

早稲田應用化學會報

26 卷 69 号

昭和 34 年 6 月 発行

2/2

報 文

表面培養法によるクエン酸発酵に関する研究(Ⅲ)

—各種糖蜜の利用について—……………宇佐美昭次, 武富昇…(1)

ホスホニトリルクロリドと脂肪族アルコール類との反応について……………山 田 文 昭…(5)

熱精算に関する研究—光学硝子熔解炉を例として—……………坂 沢 清 茂…(11)

綜 説

高圧下に於ける水性ガス変成反応について平衡に関する考察……………岩 崎 馨…(16)

会 員 寄 書

化学工学教育振興論……………石 川 平 七…(22)

会 務 報 告

早 稲 田 應 用 化 學 會

東京都・新宿区・早稲田大学第一理工学部応用化学科教室内

電 話 (34) 2140~9 4140~9

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 26, Jun. 1959 No. 69.

Original Paper

Studies on Citric Acid Fermentation by Surface Culture. III Use of various molasses
as carbon sources……………S. Usami, N. Taketomi

On the Reaction of Phosphonitride chloride with Aliphatic alcohols……………F. Yamada

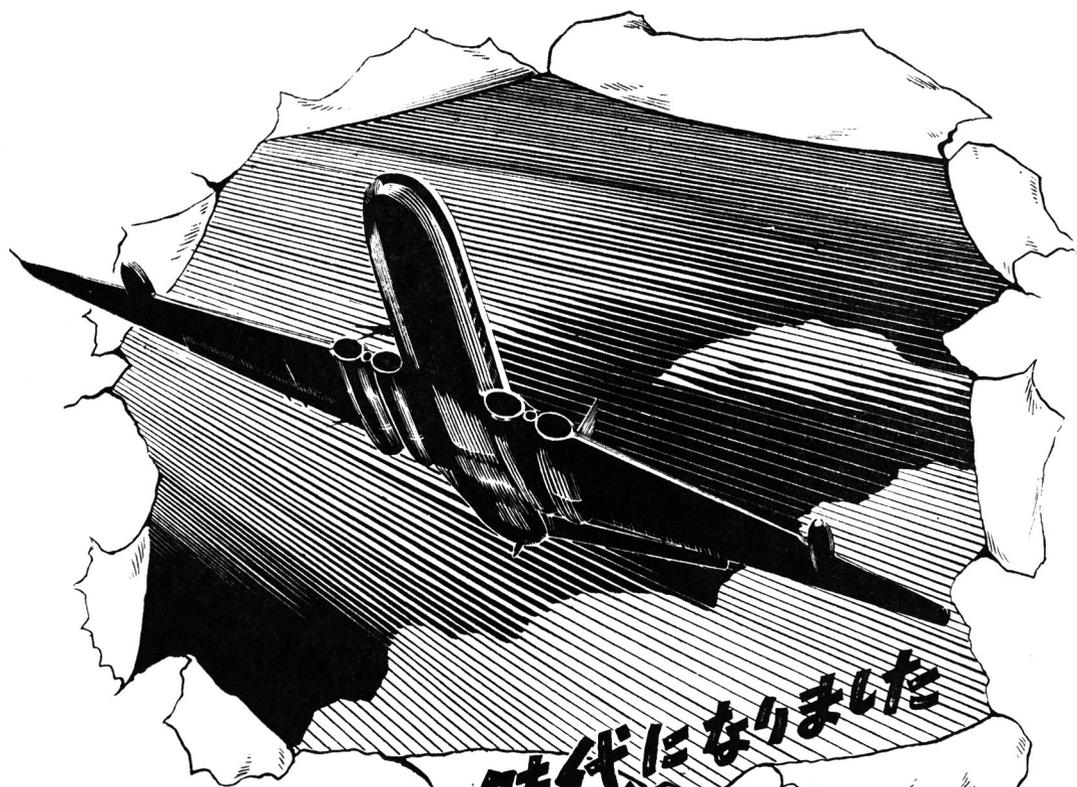
Study on Heat Balance. The Example of Heat Balance in Melting Processes of

Optical Glass……………K. Shiozawa

Published by the Waseda Applied Chemical Society

c/o Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,

Waseda University, Tokyo, Japan.



ジェット機時代になりました

耐油性目地材に

タイユシール (加熱注入タイプ)

タイユシールコート (冷工式タイプ)

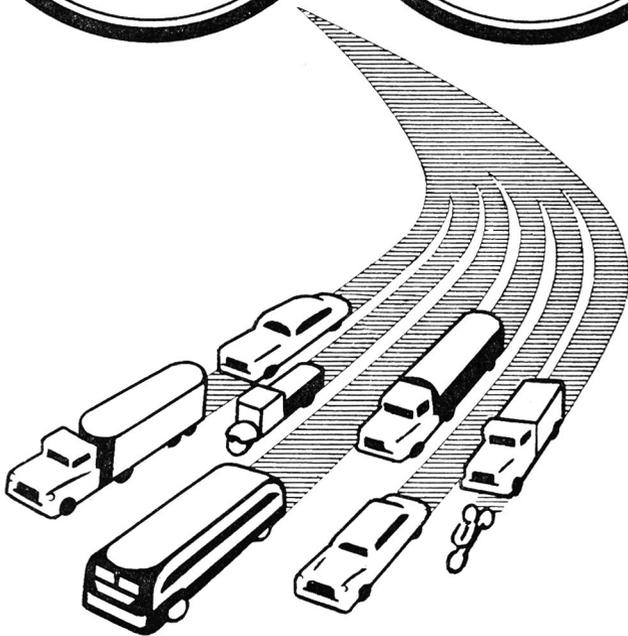
耐油性表面処理に

タイユコート (冷工式タイプ)

