールを収め之を高壓水素添加してガソリンを得るのである、第一期計畫は人造石油13,200噸、第二期計畫は同19,800噸との事である。

朝鮮石炭工業會社は前記低温乾溜と併立して添化事業を行ふのである、1,000萬圓の資金で工場建設中であつたが、本年8月には竣功し製造開始との事である、第一期計畫は褐炭15萬噸から人造石油5萬噸生産の豫定將來は30萬噸生産を目標とすと。

宇部窒素株式會社は日本發動機油株式會社と資本系を同じふし、石炭低温乾溜によつて低温タールを収め、クレオソート・クレゾール等を分収し人造重油を既に製出し居る、將來は重油を原料として人造ガソリン製出に従事する計畫である。

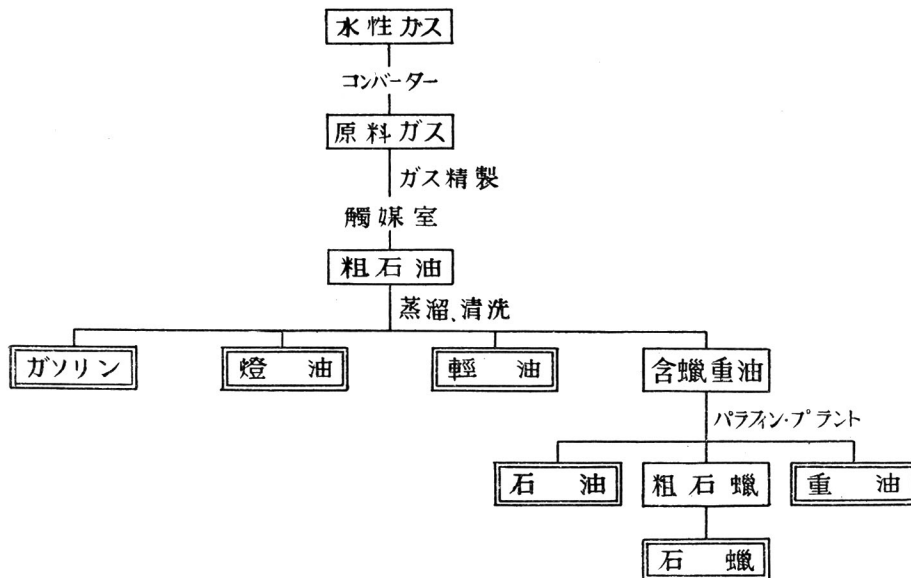
石炭液化法に關しては海軍法の他各所に數多の方法研究されつゝある、東京工業試験所、理化學研究所等がある、早山石油會社は低温タール又は高温タールを昭和肥料會社より買受け日本鋼管會社より水素を得て高壓水素添加によつて人造石油を製せんと計畫しつゝある。

今日石炭液化法による人造石油は未だ市場には一滴も現れては居らないが將來各社の計畫完了せば年産50萬噸の人造石油は得られる事とならう。

(二) 石炭間接液化法(フィツシヤー法) フィツシヤー氏は昭和元年(1926年)初めて水性ガスを原料とし觸媒を使用して常壓の下に石油を合成し得る事を發表せるが今日に至り漸く之れが工業化される様になつたのである、水性ガスはコークスと水蒸氣を原料とする、此のコークスは石炭から得られるのであるから結局フィツシヤー法は石炭間接液化法である、獨逸に於けるフィツシヤー氏の半工業的試験工場では一日人造石油3~4噸生産の規模で反應管10個を使用するのである(イ)ガスの脱硫(ロ)觸媒の撰擇(ハ)反應溫度調節の三點に成功したのである、現にガソール、コガシン1號及2號並に石蠟等を製出して居る、一酸化炭素1容、水素2容の混合ガス1立方メートルから人

造石法 110 瓦の割合に採れるとの事である，獨逸では目下大規模の 4 工場を建設中との事である。次にフィツシャー法の推定工程表を掲ぐ。

第 6 表 フィツシャー法工程表



最近三井鑛山及び三井物産會社は合同出資で獨逸フィツシャー法の實施權を得た，三池炭を原料として水性ガスを製し之に又水素を補ひフィツシャー法を工業化するのである，工場を大牟田市に建設中である，第一期資本金 2,000 萬圓年産人造石油 3.5 萬噸，第二期資本金 5,000 萬圓終局に於て年産 10 萬噸を目標として居るとの事である，將來は滿洲に工場を建設し新邱炭又は北支山西炭を原料とする計畫とも聞く。

獨逸に於てはフィツシャー・トロプツシュ法によるガソリン 1 ガロン生産費は 1 圓 (18~21仙) に當ると，目下柏林市の市價は 1 ガロン 1.85 圓であると云ふ。

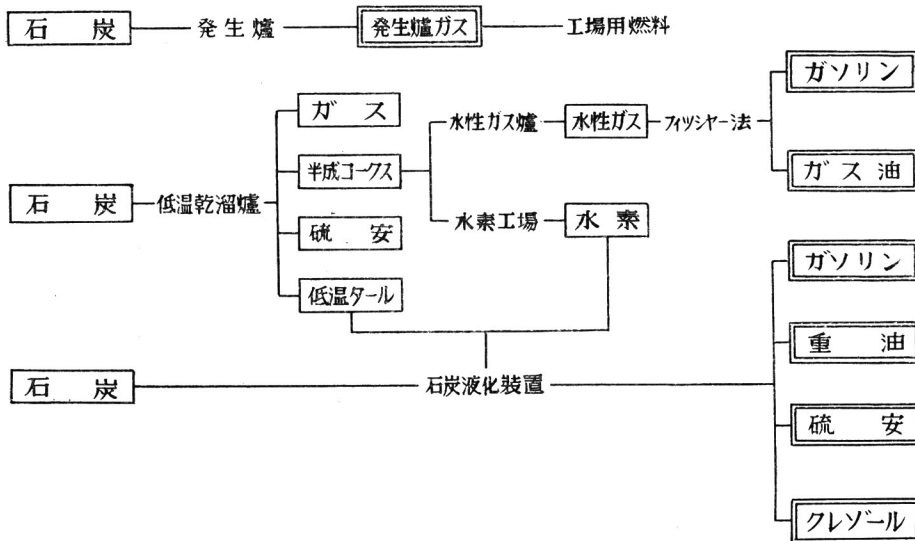
フィツシャー法と石炭直接液化法と何れを撰ぶべきやは一概に論ずる事は出來ない，但しフィツシャー法裝置建設費は年産油 1 萬噸に對し 330 萬圓を要し，石炭直接液化法は 770 萬圓を要すと云はれて居る。I. G. ベルギウス法では合成揮發油 1 噸を生産するに 2 噸の石炭と 2,000 立方メートルの水素ガスを要すと，又フィツシャー・トロプツシュ法では 4 噸のークスから 1 噸の揮發油を生産すと。

(ホ) 高壓溶劑抽出法 表には記入せなかつたが昨年 9 月に斯法が獨逸に實施せられて居るとの報告がある，之れは揮發分に富む亞炭，褐炭を微粉炭としアンスラセン油又はテトラリン油を溶劑とし耐壓罐に入れ石炭ガスを作用させるので 350 氣壓で加熱は 300~400°C，連續的に作業する，ユーズ工場 (Ulde) はアンスラセン油を使用するが此の工場は目下建設中との事である，年産油は 3 萬噸を目標とすと，亞炭 (無水物) に對し 80~88% の瀝青物が得られそれからガソリンは 14% 採れ，大部分はディーゼルのに供する事が出來るとの事である，之等の方法に關しても研究の必要

があると思ふ。

4, 人造石油製法 今日の處人造石油製造としては石炭低温乾溜, 石炭液化法及フィツシャー法 3 者を互に組合せて併用作業する事が最も合理的で有利と見られて居る, 大體次の連繋がある。

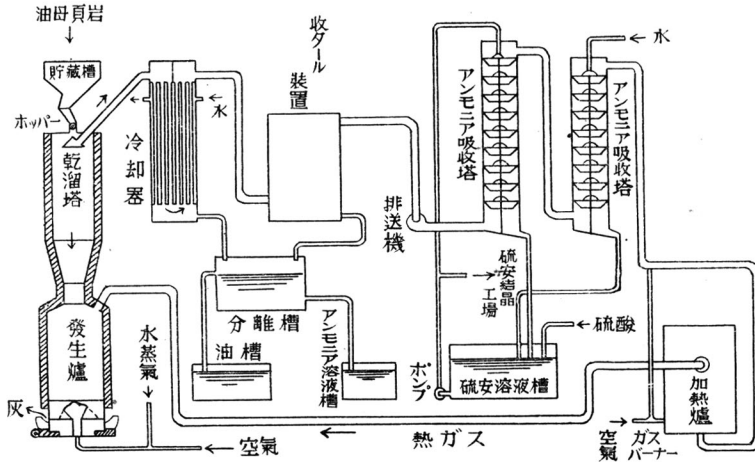
第7表 人造石油製法相互連繋表



我國に於ける人造石油工業に對する政策は別項『列強諸國の人造石油政策』に記載して置いたのである。

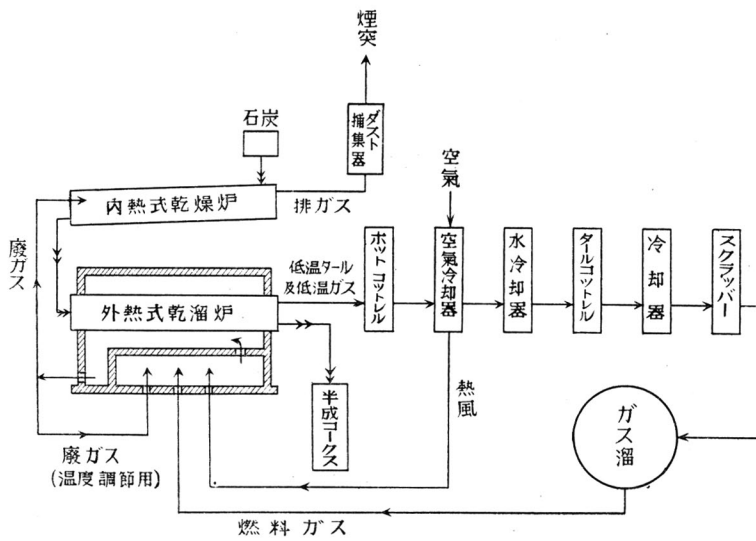
猶代表的油母頁岩乾溜装置, 低温乾溜装置, 石炭液化装置及フィツシャー法による装置説明圖を掲げて參考に供す。

第1圖 油母頁岩乾溜裝置圖

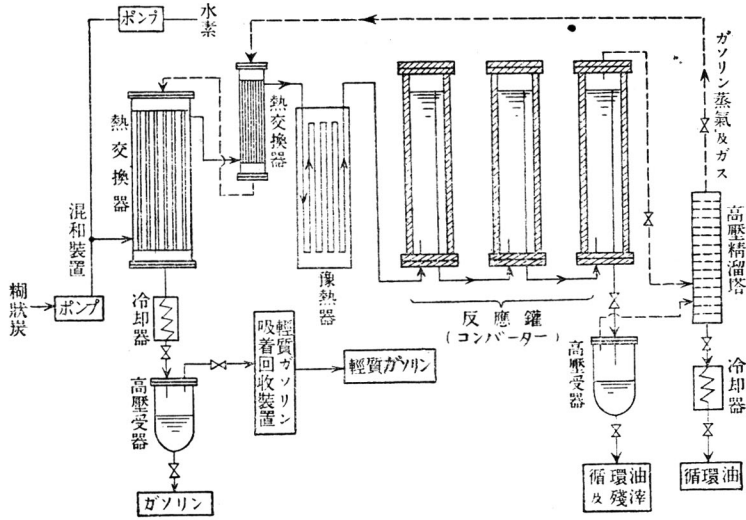


第2圖 石炭低温乾溜裝置圖

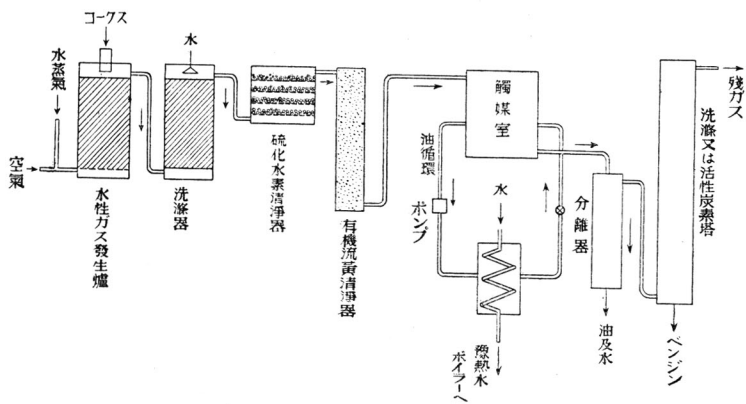
(回轉爐式) (日本製鐵, 輪西製鐵所)



第3圖 石炭液化装置圖



第4圖 フィッシャー法装置圖



列強諸國の人造石油政策

小林久平

世界各國に於ける軍事上の石油需要量は判明しないが其他に關して文献によつて大體の推定を記し併せて各國の人造石油に對する政策を概記する、先づ世界各國の産油量及び消費量を表記する。(1936年分ノーマン氏の推定量) (筆者は栝を石に換算し6石を1甕とし甕に換算したるもの)

	1936年石油産額	全産額に對する%
合衆國	15,790 萬甕	61.2
露西亞	2,798 "	10.8
ヴェネツエラ	2,223 "	8.6
ルーマニア	958 "	3.7
イラン(波斯)	911 "	3.5
其他	3,126 "	12.2
合計	25,806 萬甕	100.0

	1936年石油消費額	全消費量に對する%
合衆國	15,805 萬甕	64.5
露西亞	1,953 "	8.0
英吉利	1,144 "	4.7
佛蘭西	613 "	2.5
獨逸	538 "	2.2
日本	403 "	1.7
伊太利	288 "	1.2
其他	3,738 "	15.2
合計	24,487 萬甕	100.0

(1) 歐米に於ける人造石油工業

英吉利——英本國に於ては殆んど石油を産せない然し領土内には數多の油田を有し世界全産油量の20%即ち約5,000萬甕を有して居る、然し是等油田への投資は1.5億磅に達して居るとの事である。而して一方獨逸のI.G.ベルギウス法即ち石炭液化法を採用してピリンガムに工場を建設し昨年より運轉し石炭から人造石油年10萬甕、低溫タール高壓水素添加から年5萬甕合計15萬甕生産の豫定である、英國の石炭需要量は表記の推定によれば1,144萬甕である、不足はないのであるが有事の爲めと一方には炭坑業者保護及び失業者救済の爲めとであると、兎に角將來は益々人造石油工業を助長する方針となつて居る、人造石油は凡て無税とするのみならず人造石油生産1ガ

ロンに對し4片(0.280圓)の補助金を與へ、一方輸入ガソリンに對しては1ガロン8片(0.560圓)の高税を課して居る、現今倫敦市ガソリン1ガロンの市價は1志2片(約1圓)である。

合衆國——表記の如く年産15,790萬甕で消費推定も亦之に匹敵するが稍々もすれば過剰である、故に生産制限を行つて居る状態である。而して其一部分は勿論輸出して居る、政府では人造石油製造の必要を感じないのである。

獨逸——年需要約500萬甕で内約200萬甕がガソリン用に充てられるのである、獨逸は眞面目に石油の生産に努力して居る、大綱を2とし(イ)油田開發(ロ)人造石油工業助長を目標として居る。油田開發策としては石油試掘費は成功井を見る迄は鑿井費の半ばを補給する、但し成功の上は1部政府に返金するのである、1928年には自國內の産油量は僅かに9萬甕に過ぎないのが1935年には約43萬甕の石油を産出する事となつた、製油所は33ヶ所で處理原油は241萬甕となつた。人造石油及び代用燃料油工業助長策として大々的に政府に於て獎勵補助して居る、自動車揮發油へ混入使用のベンゾールは年平均約30萬甕である、1立方メートルの燈用ガスよりベンゾールは20~30瓦副産される。目下建設中の工場完成作業の曉には石炭液化法(I. G. ベルギューズ法)よりの石油50萬甕(ロイナ工場35萬甕、マグデブルグ工場17萬甕、ポーレン工場17萬甕、シュオルフェン工場12.5萬甕)、フィッシャー・トロプ、シュ法よりの石油11萬甕(ラウクセル工場4萬甕、オルテン工場3萬甕、オルベルグ工場2.5萬甕、ルーランド工場1.5萬甕)合計11萬甕、將來擴張及び新規計畫完了の曉は70萬甕とも稱さる、自國産原油60萬甕(豫定)混用無水アルコール20萬甕と見て合計約200萬甕だけは自給自足の豫定であると報ぜられて居る。獨逸に於てアルコール混用は昭和4年(1929年)から法令で強制執行されて居る、又輸入ガソリンに對しては1ガロン40錢餘の關税が課せられて居る關係上前記の如く世界各國中ガソリンの價格は最も高い様で1ガロン1.850圓である、人造石油工業が成立する様に出來て居る。獨逸では石炭800億甕褐炭300億甕の埋藏量があり、アルコールの原料たる木材も亦豊富であるとの事である。

佛蘭西——年石油需要800萬甕、自國內産油は僅かに8萬甕に過ぎないがイラク油田に於て50萬甕を得て居る、然し大に猶不足の境遇にある、政府は1925年に燃料局を新設し石油業法を制定した、而して製油に對しては關税を高率とし原料油に對しては低率とし國內に多くの製油所を設くる事を獎勵し之を補助し貯油主義を執る事とした、此政策は大成功を收めたと云ふ、即ち殆んど製油の輸入を見ざる様になつた、然し原油は益々輸入に待つあるのみである、國內には石炭も少く、人造石油工業も原料關係から前途頗る望みが少ないとの事である。人造石油の工場も小規模のものが目下建設中である。我國では昭和9年7月に石油業法が實施された、又今回燃料局が新設さるゝ案が提出された、是等は多くは佛蘭西に則つたとの事である。