日瀝化学工業株式会社



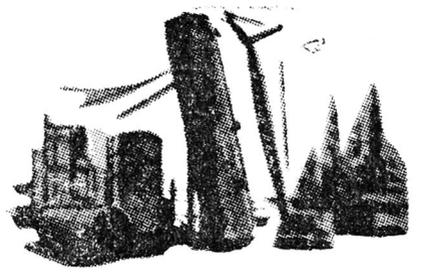
取締役社長 池田 英一
本社 東京都中央区八重州1丁目3番地 電話千代田(27)7000・5463~5
営業所及東京工場 東京都荒川区尾久野6丁目101番地 電話東京(807)代表0161~5
営業所及大阪工場 大阪市東淀川区堀上通り3の39 電話大阪(39)0924~5・2045・2079
名古屋出張所 名古屋市熱田区伝馬町2丁目14番地 電話名古屋(67)3048



日本石油

東京 ・ 丸の内

技術革新のパイオニア



化学工業装置の

設 計
製 作
建 設
試 運 転

我が国唯一の総合プラントメーカー



千代田化互建設

東京都千代田区丸の内・東京ビル 電話 (20) 0121

表面培養法によるクエン酸発酵に関する研究

(Ⅲ) 各種糖蜜の利用について

(昭和33年10月30日受理)

宇佐美昭次, 武 富 昇

Studies on Citric Acid Fermentation by Surface Culture.

Ⅲ Use of various molasses as carbon sources.

By Syoji Usami and Noboru Taketomi

〔Abstract〕

The suitabilities of various molasses as carbon sources were studied. Beet molasses, cane blackstrap molasses and cane refinery waste molasses were used. The addition of methanol on untreated molasses promoted the production of citric acid. Cane refinery waste molasses was the best. KH_2PO_4 , MgSO_4 , FeCl_3 and ZnSO_4 were no effect but $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was indispensable on citric acid production. The yield of citric acid for sugar added was 77% as $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

緒 言

クエン酸発酵ではその主原料として対称になっているものは糖蜜、澱粉質原料、木材酸精化液などが挙げられる。しかしクエン酸発酵では比較的夾雑する不純物はよる影響を受け易く、糖液又はその原料の処理に苦心が払われている。

糖蜜は一般にそのままでは発酵が困難とされており、その原因も種々考察されている。クエン酸発酵はその目的物が代謝中間体であり、クエン酸の製造には栄養源に欠陥のある培地を使用することが必要である。したがって糖蜜の如き種々の栄養源を多量に含んでいるものをそのまま利用することは現在の処困難であるといわれている。

しかし近年 Moyer¹⁾ はメタノールを培地に2~3%添加することによって、糖蜜その他の粗質原料の発酵が著しく向上することを報告した。表面培養法では甜菜糖蜜にメタノールを添加すると黄血塩処理(除鉄処理)したものと同程度の効果があるとされており、甘蔗廃糖蜜、甘蔗転化糖蜜のいずれも生酸度が3~4倍になったといわれている。

著者らは既に、本誌に精製蔗糖を炭素源とした培地にメタノールを添加した場合の研究について報告したが²⁾³⁾ 本報では工業原料として各種糖蜜をとりあげ、その適否を検討した。その結果精製糖蜜(精製糖工場より出る糖蜜)が無処理のままで極めて高収率でクエン酸を生酸することが明かにされた。

* 早稲田大学大学院工学研究科応用化学専攻

**早稲田大学理工学部応用化学科教授

実 験 方 法

供試菌株は筆者らが土壌から酸性沍紙法により分離した黒カビである。

培養方法及び分析法は前報³⁾と同じである。

試料は台糖ファイザー株式会社から寄贈されたもので、次の三種類である。

- 1 甜菜糖蜜
- 2 甘蔗原料糖蜜
- 3 甘蔗精製糖蜜

実験結果及び考察

1 未処理糖蜜の発酵試験

前記糖蜜を糖濃度約10%になるように稀釈し、これに他の栄養源として $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.35%, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.2%, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.025%, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.002%, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.002%になるように夫々添加し、初発 pH を塩酸にて5.0に調節したものをを用いた。(糖蜜は緩衝作用が強く、精製蔗糖を炭素源とする場合のような低い pH に調節することは困難である。) 173-56 (2) 号菌にて得られた結果を第1表に示した。

第1表 未処理糖蜜の発酵試験

糖蜜の種類	メタノール添加量 (%)	酸 度 ($\frac{0.1\text{NNaOH cc}}{10\text{cc}}$)	乾菌蓋重量 ($\frac{\text{g}}{30\text{cc}}$)	シユウ酸反応
甜 菜 糖 蜜	0	4.1	0.66	卅
	3	7.1	1.24	卅

甘蔗原料糖蜜	0	9.5	0.59	+
	3	39.8	0.91	+
甘蔗精製糖蜜	0	26.8	0.44	-
	3	69.8	0.52	±

一般に甜菜糖蜜が最も良いとする報告が多いが、これらはいずれも何等かの処理（例えば黄血塩処理）をした場合である。本実験の結果では、未処理のまま使用した場合には甜菜糖蜜が最も劣ることがわかる。甜菜糖蜜では菌蓋の発育は非常良好であるが、多量のシュウ酸を併生し、メタノール添加の効果が比較的少ない。甘蔗原料糖蜜は灰分含量の極めて高いものであるが、培地にメタノールを添加すると生酸は非常に促進される。しかしシュウ酸の併生はまぬかれない。甘蔗精製糖蜜はメタノールを添加しなくとも可成りの生酸をみるが、メタノールを3%添加すれば酸度69.8即ち対供与糖生酸率48.9%にも達する。又シュウ酸は殆んど生成されない。又菌蓋重量も極めて小さく、本糖蜜がクエン酸発酵に極めて適していることがわかる。