伊太利——年石油の需要量約300萬甕であるが國産原油僅かに2~3萬甕である、エチオピア戰爭も一説には石油關係であると云はれて居る位である、國內には石炭 褐炭及び木材等何れも豊富でない、従つて是等を原料とする人造石油工業の成立も困難と見られて居る、従つて極力石油の消費節約、代用燃料油の研究等に努力しつつある、例へば自動車10臺毎に必ず木炭自動車1臺を加ふべしと云ふ様な法令をも出して居る。

露西亞——年産石油 2,800 萬瓩で需要量は約 2,000 萬瓩である、従つて餘剰がある、人造石油工業の必要がない程石油資源に恵まれて居る國である。

(2) 本邦の人造石油政策

本邦年石油の需要は 400 萬瓩と見られて居る、(軍需用及び船舶用を除く)内地産石油は僅かに 40 萬瓩を出でないのである、私は山本研一氏其他等と各種の人造石油、合成石油製法に關して實驗した、其結果是等人造石油、合成石油は確かに出来る、然し是れが工業化には充分の研究を要する、到底經濟的に有利に操業するは困難である、之が工業化には政府に於て充分なる保護獎勵を與へなければならぬ、如何に不經濟であつても斯業は是非共實施せねばならぬ旨を主張したのである、一般には人造石油と云ふ事に重きを置かぬ有様であつた、獨り海軍燃料廠にあつてはずつと以前から此處に着眼し各種人造石油の製法特に石炭液化に關して研究されて居つたのである。然るに商工省の如きは一時緊縮政策のため燃料研究所を閉鎖せんとする如き無謀の事態もあつた、大藏省の如きも千數百萬圓の投資を拒んで或有望な外國油田獲得機會を失つた事もある、然るに最近國際情勢切迫の結果我政府も愈々本格的に石油國策樹立に邁進する事となつたのである。

本邦石油國策の大綱は佛獨に則つて居ると思はれる、即ち昭和 9 年 7 月より石油業法を實施した、又今回燃料局を商工省内に新設せんとする、是等は大體佛の石油統制法を骨子としたのである、又今回帝國燃料興業株式會社法案及び人造石油製造法案の如きは獨逸の人造石油工業の保護助長を骨子としたものと思はれる。

我政府の發表せる國策としては (1) 内外油田の積極的開發 (2) 代用燃料工業の積極的發達助成 (3) 無水アルコールの混用強制が主要な綱目之れが實行具體案としては (1) 燃料局の新設 (2) 燃料研究所の擴張 (3) 帝國燃料興業株式會社の設立 (4) 無水アルコール製造工場の新設等である。

燃料局の新設に關しては此處に説明を要しない。燃料研究所の擴張は總經費 2,000 萬圓の内昭和 12 年度に 500 萬圓を支出し原料炭 10 萬瓩を處理するを目標とし石炭低溫乾溜、石炭液化及び合成石油製法の 3 種に就て半工業的に實驗研究し是等の企業に對し一定の方針を與へんとするもので獨逸の成功せる範に倣つたのである。帝國燃料株式會社法案は第 71 議會に提出され去る 3 月 23 日及び 25 日議會にて當局者からの説明があつたのである。詳しい事は判明せぬが大體は次の如きものと思はれる。最初の資本金は 1 億圓で政府民間半額出資である、資本金 1 億圓に對し 5 ヶ年計畫で社債等の形態で 22,500 萬圓を集め結局 75,000 萬圓の事業費とする、之れが用途は 7 ヶ年完成の事業とし炭坑開發費 12,700 萬圓、石炭低溫乾溜事業費 11,500 萬圓、石炭液化事業費 33,500 萬圓、合成石油事業費 11,400 萬圓其他合計 75,000 萬圓となる、工場數は 26 工場である。石炭液化工場は九州、常盤、北海道で 4 ヶ所、朝鮮樺太各 2 ヶ所、滿洲 3 ヶ所、計 11 ヶ所、合成石油工場は九州、常盤、北海道にて 9 ヶ所、樺太 1 ヶ所、滿洲 2 ヶ所、合計 15 ヶ所を目標とし各工場は操作單位は年約 10 萬瓩生産を目標とするのであるから大體 7 ヶ年計畫完成の曉には 260 萬瓩の生産となる。即ち需要半ばを充し得る事となる、但し將來の需要増加激しければ猶其半ばも充當し得難いのである、石炭液化法によるガソリン 1 ガロンの生産費は昭和 12 年度は 0.730 圓、而して昭和 18 年度に至ると 0.570 圓との豫想の由である。現在ガソリン 1 ガロンの市價は 0.560 圓

であるから 1 ガロン生産に對し政府は 0.212 圓の補助金をを交附する考へであつて、此補助金は 9,500 萬圓に上り、又民間側の配當補助金は 1,900 萬圓に當るとの事である。民間側の出資に對しては年 5 分の配當を補償し政府出資に對しては年利益率 6 分に達する迄は無配當にするとの事である。無水アルコール工場建設は 7 ヶ年計畫で總經費 4,000 萬圓、初年度割は 480 萬圓、7 ヶ年後には工場は 60 ヶ所年 18 萬甔生産を目標とする、一工場の單位生産は年 3,000 甔である、初年は 7 工場建設とし其單位も略決定して居る、完了の曉には馬鈴薯、甘藷の作付反別 18~20 萬町歩、生産無水アルコール 120 萬石となるのである。

以上が目下の我人造石油政策の概略である。

3 總 括

國防上最も必要なるはガソリンと燃料重油との 2 つである、自動車用として、蒸氣自動車、壓縮ガス自動車、電氣自動車、炭粉ディーゼル自動車、木炭ガス自動車等が既に現れて居るがガソリンの節約代用と云ふべきである、飛行機用として壓縮ガス其他に關し各國共ガソリンに代るべきものを研究中であるが未だ完成せない、先づ當分はガソリンによる他途がないと思はれる。燃料重油の代用としては膠狀燃料油がある、微粉末を重油中に支持したものであるが勿論重油の節約を目的としたもので現在の所色々な缺點があるので小部分の使用に止まつて居る。大部分は重油による外途がない。

石油には表記の如く天然原油と人造石油の 2 つある、後者の主要原料は褐炭、石炭である、此處に於て原油埋藏量と石炭埋藏量に就て考察するの必要がある。

今日全世界に於ける石油の埋藏量は 50~70 億甔と計算されて居る、毎年 2.5 億甔採收するとせば僅かに 25 年を出ずして盡くる、新油田の開発ありとするも結局 100 年を出でないであらう。一方全世界に於ける石炭の埋藏量は 777,000 億甔と計算されて居る、石炭の用途は頗る廣汎であるも石油に比しては桁が違ふ、又我國液化用の石炭埋藏量に關し阿部良之助氏の報告に依るに本邦に於て 28 億甔、樺太に於て 17 億甔合計 45 億甔と計算されて居る、石炭より液化油平均 18% 生産すとすれば、年 200 萬甔の液化油を得んには 1,110 萬甔の石炭を要する、埋藏量を考察すれば天然石油の壽命の比ではない。結局將來石油が必需とすれば人造石油に據らなければならない、換言すれば資源として石炭を重んぜなければならない、我國毎年の石炭消費量は 4,000~4,500 萬甔であるが人造石油原料としても 1,500 萬甔を要する、石油問題に關聯して深く石炭資源に就て考慮せなければならない。要するに國防上 1 日も速かに我國策をして完璧の域に達せしめ度い事を希望するものである。(昭和 12 年 6 月 3 日記)

石炭の接觸的高壓水素添加法

石 川 平 七

1, 石炭液化の歴史

石炭の水素添加又は還元に関して最も最初に手を染めた人はベルテロー氏 (Marcelin Berthelot) で實に 1868 年の事である、氏は密封したガラス管中で 270°C で石炭と沃度酸の飽和溶液とを處理して原料炭に對し約 60% に相當する液狀物を得て居る。其後ダフルト及びミクラウツ (Dafert and Miklauz) 並にフツシャー及びトロプシュ (Fischer and Tropsch) 氏等によつても同様此反應に對する赤燐の促進作用が研究された。併し乍ら當時は現在の様に液體燃料に對する重要性が認められなかつたので餘り重要な研究として考へられなかつたのであるが其後次第に内燃機關に對する社會の注目が隆んになつて來たので 1910 年頃から再び此問題が検討される様になつて來た、其内最も頭角を現はした人は有名なベルギウス (Bergius) 氏である、氏は高壓管中にて石炭の成因並に人造石炭に關する實驗を試みた、即ち 340°C , 150 氣壓下に水と共に纖維素又は亞炭を加熱處理すると天然産の石炭と全く同一の諸性質を有する所謂人造石炭が得られ、更に此人造石炭と天然石炭に對し高壓水素添加を施すと何れも C/H 比の小さい液狀炭化水素油が得られたのであつて以上の事柄より氏は有名な石炭纖維素説を提唱して居るのである。其後 1921 年頃迄は高壓操業の困難と經驗の不足から工業的の進歩は殆んど見られなかつたのであるが此頃から石炭粉末と油狀物及びラツクスマツス (Luxmasse) と稱する酸化第二鐵を主成分とする一種の接觸劑を混和泥狀とし之を水壓器にて水素と共に 450°C , 200 氣壓下に作用させると良果ある事が同様ベルギウス氏に依つて 1921~1926 年の間に報告されたのである (Z. Angew. Chemie. 1921, 34, 341)。猶石炭を完全液化し様とする研究にはフィツシャー及びシュレーダー氏による蟻酸ソーダ、水性ガス及び炭酸ソーダと水素との混合物を使用する方法等があり、其後の研究者にはキング (King) フローレンチン (Florentin), グラハム (Graham), ワツターマン (Waterman) 氏等がある。以上述べたものは概して觸媒に無關係であつたのであるが 1927~1928 年頃より此觸媒の使用に基ずく高壓水素添加の研究が開始せられたのである、尤も Bergius 氏は Fe_2O_3 を主成分とする觸媒を使用する事を提唱して居るのであるが之は觸媒の意味ではなく寧ろ脱硫の目的であつたのである。グラハム氏は觸媒の使用を提唱したのであるが其結果は無觸媒の時 18.2% の不液化殘滓のあつたものが NiO 觸媒を使用すると 9.6% に、Ni (COO)₂ を入れると 7.2% に又モリブデン酸アンモニウムを使用すると 5.5% にそれぞれ低下する事が出來従つて油狀物收量を増大する事が出来る事を認めたのである。ラビカ (Hlavica) 氏 (Brennstoff-Chemie 1928, July 15, 229) はベルギウス氏の Fe_2C_3 に對する Al, Ca, Cu, Mn, Ni, Sn, Zn 等の氧化物及び鹽化物並に NaOH 及び KOH の助觸媒作用を比較し Zn, Ni, Co 觸媒は Fe_2O_3 に對し 2 倍の油狀物收量を見且反應時間を 1/2 に短縮し優良な油狀物

を得る事を認めた、但し觸媒の使用は反應溫度及び壓力には低下を現す效がなかつた、猶此結果から氏は水素添加作用を3つの階段に分けて居るのである、即ち 1、水素吸収による水の生成及び脂肪族炭化水素の生成 (300~400°C) 2、液化 (400°C前後) 3、ガソリン及び永久ガスの生成する分解 (400~500°C) の3階段である。其他フローレンチン及キング兩氏等は多價金屬即ち W, V, U, Mn, Fe, Cr 等の酸化物、硫化物又は窒化物を使用するフランス特許 (659, 462, 1927) を得た、其他 I. G. による NH₃、モリブデン酸アンモン及び硫化モリブデン等を使用する獨逸特許 (247, 582) 並に Fe, Co, Zn, Mg 等の酸化物、活性炭、コークス、珪酸ゲル、アルミナ、炭酸石灰又は粘土等の使用が良果ある事を認めたのである。以上の觸媒を見ると何れも週期表中 3~5 屬又は 8 屬の金屬であつて容易に還元される事のない且硫黄等に對し毒とならないものである。此他觸媒の使用に際し豫熱の有効なる事又 350~400°C にて豫め CO₂ ガス又は酸化窒素ガス中にて加熱すると更に良果ある事が知られて居る等多くの特許がある。尙最近に至つては液化装置に對する工學的の問題が諸所に研究される様になつて來たのである、即ち I. G. の特許に見らるゝ如く 450°C, 200 氣壓下に石綿と ZnO とを混合した粉炭原料泥狀物を水素とカウンター・カーレント (Counter Current) に接觸せしめつゝ反應さすもの、又オットー (C. Otto) 氏は粉炭泥狀物を平行した細管中に流し水素と同様に反應するもの等多くの考案がある。又最近水素添加に對する基礎的研究が進歩した結果此液化装置を2段乃至3段に分けて操作する傾向となつて來て居るのである。以上を要するに石炭の液化はベルギウスの高壓水素添加の出づる 1912 年頃迄を搖籃期、1921 年頃迄の觸媒の添加が現れる迄を幼年期、又 1930 年頃迄の觸媒的效果の確實性が認めらるゝに至りし迄の少年期及び現在の青年期の四に分ける事が出來ると思ふ。

2. 石炭液化に關する代表的諸研究

最初にフツシャー及びシュレーダー氏の研究を擧ぐると氏等の最初の方法は蟻酸ソーダの水蒸氣熱分解による水素添加の方法であつて即ち $\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{NaOH}$ なる反應による發生機水素を利用せんとしたのである。加壓釜中にて 400°C に是等を處理する時は石炭中より著しくエーテル可溶分を増大すると云ふのであつて石炭が古くなるに従つて此可溶分を減退するのである。褐炭に於ては 30~50% を示しエーテル可溶ターの元素組成は C=85%, H=8% であり、之を蒸溜すると 100~200°C; 4.1% (流動性油), 200~250°C; 9.4% (液狀), 250~300°C; 10.4% (粘稠), 300~350°C; 48.6% (糊狀), 殘滓; 27.5% (半透明褐色固體) である。又エーテルに抽出不可能殘滓は之を乾溜するとタール; 23~27%, コークス; 50% を收めた、又蒸氣蒸溜を行へばタール收率は 30~35% である。又氏等は $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ の反應に於て生ずる發生機水素の有效性をも認めたのである。

尙ヤイガー (Jaegar) 氏は $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2$ を加壓下に加熱すると蟻酸ソーダが出來る事のシュレーダー氏の方法を此水素添加に應用し褐炭と規定重炭酸ソーダ液との混合物を 400°C, 100 氣壓下に2時間處理して 36% のエーテル可溶物を得たのであつた。

次にベルギン化法による水素添加を述べると大略次の様である、高温高壓下で水素氣流中で石炭を處理する事をベルギウスの名を採つて Berginization と云ふのである、1912 年の同氏の發明にか

ゝるものであつた、其後 1914 年フツシャー及びケラー氏(Fischer 及 Keiler)等によつても瀝青炭の高壓水素添加が研究された、而してタールの收率は通常の低温乾溜の 3 倍位であり此收量は水素の加壓度に比例して居る事が認められた。更に Bergius 氏は水素添加油の熱分解によつて揮發油を収むる事を研究し其最適温度の 450°C なる事、又最初添加さるべき水素壓は 100 氣壓即ち 450°C に於ては約 200 氣壓が最も經濟的である事を決定したのである。又氏は纖維素を 100 氣壓の水蒸氣壓に 340°C に 8 時間加熱する事によつて有名な人造石炭を得、更に之を氏の提唱した条件下にて水素添加してベンゼン可溶のタールを 70% も含有する事を認めた。而して此場合の抽出油は天然産石油に類似して居る、石炭に對するベルギウス氏の最初の特許は 1914 年 8 月 1 日の英國特許 18,232 であつて“石油及びアンモニア其他の製造に對する石炭及び類似物質の處理方法”である、其特徴とする處は 10 氣壓以上の水素氣流中で $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ で石炭又は其他の固體炭素物質を處理するのであつた。此条件下では低沸點を有する炭化水素油が得られ、又水素の代りに水素を含んだ水性ガス又は水素を發生する Calcium hydride の如きものも使用される、尙此系に石油の如き溶劑を入れて生成物を可溶ならしめる方法も更に良果ある事を附言して居る、又窒素化合物は反應罐中にて NH_3 となり、フェノール型のものも收められる、其後ベルギウス及びビルヴェテラー氏(Bergius and Billwiler)等は溶劑使用の効果、水素使用量と石炭種との關係、タール收量並に其性質等が研究され、其他氏は連續操作に關する考案も發表して居る。

ダーシー (Darcy) 氏は 1925 年石炭其他油脂類に就き $200\sim 800\text{kg}/\text{cm}^2$ と云ふ如き高壓水素氣中にて水素添加を試み何れのものよりも天然石油と全く同一なる原油を收めて居る。

ナッシュ及びシャトウイ氏(Nash and Shatwell)等は 1924 年石炭を水素添加するに際しフェノール及び重き石油溜分を溶劑として使用する事の有効なるを認め、更に Clarain durain 及 Fusain の順に水素添加し難きを認めた、其後スキナー氏及びグラハム氏(Skinner and Graham)も同様な實驗を行つて居る、又グラハム氏は 1929 年頃英國ピリンガム(Billingham)の試験工場にて原料炭に就き研究した結果 Para-bituminous Coal (Seyler's Classification) が最も適當なる事を報じて居る。即ちスキナー及びグラハム氏等は内容 31 の 60 回轉(分)する加壓室中で 200g の石炭粉末を 100g の石炭酸に懸垂して最高 $145\sim 150$ 氣壓で 430°C にて 8 時間處理し生成物は Al レトルトで 150°C 迄を溜出し之を稀苛性ソーダで洗滌し、殘油は更に chloroform で處理し各成分を定量した、ガソリン收量は 1 當り 25 ガロンで他は重質油である、上述の如く C;H 比 $15.5\sim 16.5$ の para-bituminous Coal が最も良果を示した。又此目的には Fe_2O_3 及 NiO よりもモリブデン酸アンモンが最も接觸劑として有効なるを認めたのであつた。