2 処理糖蜜の発酵試験

H_3PO_4 及び $Ca(OH)_2$ による処理法は滋賀⁴⁾により甘蔗精製糖蜜について行なわれ、そのまま（未処理）ではクエン酸の収量が極めて低い（20%以下）同処理法をほどこすことにより収量を52%まで高め得たといわれている。

著者らが各種糖蜜について同処理を行ったものの発

酵試験の結果は第2表の如くである。

第2表 処理糖蜜の発酵試験

糖蜜の種類	メタノール添加量 (%)	酸度 ($\frac{0.1N \cdot NaOH \text{ cc}}{10cc}$)	乾菌蓋重量 ($\frac{g}{30cc}$)	シュウ酸反応
甜菜糖蜜	0	27.9	1.12	+
	3	27.6	1.35	+
甘蔗原料糖蜜	0	12.3	0.71	-
	3	23.4	0.82	-
甘蔗精製糖蜜	0	17.8	0.74	±
	3	62.4	0.75	±

第2表より知る如く H_3PO_4 , $Ca(OH)_2$ 共沈清浄処理をすると、甜菜糖蜜では可成り生酸が促進されるようになる。甘蔗原料糖蜜ではメタノールを添加した場合には、同処理をすることによってむしろ生酸が抑制される。甘蔗精製糖蜜では同処理は殆んど効果がない。シュウ酸は甘蔗原料糖蜜では全く検出されなかったが、他の糖蜜ではあまり変化がない。従って同処理法による効果はあまり期待できない。

3 一般的傾向

同様な実験を152-56(2), 163-56(2), 183-56(2)号菌について行ったところ大体173-56(2)号菌と同じ結果が得られた。そこでこれら4菌株の酸度、乾菌蓋重量の平均値をもって一般的傾向をみてみた。結果を第3表に示す。尚処理とは H_3PO_4 , $Ca(OH)_2$ 共沈清浄処理をした糖蜜である。

第3表 糖蜜の一般的傾向

糖蜜の種類		メタノール添加量 (%)	酸度 ($\frac{0.1N \cdot NaOH \text{ cc}}{10cc}$)	乾菌蓋重量 ($\frac{g}{30cc}$)	シュウ酸反応
甜菜糖蜜	未処理	0	3.9	0.59	+
		3	10.0	1.26	
	処理	0	26.0	1.03	+
		3	24.5	1.34	
甘蔗原料糖蜜	未処理	0	10.5	0.53	+
		3	41.8	0.59	
	処理	0	13.5	0.73	-~+
		3	29.5	0.81	
甘蔗精製糖蜜	未処理	0	24.8	0.37	-~+
		3	45.9	0.47	
	処理	0	10.4	0.76	-~±
		3	53.5	0.70	

即ちメタノール添加による生酸能の増加は甜菜糖蜜を除いてすべて顕著である。清浄処理効果は甜菜糖蜜の場合に著しく、他の糖蜜ではその効果は期待できない。シュウ酸併生の傾向は甜菜糖蜜が最も大きく、次いで甘蔗原料糖蜜甘蔗精製糖蜜の順となる。

4 甘蔗精製糖蜜による発酵

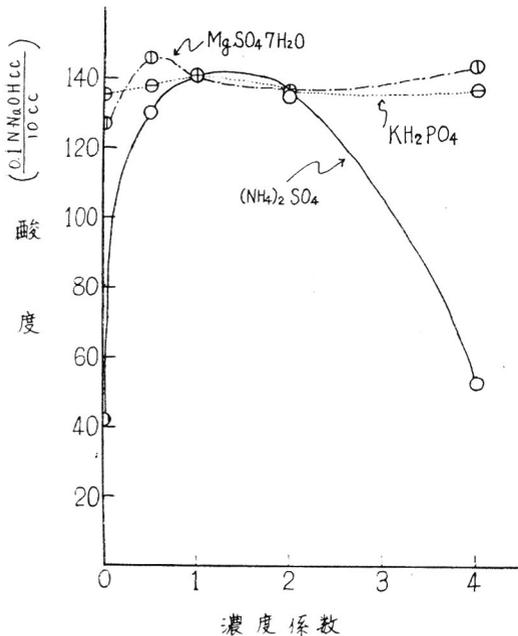
以上の実験から、甘蔗精製糖蜜では適当な培養条件を見出せば、処理せずともクエン酸発酵に好適な炭素源となり得ると考えられる。そこで更に甘蔗精製糖蜜をそのまま用いて、培地組成の影響を検討してみた。

まず基本培地として下記組成のものを用い、個々の栄養源の濃度を变化させた場合の結果を第1図及び第2図に示した。

Total sugar	136g/l
(NH ₄) ₂ SO ₄	3.5
KH ₂ PO ₄	2.0
MgSO ₄ 7 H ₂ O	0.25
MnSO ₄ 4 H ₂ O	0.02
FeCl ₃ 6 H ₂ O	0.02
ZnSO ₄ 7 H ₂ O	0.02
INHCl	8 cc/l (pH4.8)

尚メタノールはすべて3%添加し、図中の濃度係数とは上記含量の場合を1とし、これに対する倍率をもって表わした。

この図から生酸に特に影響するのは窒素源のみで、



第1図 培地組成の影響(1)

他の栄養源は全く添加の必要がないことがわかる。

そこで甘蔗精製糖蜜を13.6%の糖濃度に稀釈し、これに (NH₄)₂SO₄ 3.5g/l, INHCl 8 cc/l 及び培地殺菌後メタノールを3%添加した培地で発酵試験を行った。その結果を第4表に示す。

第4表 甘蔗精製糖蜜による発酵試験

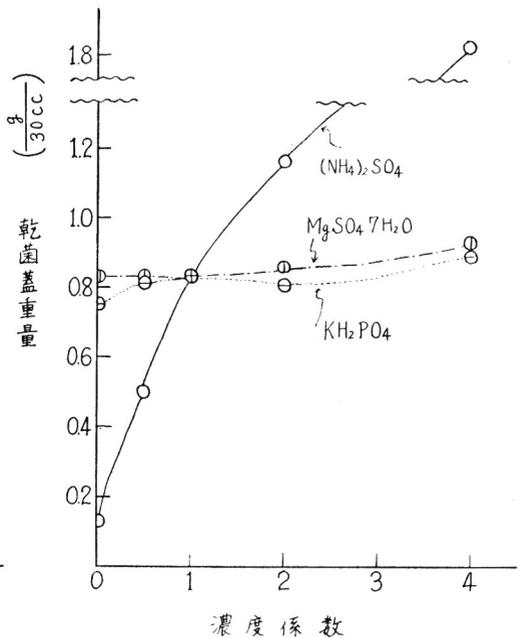
菌株番号	酸 (0.1N NaOH c.c. / 10cc)	糖消費率 (%)	クエン酸対供与糖収率 (%)	乾菌蓋重量 (g / 30cc)
173-56(2)	152.6	88.0	77.2	0.84
183-56(2)	155.7	89.0	77.0	0.82

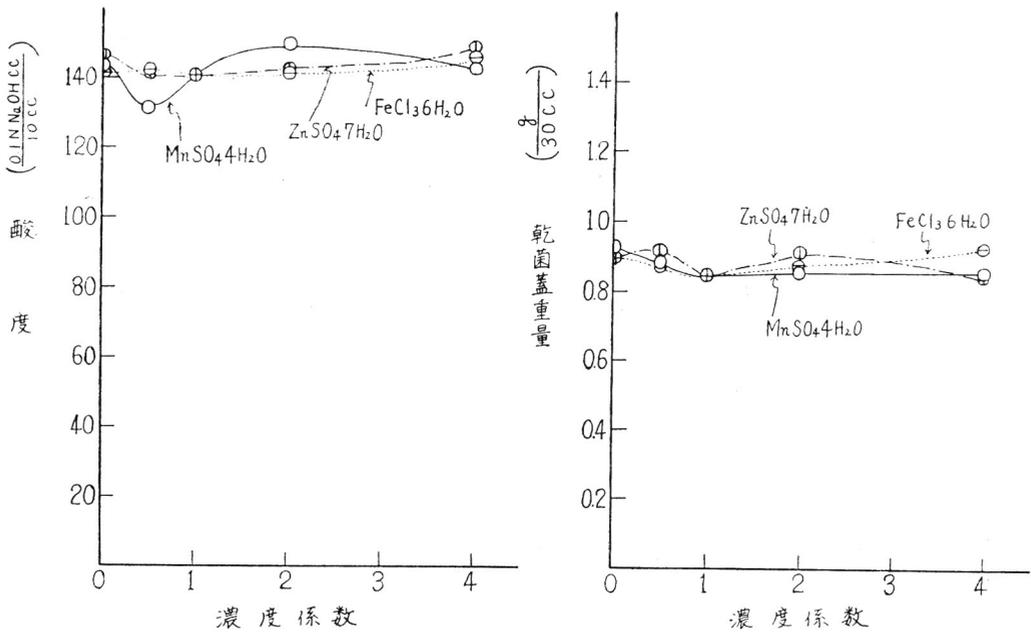
その結果供与全糖に対するクエン酸の収率は 77 % (C₆H₈O₇·H₂O として) に達した。

むすび

表面培養法により甜菜糖蜜、甘蔗原料糖蜜、及び甘蔗精製糖蜜による発酵試験を行い、その適否を検討した。その結果甘蔗精製糖蜜(精製糖工場から出る糖蜜)が最も適し、清浄処理せずとも、メタノールを使用すれば非常に高収率でクエン酸を生産することが明らかにされた。その場合添加すべき栄養源は窒素源のみで良い。

本実験は神田隆二君の助力を得た。ここに感謝する。





第2図 培地組成の影響(2)

文 献

1) A. J. Moyer, Appl. Microbiol., 1. 1 (1953). 1. 7. (1953). U. S. P 2,674,561(1954)

2) 宇佐美. 早応化会報 23.24(1957)
 3) 宇佐美・武富. 早応化会報24.6(1958)
 4) 滋賀. 農化27.118(1953)

下記規約により広く会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当なものあらば御送り下さい。

「会員の声、或は通信」の様な欄も設けたいと企画しております。

投稿規約

- (1) 報文は原則として本誌に掲載される前に、未発表のものである事。
- (2) 図及び表を含めて、報文は5,000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) 本文には平仮名を用い、原稿用紙に横書とし、原則として常用漢字新仮名使用によること、尚原稿用紙は成可く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号を付し、本文の最後にその番号順に列記する事。
- (5) 図面は必ず白紙に墨書し、挿入場所を指定の事。図は本誌掲載時の大きさの数倍に丁寧に墨書し縮写を考慮して特に図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学会投稿規定に準ずる。
- (7) 原稿の取捨、掲載順序は編集委員会に一任の事。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、講義等に対しては別刷30部を贈呈する。
- (9) 原稿送先 東京都新宿区戸塚町 早稲田大学第一理工学部応用化学科教室内 早稲田応用化学会編集宛

On the Reaction of phosphonitrile chloride with Aliphatic alcohols
by Fumiaki Yamada

[Abstract]

Phosphonitrile chloride (PNCl_2)₃ is produced by synthesis with phosphorous pentachloride and ammonium chloride.