其後クリング及びフローレンテン(Killing and Florentin)氏等も水素添加に關する實驗結果より石炭中の 2 成分が 2 段の水素添加を受くる事、即ち第 1 は容易に脂肪族系統の化合物を得るもの、他はリグニンから來たもので容易にベルギン化し得ないものであつて此ものは觸媒の存在によつて初めて液化されるのである、此場合はフェノール系の溶劑が最も適當である。

日本に於ても 1928 年頃大島義清氏及び田代氏等は朝鮮産褐炭の水素添加を試み壓力—温度曲線を検討し、二つの變化點あるを認め第 1 は加熱を繼續しても温度が下がる點又他は温度が上昇しても

壓力が増加せざる點であつた。

3. 水素添加機構

褐炭又は瀝青炭粉末に適當な觸媒を入れ更に初壓 100 氣壓位の水素ガスを封じ込み次第に溫度を上昇すると其壓力・溫度曲線は大略次の如き形狀を描くのである、即ち 370°C 位迄は壓力は水素のみの膨脹に基ずく壓力曲線の上に一致する様に直線を示すのであるが更に溫度を上昇すると曲線は急に下向となつて來るのである、此現象は明らかに水素吸収を意味する、更に溫度を上昇すると 450°C 位迄は此傾向を現すのであるが此溫度以上では再び曲線は上向になつて來るのであつて此限界では水素添加高分子生成物の分解に基ずくガス生成が推定せられるのである。而して過去に於ける諸氏の是等研究結果を綜合すると此石炭水素添加の熱的過程を次の 3 階段に考ふる事を得る。即ち第 1 階段は 300~400°C 間に於ける水素の急激なる吸収であつて此過程では石炭は次第にアスファルト様物質に變化され軟化されるのである、次に第 2 階段に於ては更に徐々に水素を吸収して脱酸、脱硫及び脱窒作用に基ずき水、硫化水素及びアンモニアを生成し第 1 段に於ける生成物は所含灰分及び一部有機物質を除いては完全に液化されるのである、更に第 3 段に於ては是等の液化された高分子物質が分裂してガス及び低沸點炭化水素を生成するに至るのである。英國合成硝酸及びアンモニア會社のゴルドン (K. Gordon) 氏は石炭中の窒素、硫黄及び酸素は凡て化合状態に混入されて居るものとし N は NH_3 に、S は H_2S に又 O は H_2O として石炭中の全水素より是等の水素を控除し C; H の正味の比を計算して次表を得たのである。

石炭種	C%	H/C(原子比)
リグナイト (Lignite)	65	0.25
カナル炭 (Cannel)	85	0.75
コークス炭 (Coking)	83	0.64
不粘結性炭 (Non-Caking)	79.5	0.51
無烟炭 (Anthracite)	92	0.35
タール類	C%	H/C(原子比)
低温タール (瀝青炭)	83	1.1
高温タール (瀝青炭)	87	0.8
低温タール (瀝青炭)	83	1.4
石油類	C%	H/C(原子比)
原油	85~86	1.4~1.7
燃料油	86	1.0~1.5
ガス油	86	1.75~1.85
燈油	86.5	1.9
揮發油	85.5	1.9~2.1
モーターベンゼン	91.5	1.1

石炭水素添加生成物	C%	H/C(原子比)
重油 (Heavy)	88	1.03
中油 (middle)	86	1.34
揮發油 (Petrol)	87.5	1.69

即ち最低 Lignite $\text{CH}_{0.25}$ より最高石油 $\text{CH}_{2.2}$ である、又石炭の主成分の平均分子量として考へられて居るものは約 2,000, 燃料重油のそれは 370, 軽油 260, 燈油 175, 揮發油 100 であつて石炭物質を油化又は低分子量炭化水素油にするには次の三つの要件が絶対に必要である。(1) 酸素硫黄及び窒素を速に除去する事、此目的には使用する觸媒は硫黄に抵抗力あり、且高温度壓力に安定なるものを選択する必要がある、又此反應は凡て發熱反應である、(2) H/C 比を $\text{CH}_{0.55}$ から $\text{CH}_{1.7}$ に増加する事であつて原料炭の分子量大なる程及び變化すべき揮發油の分子量が小なればなる程高温度が必要とされる、(3) 分子量を 2,000 より 100 に變化せしむる事であつて此水素添加熱分解 (Destructive Hydrogenation) に於て最も困難を感じる事柄は脱水素反應を抑制する事である、其理由は熱分解及び之によつて生ずる輕質不飽和炭化水素の水素添加の温度に於ては重質油は脱水素反應を誘起する爲であつて従つて此の熱分解水素添加に際しての最適條件が存在する譯である、即ち水素添加に於ける支配因子は (1) 原料炭の分子量 (2) 觸媒 (3) 水素の壓 (4) 温度 (5) 反應時間等である。高分子炭化水素の分解温度は 400°C 以下である、分子量小なればなる程高温度が必要とされる、一般に石油高分子炭化水素が分解する際には二つの型がある、一つは二つの目的とする炭化水素分子に分解される場合であつて、他は目的とする分子とガス分子とに分解されるのである。原料分子が飽和性であれば前者の傾向があり、不飽和性であると後者の傾向が大となるのである、而して此分解の際に生じた不飽和炭化水素は其瞬間水素添加される、此理由で高不飽和性で高度に縮合された原料炭に對しては豫備的水素添加の後熱分解水素添加を行ふ事が有利である。

今若し分解反應が水素の無存在に於て行はれたとすれば不飽和炭化水素と芳香族炭化水素とが先づ生成され不飽和炭化水素は更に重合分解してコークスと水素とになり芳香族は其儘殘存するのである、併し若し水素添加が充分行はるれば輕質飽和パラフィン系炭化水素及び一部ナフテン系の炭化水素が得られる。此輕質油は一般にアンチノック性でない。前述の如く分解水素添加に於ては其副反應として重合に基ずくコークス化及びガス生成であるが之は水素の分壓を充分大ならしむる事、即ち加壓度の上昇と活性觸媒との存在によつて此目的を充分達する迄に至つたのである。猶前述の如く、石炭の種類、水素壓、觸媒及び反應時間等により最適温度があるが、此最適温度以下で操作すると水素添加及び高分子物質の熱分解が充分でない爲め唯重質油が生成されるのみである、反之以上の温度であると熱分解温度が高過ぎ分解速度は著しく早くコーク様固體物質を生成し又ガス量を増大する、水の生成が少なく更に酸素の含量大なる油が得られる。

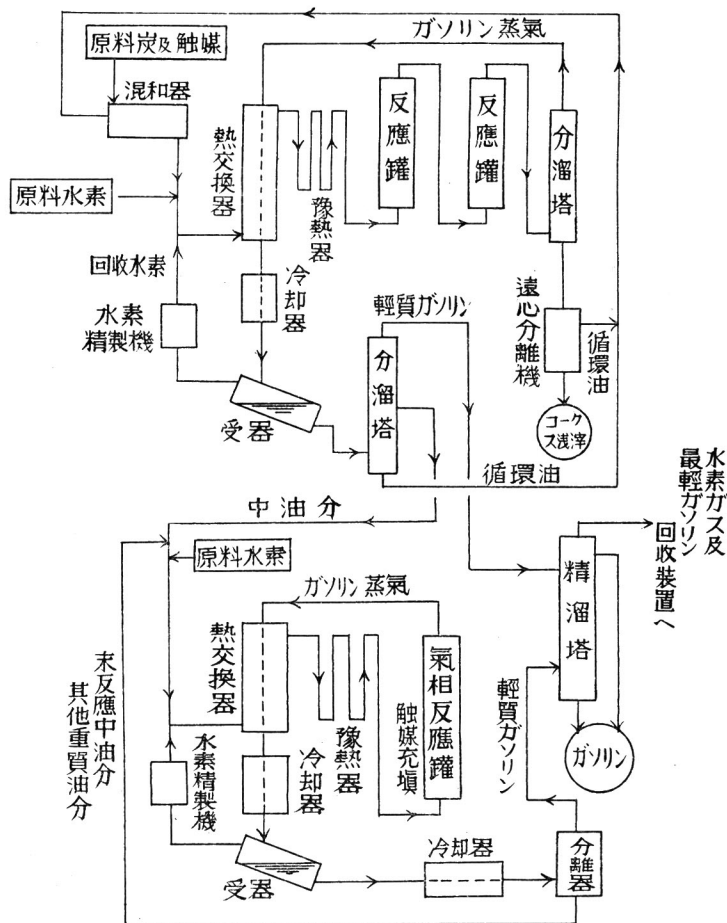
次に氣相水素添加の事を少しく述ぶると此原料油は主として石炭水素添加からの中油であつて之を更に熱分解水素添加して揮發油を得るに資せられる。即ち此中油は更にフェノール、鹽基及び芳香族炭化水素である爲と分子量が小さい故に更に高温度が必要とされる、即ち油蒸氣と高壓水素とが更に觸媒によつて反應され水素添加と熱分解とを受けて芳香族及びナフテン系炭化水素を生成する、此

操作を高温で行へば芳香族の収量を増大する、工業的には此氣相水素添加法により此中油が還流されるのであつて原料中油に對し 80~90% の揮發油、5~6% の水及 10~20% のガスを收むる。