This paper is concerned with a reaction of phosphonitrile chloride and aliphatic alcohol, such as ethyl, butyl, amyl, octyl, lauryl, miristyl, cetyl, stearyl alcohol.

The reaction is taken place by these sodium alcoholates with phosphonitrile chloride in xylol as solvent.

1. 緒 言

ホスホニトリルクロリドの誘導体に関する研究は、近年 C. J. Brown 等¹⁾ によつて、基礎的研究が発表されている外、現在二三の報文を数えるのみである。

これらの研究を大別するとフェノール類及びその誘導体とホスホニトリルクロリドとの反応、例えばフェノール、クレゾール、ニトロフェノール等であり、又アミン類及びその誘導体とホスホニトリルクロリドとの反応、例えばアニリン、トルイチン、ピペリチン等との反応が報告されている。

よつて著者は、脂肪族アルコールとホスホニトリルクロリドとの反応性を調べ、更に生成物について検討する目的で本研究を行った。

2. ホスホニトリルクロリドの合成

溶媒としてテトラクロロエタンを用い、塩化アンモンと五塩化リンより反応温度120~130°C、反応時間7~20hrs.においてホスホニトリルクロリドのトリマーを得た。²⁾ このものは著るしく昇華性のため精製法は再結晶によつた。即ち石油エーテルより数回再結晶した。得られたトリマーは m. p. 113~114°C (文献値(114°C)、収率は48%。

† 本報を「ホスホニトリルクロリドに関する研究(第5報)」とする。

尚第1報, 工学院大学研究報告第2号(1955); 第2報, 第3報, 同誌, 第5号(1958); 第4報, 同誌, 第6号(1958)に掲載。

* 新宿区角管二丁目 工学院大学工学部工業化学科研究室

3. ホスホニトリルクロリドと
脂肪族アルコールとの反応

脂肪族アルコールとして、エチル、ブチル、アミル、オクチル、ラウリル、ミリスチル、セチル、ステアリルアルコール等を選び、金属ナトリウムの存在下で、キシロールを溶媒として、前に得られたトリマーと反応せしめた。各種アルコールとホスホニトリルクロリドとの反応の実験操作に関しては略々類似の方法に依つたため、上記のアルコール中よりブチル及びミリスチルの二つの場合について、次に述べ他のアルコールの場合については一括して総括の項で述べる。

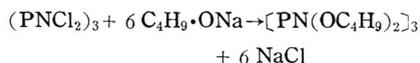
4. n-ブチルアルコールとホスホ
ニトリルクロリドとの反応

(1) 実験操作

合成装置として、三つ口コルベンに温度計、還流冷却器、攪拌機をつけたものを使用した。先づ金属ソーダ2gをブチルアルコール50c.c.と反応せしめ、アルコールを作り、これにキシロール80c.c.及びホスホニトリルクロリド4gを加えて140~145°Cで8時間充分攪拌しながら、反応せしめ、反応物を冷却後稀塩酸で、酸性とし、次いで充分中性となるまで水洗し、キシロール層を採取し、無水炭酸ソーダで脱水した後、減圧蒸溜してキシロール及び未反応のブチルアルコールを完全に除去し、蒸溜フラスコに残留するものを生成物とした。(減圧蒸溜の条件: 最初は常圧よりやや底い程度に保ち、大部分のキシロール及びブチルアルコールを、留去して後、油浴の温度を165~

170°C とし、蒸留フラスコ内の減圧度は 10m. m. Hg に保つた。)

(2) 実験結果



収量 5 g (trimer 4 g に対する収率 75.8%)

n_D^{25} 1.4745; N% 7.13 (実測値), 7.33% (理論値)

外観は赤褐色乃至茶褐色を呈する粘稠な液体

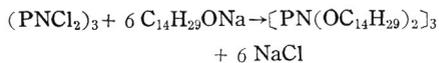
5. ミリスチルアルコールとホスホニトリルクロリドとの反応

(1) 実験操作

装置はブチルアルコールの場合と同様のものを使用した。金属ソーダ 2 g と適量の n-ブチルアルコールとを完全に反応せしめ、ブチルアルコールを作し、これにミリスチルアルコール 25 g を加えて常圧にて温度 143°C まで蒸留し、ブチルアルコールを回収すると同時にミリスチルアルコールのナトリウム塩を作る。次にキシロール 80c. c. とホスホニトリルクロリド 4 g を加えて 140~145°C で 10 時間反応せしめ前記の場合と同

様に減圧蒸留にてキシロール及び未反応のミリスチルアルコールを完全に除去し、蒸留フラスコに残留するものを生成物とした。(減圧蒸留の条件: 最初は常圧よりやや低い程度に保ち、大部分のキシロールが留去して後、油浴の温度 260~280°C とし、蒸留フラスコ内の減圧度を 10m. m. Hg に保つた。)

(2) 実験結果



収量 10g (trimer 4 g に対する収率 61.5%)

m. p. 22~26°C

N: 2.83% (実測値), 2.97% (理論値)

外観は微黄褐色の蠟状の固体

6. 総 括

実験を行つたアルコールとホスホニトリルクロリドとの縮合反応を一括して表示すると第一表の通りである。

又合成された各種アルコールのメタホスフィメート (metaphosphimate) の性質の二三のものについて調べた結果を示せば第二表の通りである。

第一表 ホスホニトリルクロリドと脂肪族アルコールとの縮合反応

実験番号	(PNCl_2) ₃ 使用量(g)	アルコールの種類及び使用量		金属ソーダ (g)	各総合的の収量 (g)	収率(%)
1	4.0	エチル・アルコール	50c. c.	2.0	2.0	42.9
2	〃	n-ブチル・アルコール	50c. c.	〃	5.0	75.8
3	〃	n-アミル・アルコール	50c. c.	〃	5.1	67.1
4	〃	n-オクチル・アルコール	25g	〃	6.5	62.2
5	〃	ラウリル・アルコール	25g	〃	8.0	55.9
6	〃	ミリスチル・アルコール	25g	〃	10.0	61.5
7	〃	セチル・アルコール	30g	〃	14.0	77.7
8	2.0	ステアリル・アルコール	20g	〃	15.0	74.2

- [註] i) 反応条件は、反応温度 140~145°C, 反応時間 6~10 時間とした。
 ii) 各実験においては、反応溶媒として、キシロール約 80c. c. を使用
 iii) 実験番号 5~8 に於ては、一度ブチル・アルコールを作し、次いで所要のアルコールと反応せしめ、各々のアルコールのナトリウム塩を得た。

第二表 各脂肪族アルコールのメタホスフィメートの性状

実験番号	与えられるべき化学式	窒素量(N%)		屈折率 n_D^{25}	融点 °C	外観所見
		実測値	理論値			
1	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$	9.03	10.37	1.4991	-	褐色を呈する粘稠な液体
2	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$	7.12	7.33	1.4745	-	〃 〃
3	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_5\text{H}_{11})_6$	5.86	6.38	1.4706	-	〃 〃
4	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_8\text{H}_{17})_6$	4.20	4.62	1.4577	-	〃 〃
5	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_6$	3.23	3.37	-	20~22	微黄褐色の蠟状の固体

6	$P_3H_3(OC_{14}H_{29})_6$	2.83	2.97	-	22~26	//	//
7	$P_3N_3(OC_{16}H_{33})_6$	2.34	2.62	-	39~44*	//	//
8	$P_3N_3(OC_{18}H_{37})_6$	2.26	2.40	-	46~53*	//	//

〔註〕 i) 融点は、顕微鏡融点測定器にて測定 (* 印は顕微鏡下で美しい結晶を認む。)
ii) 窒素の測定は、ケール・ダール氏法による。

7. 結 言

1. 各種脂肪族アルコールとホスホニトリルクロリドのトリマーは、金属ナトリウムの存在下でキシロールを溶媒として反応せしむれば、脱食塩エステル化反応を起し、使用するアルコールの低級のものより高級になるにつれて漸次赤褐色乃至褐色の粘稠の液体より微黄色の蠟状の固体が得られる。

2. 上記の縮合物について窒素含量の測定より各種脂肪族アルコールのメタホスフィメート (metaphosphimate) が得られることが認められ、ホスホニトリルクロリドのトリマーと各種脂肪族アルコールとの反応モル比は1:6である。

3. 各種脂肪族アルコールとホスホニトリルクロリドのトリマーの反応において、反応にあづかるアルコールが低級の時は、直接そのアルコールを作り、ト

リマーと反応し得るが、反応にあづかるアルコールが、中級・高級となるにつれて一度中間にブチルアルコールを作り、次いで所要のアルコールを加えて、そのアルコールを作り、トリマーと反応させることが必要である。

(昭和31年4月4日 日化第9年会(於京都大学)にて講演)

終りに本研究論文に対し、御懇切なる校閲を賜った早大篠原教授並びに本研究遂行に当り御教示を頂いた工学院大学横山助教授に深謝致す次第です。

参 考 文 献

- 1) C. J. Brown: J. Polymer Sci. 5, 465 (1950)
- 2) Schenck und Römer: Ber. 57, 1343, (1924); C. J. Brown, 前出

ポリホスホニトリルクロリドと 脂肪族アルコール類との反応†

山 田 文 昭*

On the Reaction of Polyphosphonitrile chloride with Aliphatic alcohols by Fumiaki Yamada

〔Abstract〕

Phosphonitrile chloride polymers are obtainable by heating various low molecular weight phosphonitrile chlorides, such as $(PNC l_2)_3$ in the sealed tube at 300°C.

This paper is concerned with a reaction of polyphosphonitrile chlorides and aliphatic alcohols in water free pyridin, and with the properties of polyphosphonitrile esters.

1. 緒 言

本報に於いては、ポリホスホニトリルクロリドと脂肪族アルコールとの反応について報告する。これに関しは、Binyamin R. Dishon 及び Frieda Goldsch-

midt の特許¹⁾が唯一つあるのみである。それには、ピリジンを溶媒としてポリホスホニトリルクロリドと脂肪族アルコールとを反応させると、ポリホスホニトリルクロリドのアルコールエステルを生成する。それをトルエン中で加熱すれば解重合し、可塑剤として有用であると報告している。しかし反応条件及び生成物の性状については、全く明かでない。

よつてこれらの反応条件及びエステルの性質を調べ

† 本報を「ホスホニトリルクロリドに関する研究(第6報)」とする。

* 新宿区角筈二丁目 工学院大学工学部工業化学科研究室

る目的で本研究を行つた。

2. ポリホスホニトリルクロリドの重合

先ず重合に先立ってトリホスホニトリルクロリドを合成²⁾した。得られたトリマーを原料とし、これを封入下で加熱して塊状重合を行わせた。

即ち本実験においては、封入管は長さ 8 cm、直径 1 cm のガラス管を用い、この中に試料を約 5 g 宛封入して、電気炉中で 300°C にて 3 時間重合を行わせた。尚重合についての詳細は、すでに報告してあ

る³⁾。

得られたポリホスホニトリルクロリドの性状は、黒褐色無定形のゴム質の塊状を示し、比重は 1.7~1.8、分子量は、Kuhn の式⁴⁾より大略の値を求めれば、約 15,000 程度である。