以上の理由により最近の石炭液化の工業的操作法は之を 2 段乃至 3 段に行ふ事が合理的とされて居る、即ち最初の液化は比較的低温度 (430~450°C) に於て主として水素添加と 1 部熱分解とによつて石炭を出來得る限り多く液化する程度に止め不凝縮の炭化水素ガスと炭素の生成を防止し、次に生成せるガソリン分は之を分離し残油中より次の溜分を蒸溜分離し此溜分に對し液相又は氣相に於て更に高温 (470~490°C) に水素添加熱分解を行ふものである、而して最高沸點を有する最後の釜残中溜分は之を遠心分離機法又は液劑法によつて不液化残滓より分離し之を次の操作の石炭粉末泥狀物調製油として使用するのである。此原料調製油を循環油 (Recycled Oil) と稱して居る。

此 2 段又は 3 段の操作に於ては最早原料が液體であるから操作が容易であるばかりでなく觸媒の取扱及び其壽命等も極めて容易且長いため觸媒を擔物に附着せしめ之を粒狀に固めて反應管に充填し一方より豫熱したタール及び水素ガス混和物を通過せしむるのである。

次に I. G. で行つて居る作業系統圖を更に略して説明すると次の如くである。



以上の如く其第1階梯の水素添加は現在の所諸氏の研究結果を視ふと大體之をベルギウス氏及び I. G. 等の方法によるものと凡て同一であると云つても過ちでないと思ふ。只最近の傾向は得られた中油分又は重油分を如何に水素添加熱分解によつて能率良く之をガソリンに誘くかゞ研究されて居る様に思はれるので次に一般タール類の熱分解水素添加に就いて少しく述べ様と思ふ。

200~400 氣壓の高壓水素の存在の下にタール又は油を 350~500 °C 加熱して所謂“Cracking”を行ふと水素添加作用は餘り起らないで 20% 前後の輕質油 (ガソリン), 炭素, ガス状炭化水素及び重合生成物が生成されるのである。要するに熱分解作用の方が水素添加作用に比し其反應速度が甚だしく旺盛である爲めである。併し若し觸媒の存在があれば其活性度の差異により 30~75 % 位の收率で主として輕質油が收められるのである。即ちタール油の加壓水素添加熱分解の要諦は是等2段に起る變化即ち破壊分解と水素添加作用との兩反應速度の調節によつて圓滑に行はれるのである, 即ち此操作に於ては前述の水素添加作用と同様觸媒の水素添加促進作用を利用しなければならない。従つて若し高活性度の觸媒さへ調製する事が出来れば高重合性の物質及びガス状炭化水素の生成を共に完全に防止する事が出来, 目的とする輕質油のみを收むる事が出来るのである。生成物はガソリン, 燃料油, ディゼル油及び潤滑油等であるが主成分が大體芳香族であるから一般にディゼル油及び潤滑油には不適であるがガソリンはアシフトク性で従つてオクタレ價は高く反對にディゼル油の方はセテン價が低い。

4. 觸 媒 に 就 て

只今迄に述べた様に石炭の水素添加熱分解に際しては特に觸媒の問題が最も重要である。觸媒に關しては現在多數の觸媒が提案されて居るが其共通性は硫黄其他の毒に對して抵抗性大且高壓水素に對しても非還元性の性能を有し而して堅固なる耐熱性と活性とを有する事が條件となつて居る, 而して最近に於ては是等觸媒に對しX線的な研究をなす學者さへ出て來たのである。

以上述べた如く此反應は全く觸媒の活性と壽命と再生とによつて工業的の問題と結び着いて居るのであるから觸媒に就き述べると多くの金屬及び其化合物は接觸作用を持つて居るのであるが就中最も良好なるものはハロゲン及び其化合物とモリブデン及びタングステンの化合物とである, 併し工業的操作の點でハライドは使用不可能であるから現在の所後者に限られて居るのである, 特に硫化モリブデンが最適である。次に觸媒の使用法には二つあつて1は原料油に一定の割合に添加し動的に行ふもの, 今一つは反應管に充填して靜的に原料油を通過反應せしむる方法である, 併し前者の動的使用法は第一工程である液化工程にのみ使用されて居るが之を回収するにしても相當の困難と失量とがあるため第2工程では後者の靜的使用法が有利である。又反應系に於ける油の状態により氣相と液相との2型式があり主として分子量小にして低沸點原料油にありては水素添加に高温を要するため氣相に, 又分子量大なるものにありては低温に於て之を行ふため液相に於て之を行ふ結果となる。靜的觸媒の必要なる條件は 1, 高活性で壽命永き事, 2, 再生容易なる事, 3, 粗鬆度が大き且活性面を有効に使用し得且原料油の通過による機械的の力により粒狀を破壊されざる事, 4, 反應熱の生成によつても局部加熱の聲を避くるため熱の高良導體である事等である。是等の諸條件があるために現在の所では觸媒の有効面を廣くするために丈夫な粗鬆質の粒狀擔物を使用するのであるが

此種のものは多く熱の不良導體であるから此處に困難がある。

英國燃料研究所の實驗を視ふと此擔物の種類に對する良否は次の如くである。此装置はキング及びマテウス (King and Matthews) 氏等の使用したもので反應管は粒狀觸媒が充填され之を外部より電氣的加熱し所定の溫度で連續操作するのである、觸媒は凡て容積で比較し 500 cc. である。又調製法は本觸媒をモリブデン酸アンモンに取つたので此ものを溶液で粒狀擔物に浸み込ませ 25 % 含有品を調製して 120°C に乾燥する、之を反應管に充す、此モリブデン酸アンモンは水素添加中原料中の硫黄化合物より生成さる、硫化水素のため硫化モリブデンに變化するのであつて水素添加操作の初期 12 時間位は徐々に其活性を増大するのである、而して最高活性に到達してより 24 時間實驗が行はれるのである、實驗條件は反應管の入口の溫度 450°C 中以後の溫度 480°C、反應壓は 200 氣壓、又反應油の抜取量は 1 時間 200cc. の割合である。原料油は低温タールで比重 1.049 タール酸含量 18.3%, タールベース 2.2%, 中性油 33.1% (200°C 以下 7.1%) でピッチ 46.4% (360°C 迄溜出殘滓) である。

	觸媒重量g.	生成物見掛比重15°C	タール酸重量%	ガソリン重量%
シリカゲル(赤熱燒成品)	500	0.887	13.6	36.2
廢シリカ殘滓	400	0.886	11.1	37.5
シリカゲル	368	0.877	12.2	38.6
粘土 (Alluvial clay)	517	0.869	9.1	49.8
糊狀アルミナ(Alumina Paste)	287	0.860	7.3	45.4
ボーキサイト (Bauxite)	656	0.846	1.4	47.0
アルミナゲル	483	0.828	0.1	54.4
活性炭 (1/8" 粒度)	307	0.826	0.9	57.6
同上 (3/32" 〃)	250	0.810	0.8	57.8

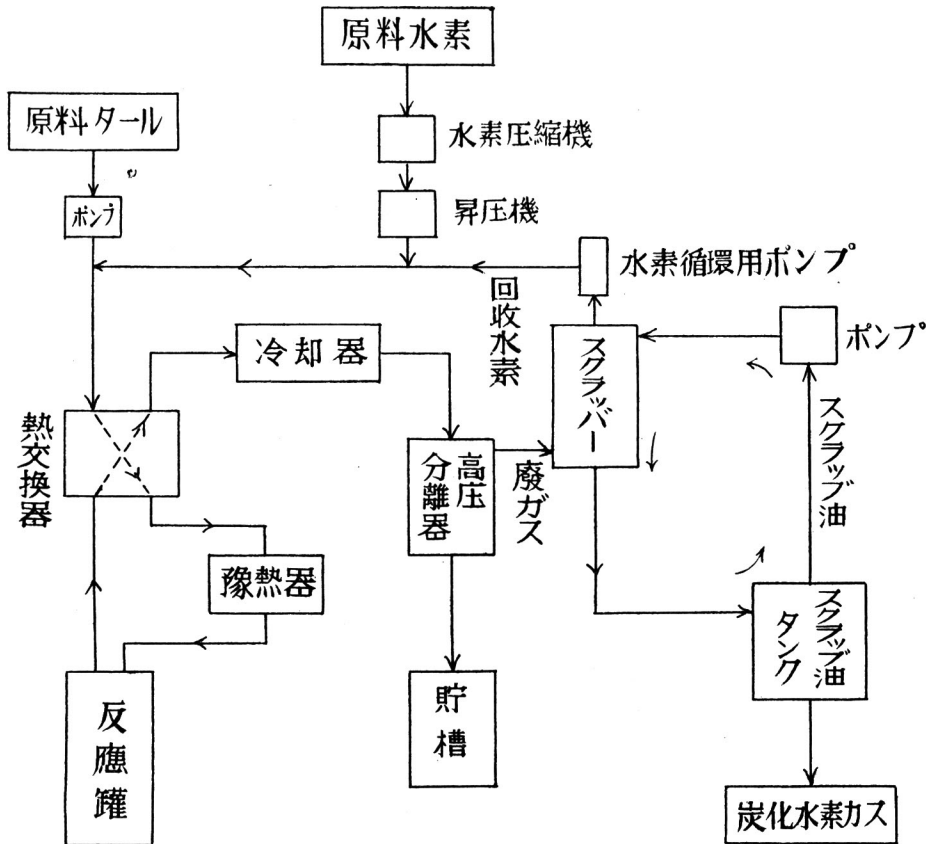
即ち活性炭が最も良好な擔物で、次に Aluminagel である。更に 96 時間連續操作によつて其壽命の點を試験したのであるが兩者共殆んど變化なく極めて良好である、併し炭素の方は經濟的の關係と再生不可能の點で工業的に使用する事は困難であると思ふ。従つてアルミナゲルが最も良好である、此アルミナゲル擔物の觸媒の再生は之を 500°C で空氣中で酸化するのが最も合理的であるとされて居る、觸媒の活性減退の原因は觸媒の被還元作用によつて微粒子に破壊され従つて原料油中の高分子炭化水素其他の吸着、及び分解による高度重合生成物が吸着されて活性面を被覆するためであるとされて居る。此他最初の觸媒調製の際には之を豫め 500°C に大氣中で加熱すると一層活性を増進する事が出来、又觸媒は之を豫め硫化水素で處理して硫化モリブデンにして之を使用すると更に一層有効である事が知られたのである。更に硫化モリブデンの安定性は存在する硫化水素の分壓に支配されるのである。即ち $\text{MoS}_3 + \text{H}_2 = \text{MoS}_2 + \text{H}_2\text{S}$, $\text{MoS}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{S}$ であつて觸媒としては MoS_2 の存在が必要である、 MoS_3 の解離及 MoS_2 の空間群的研究が諸所に行はれて居る。