又ピリジン、クロロホルムに不溶で、ただ膨潤するのみである。

次に試料に供したトリマー及び得られたポリマーの性質を表記すれば第一表の通りである。

第一表 トリマーとポリマーの性質

	分子量	比 重	融点(°C)	結 晶 型	ベンゼン に対する 溶解度	クロロホルム に対する 溶解度	N%	P%	Cl%
トリマー	-	-	113~114	六面斜方 晶系, 板状結晶	可 溶	可 溶	12.31	26.30	61.50
ポリマー	15,000	1.7~1.8	-	無 定 形	膨 潤 不 溶	膨 潤 不 溶	12.12	26.42	60.68

3. ポリホスホニトリルクロリドと 脂肪族アルコールとの反応

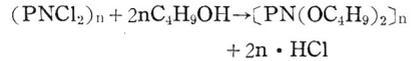
脂肪アルコールとして、エチル、プロピル、ブチル、アミル、オクチル、ラウリル、ステアリアルアルコール等を選び、ピリジンの存在下で、先きに得られたポリマーと反応せしめた。その実験操作に関しては、略々類似の方法によつたため、上記のアルコール中より、ブチルアルコールの二つの場合について述べ、他のアルコールの場合については、一括して総括の項で述べる。

4. ポリホスホニトリルクロリドと ブチルアルコールとの反応

(1) 実験例 1

100c.c.三角フラスコにポリマー 2 g、n-ブチルアルコール 5 g、ピリジン 20g を入れ、上部に環流冷却器をつけて、油浴にて 130°C に保ち加熱した。1 時間後、加熱を中止し、そのまま放冷した。24 時間後、膨潤した生成物を濾過分離し、クロロホルムにて洗液に Cl⁻のなくなるまで充分洗滌を行った。次いで恒温乾燥器で 60°C にてピリジンの臭気が無くなるまで 9 時間乾燥した。得られた生成物は 2.5g であつた。

反応式は次式で表される。



収率は 76%; 得られたエステル分析値は

N: 8.73%, P: 18.25% で $[\text{PN}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]_n$ としての N: 7.33%, P: 16.22% である。

(2) 実験例 2

本実験だけは特殊な反応条件を定めて行った。100 c.c.三角フラスコにポリマー 2 g、n-ブチルアルコール 15g、ピリジン 20g を入れ軽く蓋をして、室内(平均室温 5~10°C)に放置した。約 2 週間後完全に膨潤して透明となった生成物を濾過し、クロロホルムにて Cl⁻が無くなるまで洗滌を行った。これを恒温乾燥器で 60°C でピリジンの臭気が無くなるまでとし 10 時間を要した。生成物は 2.5g であつた。

収率は 76%, 得られたエステル分析値は、

N: 7.87%, P: 17.97% で

$[\text{PN}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]_n$ としての N: 7.33%, P: 16.22% である。

5. 総 括

実験を行ったアルコールとポリマーとの反応を一括して表示すると第二表の通りとなる。

第 二 表

実験 番号	ポリマー 採取量 (g)	脂肪族アルコールの種類	アルコール 採取量 (g)	ピリジン 採取量 (g)	生成物 収量 (g)	収 率 %
1	2.0	エチル・アルコール	8	13	1.7	73.0
2	//	n-プロピル・アルコール	15	20	2.0	71.2
3	//	iso-プロピル・アルコール	15	20	2.8	99.6
4	//	n-ブチル・アルコール	5	20	2.5	76.0
5	//	n-ブチル・アルコール	15	20	2.5	76.0

6	//	n-アミル・アルコール	25	20	2.8	74.2
7	//	iso-アミル・アルコール	25	20	2.7	71.6
8	//	n-オクテール・アルコール	10	20	3.0	57.4
9	//	ラウリル・アルコール	20	20	4.0	56.0
10	//	ミスチル・アルコール	10	30	1.0	12.3

第三表 各種エステル分析表

実験 番号	与えられる化学式	N%		P%		残留 Cl%
		実測値	理論値	実測値	理論値	
1	$[\text{PN}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_n$	11.10	10.37	23.98	22.98	0.70
2	$[\text{PN}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2]_n$	8.76	8.60	18.90	23.65	2.78
3	$[\text{PN}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2]_n$	9.80	8.60	-	23.65	-
4	$[\text{PN}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]_n$	8.73	7.33	18.25	16.22	1.68
5	$[\text{PN}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]_n$	7.87	7.33	17.97	16.22	0.69
6	$[\text{PN}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2]_n$	8.21	6.38	17.63	14.15	1.05
7	$[\text{PN}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2]_n$	7.53	6.38	17.37	14.15	0.98
8	$[\text{PN}(\text{OC}_7\text{H}_{17})_2]_n$	5.88	4.62	16.05	10.23	0.37
9	$[\text{PN}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_2]_n$	5.76	3.37	12.50	7.48	3.05
10	$[\text{PN}(\text{OC}_{14}\text{H}_{29})_2]_n$	5.07	2.97	11.88	6.59	3.76

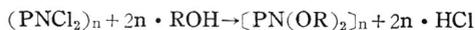
- (注) 1 窒素分析の方法は、ケール・ダール法による。
2 磷分析の方法は磷モリブデン酸法による。

次に得られた各エステルの分析値を表示すれば第三表の通りである。

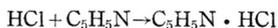
6. ポリホスホトリルクロリドと
脂肪族アルコールとの反応率

(1) 実験方法

本エステル化反応は、次式によって起ると考えられる。



従って副生されるHCl、は反応溶媒たるピリチンと直ちに結合して塩酸ピリチンとなる。



以上の事実より、副生するHClを測定することによって、任意の時間に於けるエステル化反応の反応率を求め得る。以下実験操作を述べる。

100c.c.三角フラスコにポリマー 1g (±1mg) を精秤し、この中へピリチン 5c.c.とアルコール10c.c.をピペットにて採取して加え、上部に環流冷却器を附属せしめる。

これと同様のものを数個作り、同時に油浴にて130°Cにて1時間加熱せしめ、そのまま放冷する。加熱を開始してから、ある時間ごとに過剰のピリチンを1N-HClにて滴定を行った。

尚1個だけは、空試験を行うためにピリチン 5c.c.