又タール原料の種類によつて著しく水素添加の様子を異にするのである、即ち乾溜溫度の高いタ

ール程水素添加しにくくなる、高温タール等は此操作法で行つても最高 5~10 % 位のガソリンが得られるに過ぎないのである、又觸媒の活性減退度も全く同様に乾溜温度に比例して居るのである。

5. 反應廢ガス中の水素回収

後述の如く石炭の水素添加熱分解の際には最低 5% 位の水素を要するのである、而して水素は高價であるから之を経済的に使用する問題が起るのである、是等の見地から反應廢ガス中から生成したガス状炭化水素を除去して水素を精製しなくてはならない、又生成タール中にも水素が溶解して居るから是も出来るだけ回収しなくてはならない、此廢ガスを殘ガス (Residual gas) と云へ、又溶解して居るガスを溶解ガス (Dissolved gas) と云ふ。殘ガスの方は低温タール中を低温高壓下に通過せしめて H₂ 含量 80~90% のものとして再使用するのである、又溶解ガスの方はタールを常壓にすると同時に揮發されるから之を回収する、而して此ガスは約 50% の水素と 50% の炭化水素を含有して居るから之を廢ガスと同様に處理して使用するのであつて此處に面白い事は水素と炭化水素ガスとの溶解度曲線は反對にして低温タール又は水素添加油に對しては水素は温度上昇と共に増大し、炭化水素ガスは減少する、常温氣壓では等の油 1cc. 中には 0.05~0.09g の水素、又は 0.6~0.9g の炭化水素が夫々溶解される。英國燃料研究所に於ける半工業的低温タール水素添加装置及び水素回収系統圖は次の如し。



以上の事柄を參酌して現在英國 I. C. I 會社はピリンガムに於て工業的大規模に行つて居る方法は石炭粉を脱灰し之に觸媒と循環油とを混和して泥狀物となし之に 200 氣壓前後の水素を添加し比較的低温で先づ液化し、次に之を分溜して揮發油を除去し、次の燈油及び輕油分は氣相に於て再度水素添加熱分解し更に重油分は之を液相に於て同様處理し最も重質油は之を上記循環油として使用するのである。

斯くの如くして得たる揮發油は次の如く其成分天然石油と著しく異なるのである、一例を示せば

分 溜 試 験		成 分			
{	初 溜 點	30°C	{	不飽粘炭化水種	2.5%
	30% 溜 出	100°C		芳秀族炭化水素	46.0 "
	50% "	124°C		ナフテン系 "	47.5 "
	90% "	174°C		パラフィン系 "	4.0 "
	終 溜 點	195°C		オクタン價	79

[Abstracts From Original Papers]

Study on Temperature of Cellulose in the Sorption of Water Vapour.

By Sutezo Oguri and Toshio Nakaoka

In the present investigation the authors determined continuously by means of thermocouple the temperature of cotton cellulose which was subjected to the sorption of water vapour of constant pressure.

From the results of determination the following conclusion were obtained:

(1) The temperature of the sample rises instantaneously from the beginning of the sorption and attains a maximum, and then it lowers gradually and slowly to the temperature of experiment.

(2) On the sorption at constant temperature the temperature of the sample is higher under larger vapour pressure of water.

(3) The temperature rise, i.e. the difference between initial temperature and maximum temperature of the sample, depends on the temperature of experiment. The lower the experiment carries out, larger the rise of temperature it will be.

Ternary System : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$

By Shôhei Uno

Solubility measurements were given for the ternary system $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ at 0°C and the compositions of the saturated solutions with both $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $\text{NH}_4\text{-Alum}$ at 0° , 20° , 30° and 40°C were determined.

On the Empirical Formula to the Viscosity-Temperature Relation of the Lubricating Oil.

Heishichi Ishikawa, Keiji Tamagawa.

For the purpose of comparing, widely and accurately, viscosity variations to temperature or so-called viscosity indexes of lubricants, which is one of the most important properties of lubricant, the authors have proposed the viscosity-temperature expression to be derived from the essential physico-chemical means on viscosity of liquid, that is; firstly, considering the factors to effect viscosity by heating; the variation of aggregation state by the attractive force, collision probability, intermolecular vibration and molecular association of liquid molecules among each others, and then the formula was obtained; $\eta = \frac{a'}{(t+c)^b}$; t is temperature of oil, a , b and c are constants, and nextly, since Redwood's viscosimeter was employed in this viscometry and the relation $\frac{\eta}{\rho} = 0.00220 \tau - 1.715/\tau$ (τ = Redwood's viscosity in sec.) is hold, the above derived formula becomes the next form approximately,

$$\tau = 384.6 \cdot \frac{a'}{\rho(t+c)^b} + \frac{1.71}{\frac{a'}{\rho(t+c)^b}}$$

and for viscous lubricants as mobile oil, the 2nd term is negligible for the 1st. term at $\eta = \frac{a'}{(t+c)^b} > 0.2$ poise, hence the above formula is more simplified and the general formula is obtained;

$$\tau = \frac{a}{(t+c)^b}$$

in these, τ = Redwood's viscosity(sec.), t = temperature($^{\circ}$ C),

a , b and c = arbitrary constants.

The authors have considered, in this formula, the critical condition; when $t = -c$, $\tau = \infty$, and $\{-c\}$ is defined as the pour point at the certain experimental condition.

From this reason, the pour point was estimated by similar principle as the ball and ring method in melting point of asphalt and the other constants a and b are calculated by least square method from the experimental data; τ and t .

On the results of the experimental discussion to the commercial mobile oils, the polymerized fish oil, which is informed generally to improved the properties of lubricating petroleum oil by adding small quantity of it, and the mixtures of these oils, the following results were obtained; the above general formula was accurately hold in the range of the experimental error and the viscosity index and pour point of mobile oil are more improved by the addition of the quantity 10~20% of the above fish oil and the interesting relations are existed among the constants a , b and c .

Studies on Mobile Oil (Report II)
Regeneration of Waste Oil by Japanese Acid Clay (Part I)

By
Shinji Shoji & Tsuneta Yamaguchi

In the previous report (This Journal, 1937. No. 31, 63) the authors reported on the quality of various waste mobile oils which had been used for the lubrication in the internal combustion engines of motorcars. In general, compared with the original mobile oils, The waste oils showed the deterioration of qualities on account of decreased in specific gravity, viscosity, flash point and increased in volatilization loss, carbon residue, ash content, acid value.

The qualities of the original oil and waste oil which used in this experiment are as follows :-

Table 1

	Original oil	Waste oil
Specific Gravity (15°C)	0.942	0.921
Viscosity (Redwood, Sec.)		
{ 30°C	1245	287
{ 50°C	312	112
{ 100°C	50	41
Flash point (°C)	201	56
pour point (°C)	-11	—
Evaporation loss (%)	0.63	7.16
Carbon residue (%)	0.11	0.60
Ash content (%)	0.01	0.11
Acid value (water soluble)	0.013	0.040
Total acid value (Alcohol soluble)	0.169	0.246
Iodine value	23.9	19.6
Saponification value	0.0	1.8

The properties of the oils which were treated with Japanese activated clay are as follows ; -

Table 2

Amount of clay (%)	Oil temp (°C)	Color (Tag-Robinson No.)	A. V	Total	A. V	I. V	S. V
I	0	—	1 $\frac{1}{8}$	0.036	0.116	24.0	1.5
II	10	150	1 $\frac{1}{4}$	0.022	0.069	24.3	1.5
III	20	90	1 $\frac{1}{8}$	0.012	0.032	—	—
IV	20	120	1 $\frac{1}{4}$	0.014	0.026	—	—
V	20	150	1 $\frac{3}{4}$	0.011	0.040	23.1	1.5
VI	20	180	1 $\frac{1}{2}$	0.013	0.049	—	—
VII	30	150	2 $\frac{1}{2}$	0.011	0.033	19.1	1.3
VIII	0	—	9 $\frac{1}{4}$	0.023	0.120	23.0	1.1
IX	20	120	11 $\frac{1}{4}$	0.000	0.025	—	—

where, (I)~(V II) are the oils which had been deprived gasoline of the waste oil by heating, and (V III)~(IX) are the oils which had been deprived gasoline and carbonaceous precipitates of the waste oil by vacuum distillation.

From the results (Table I II), the authors concluded as follows :-

- (1) The clay treated oil after vacuum distillation showed excellent properties.
- (2) It seems that Japanese acid clay has the selective adsorption power for acid, but not for unsaturated or saponifiable matter in the mineral oil.

(Tokyo City Testing Laboratory)

〔雜 報〕

寄 贈 圖 書

東京工業試驗所報告	第 31—32 回	第 5, 1—3 號	東京工業試驗所
大阪工業試驗所報告	第 17—18 回	第 11, 12, 1 號	大阪工業試驗所
九州帝國大學工學部紀要	第 11—12 卷	第 7, 1, 2 號	九州帝國大學工學部
東京工業大學學報	第 6 卷	第 3—5 號	東京工業大學
臺灣總督府中央研究所工業部報告	第 177, 180, 183—186, 188		臺灣總督府中央研究所
臺灣總督府瓦斯研究所彙報		第 16 卷	同 天然瓦斯研究所
工業化學雜誌	第 40 編	第 3—6 卷	歐文書 工業化學會
日本化學會誌	第 58 帙	第 2—4 號	歐文書 日本化學會
理化學研究所彙報	第 60 輯	第 3—6 號	理化學研究所
化學工業時報	第 10 卷	第 10—23 號	化學工業時報社
セメント界彙報	第349—351號		日本ポルトランドセメント同業會
セメントコンクリート道路	第 45, 46 號		同 會
セメントコンクリート叢書	第 No. 23 No. 23 の 6, 10, 11, 13 號		同 會
電氣化學	第 5 卷	第 3—5 號及特別號	電氣化學協會
石油時報	昭和 12 年	第 3—5 號	石油時報社
色材協會誌	第 11 卷	第 3—5 號	色材協會
染織	第106—108號		染織文化社

前號發表以後住所勤務箇所異動

第 1 回	近 藤 次 郎	京都府新舞鶴町八島通磐手東入
第 2 回	山 本 泰 司	横濱市中區山手町 27
第 3 回	岩 間 義 信	東京府武藏野町吉祥寺 923
第 10 回	武 田 裕 雄	日本鐵業株式會社 新潟縣新潟市旭町 2 番丁 5244 の 2
第 11 回	小 倉 俊 夫	大連市清見町 61 の 3
第 12 回	堀 越 武 雄	大日本化學工業株式會社鶴見工場 横濱市鶴見區潮田町同社々宅
第 12 回	畑 中 申	日本香料株式會社 東京市牛込區早稻田鶴卷町 238
第 14 回	佐 藤 良 順	日本人造羊毛株式會社 大分縣大分町中島九條通 外山方
第 15 回	安 生 信 平	東京市麻布區六本木 1 番地 六本木莊 (電赤坂 4093)
第 15 回	福 島 巖 二	高壓化學工業株式會社 埼玉縣浦和市本太町 695
第 16 回	米 津 新 松	東京市葛飾區本田原町 89 立石莊アパート
第 16 回	呂 駟 九	東京市目黒區自由ヶ丘 33

- 第 16 回 山 田 一 夫 岡山縣倉敷市濱田町 尾原金太郎方
 第 16 回 藤 崎 四 郎 大阪府豊中市麻田 1191
 第 16 回 松 島 喬 茨城縣助川驛日立工場濱之宮役員合宿所

第 17 回 卒 業 生 住 所 異 動

- 伊 藤 周 藏 静岡縣沼津市域内西條町 98
 石 津 俊 夫 福岡縣大牟田市三坑町 8 東洋高壓工業株式會社大牟田工場内
 池 田 泰 三 山口縣德山市 徳山曹達株式會社内
 西 片 兵 衛 大連市裾野町 53 滿洲ペイント株式會社内
 徳 本 雄 吉 富山縣婦負郡速星村笹倉 日本化學工業株式會社々宅
 大 西 陸 雄 北海道勇拂郡苦小牧町 北光寮内
 大 森 作 三 静岡縣富士郡島田村依田原 東京人造絹絲株式會社内
 小 川 吉 一 兵庫縣加古郡高砂町次郎助町 萩原商會内
 小 倉 達 郎 樺太敷香郡敷香町 日本人絹パルプ株式會社内
 片 桐 進 富山縣婦負郡速星村笹倉 日本化學工業株式會社々宅
 横 山 省 吾 兵庫縣加古郡高砂町 鐘ヶ淵紡績株式會社々宅西の 77
 田 中 謹 吾 東京市蒲田區 307 東郷住宅 58
 珠 川 慶 二 横濱市神奈川區子安通 3 の 389 の 3 小倉石油燈水寮
 中 岡 敏 男 福島縣郡山市 日本製鍊株式會社郡山工場内
 宗 方 千 里 山口縣宇部市西區北町 1 丁目 長田武治方
 野 崎 勝 豊 福岡縣八幡市枝光犬川 日本化成株式會社俯玄寮内
 乘 松 惣 一 郎 栃木縣上都賀郡 古河鐵業合名會社足尾銅山内
 矢 野 進 福岡縣八幡市竹下町 1 丁目 810 井手方
 矢 田 敬 三 大連市伏見町 伏見寮内
 小 松 芳 男 愛知縣渥美郡田原町 三河セメント株式會社々宅 4 號
 筋 益 太 郎 新潟縣中頸城郡黒井驛前 信越窒素肥料株式會社合宿所
 坂 口 孝 本郷區湯島 4 丁目 3 番地 福井館内
 宮 田 隆 吉 秋田縣土崎町郊外遊園地 佐藤賢三方
 進 藤 喜 信 福岡縣大牟田市大正町 4 の 72 高田莊内
 百 武 寛 愛媛縣西條町 倉敷絹織株式會社職員俱樂部内
 東 正 夫 大連市早苗町 5 富士見寮内
 日 下 部 勇 尼ヶ崎市次屋 230 杉田方
 森 章 彦 東京市蒲田區御園町 22 加藤雄藏方
 森 下 俊 雄 東京市豊島區雜司ヶ谷町 6 の 1134 金子方

前 號 目 次 (昭和12年4月發行第31號)

報 文

- 小栗 捨藏・武井 宗男 : グリセリンに依る竹材リグニンの分離…………… 1
 山口 榮一・松島 喬 : 鹽化大豆油の部分的鹽素脱却……………10
 庄司 眞治・山口 恒太 : モビール油に關する研究(第1報)……………14
 秋山 桂一 : マンガンクロムセメントの耐蝕性(第1~3報)……………18

講 義

- 宇野 昌平 : 本邦アルミニウム工業概説(II)……………32
 石川 平七 : 化學藥品による石炭酸化と石炭の本體……………44

雜 報

Abstracts of Original Papers

- Sutezo Oguri and Munco Takei : Isolation of Glycerin-Lignin
 from Bamboo……………52
 Ei-ichi Yamaguchi and Takashi Matsushima : A partial Dechlorination
 of Chlorinated Soybean Oils…………… 53
 Shinji Shoji and Tsuneta Yamaguchi : On the Quality of Waste
 Mobile Oils(1)……………63
 Kei-ichi Akiyama : Chemical Resistance of Mangan Chrom
 Portland Cement (1~3)……………54

(禁無斷轉載)

本誌

定價四拾錢

廣告料
規 定料金は表紙拾五圓、1頁拾圓、半頁六圓。
一ヶ年四回、1頁參拾圓、半頁拾八圓、
但し圖面挿入の場合は他に代金を申受く。

昭和12年6月30日 印 刷

昭和12年7月5日 發 行

編輯兼
發行人早稲田大學理工學部
應用化學科内秋山 桂一
武井 宗男

印刷者

東京市豊島區高田本町1ノ38

正木 正家

印刷所

東京市豊島區高田南町1ノ357

ユニオン社印刷所

發行所

東京市淀橋區早稲田大學
理工學部應用化學教室内

早稲田應用化學會

電話 牛込 513 (應用化學教室呼出しのこと) 振替口座東京 62921番

目種業營

硬化油 硬化蠟 脂肪酸 石鹼蠟
ステアリン蠟 高度ステアリン蠟 カンデリン
各種ステアリン酸 各種ステアレート類
オレイン酸 食用油脂 レコード蠟燭
レコード化粧石鹼 レコード洗濯石鹼
マルセルレコード石鹼 レコード粉石鹼

日本油脂株式會社

本社 東京丸の内

電話丸の内(23)一一八八・二八九・一一八〇・一二八五・四八二三

大阪營業所 大阪市西淀川區佃町

工場 東京・大阪・神戸