を正確にとり、更にアルコール10c.c.を加え、上記と同様な操作を行い、1N-HClにて滴定を行った。

よって両者におけるピリチンの容量の差より、各時間に於けるエステル化反応率を求めた。

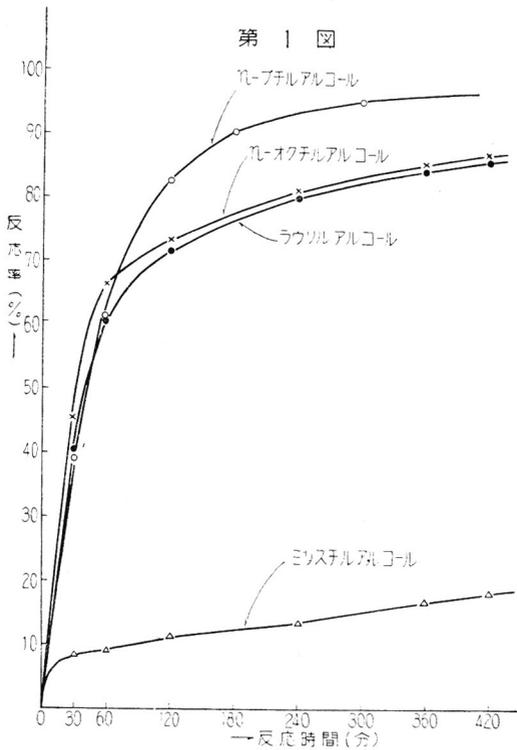
この方法による若干の脂肪族アルコールの場合について次に示す。

(2) 実験結果

測定の結果は、第4表及び第1図の通りである。

第 4 表

反応 時間 (分)	アルコ ール 種類	エステル反応の反応率 (%)			
		n-ブチ ル・アル コール	n-オク チル・ア ルコール	ラウリル ・アルコ ール	ミスチ ル・アル コール
30		39.4	45.3	40.3	8.55
60		61.2	66.3	61.2	8.78
120		82.7	73.2	71.5	11.60
180		90.4	-	-	-
240		-	81.0	80.0	13.40
300		95.1	-	-	-
360		-	85.0	84.1	17.0
420		-	86.8	85.5	18.4



7. 結 論

1. 生成されるエステルは、脂肪族アルコールが低級より高級になるに従い、得られるエステルの粒子は細く、しかも弾性が劣ってくる。
2. エステル化反応率曲線より 130°C にて 1 時間加熱放冷したものは、反応時間 3 ~ 4 時間にて、反応の大部分が行われ、その後漸次反応する。
3. エステル化反応は、脂肪族アルコールが低級のもの良好であるが、高級となる程、行われ難くなる傾向が認められる。

即ちミリスチルアルコールではやや困難となり、膨潤も不完全である。又セチルアルコール、ステアリアルアルコールに至っては、膨潤も反応も起らない。

4. エステル化反応に際して、ポリホスホニトリルクロリドの重合度を低下させないためには、反応温度を低くすることが必要であるが、反応時間は長時間を要する。又高級アルコールになるに従い、低温では反応が困難となる。しかし 130°C 以上になると解重合を起し、膨潤塊が溶解する。

5. 生成せる各エステルの分析値は、脂肪族アルコールが低級なもの、実測値と理論値はよく一致するが、漸次高級となるに従い、可成りの偏差を生ずる。これは恐らく主成分たる $[\text{PN}(\text{OR})_2]_n$ の外に、これと構造の類似した化合物¹⁾ が若干生成されるためではないかと思われる。この問題に関しては、以後更に検討を要する必要がある。

〔昭和32年4月7日 日化第10年会（於東京大学）にて講演〕

終りに本研究論文に対し、御懇切なる校閲を賜った早大篠原教授並びに本研究遂行に当り御教示を頂いた工学院大学横山助教授に深謝致す次第です。

参 考 文 献

- 1) B. R. Dishon and F. Goldschmidt; U. S. P. 2,586,312(1952)
- 2) C. J. Brown; J. Polymer Sci., 5, 465, (1950)
- 3) 山田: 工学院大学研究報告, 2号, 66(1955)
- 4) W: Kuhn: Natur W. 24, 346. (1936).
Kobboid-Z, 76, 258, (1936)
金丸, 祖父江: 高分子構造論

Study on Heat Balance

—The Example of Heat Balance in Melting Processes of Optical Glass—

Kiyosige Shiozawa

[Abstract]

Some people have the opinion more or less different from others with regard to the system of heat balance, although it is true that in some cases there can be no recognition as to which opinion is right or wrong. However, the author considers as follows pertaining to the problems involved in the heat balance taking into consideration currently available industrial equipment and techniques:

- (a) In many instances it is more advantageous to fix the standard temperature at the aerial temperature than to fix it at 0°C.
- (b) It can hardly be determined whether the gross calorie or net calorie should be the standard for the calorie, in as much as both provide advantages and disadvantages. However, the author, in view of the heat balance system from the aspect of industrial administration, believes it more advantageous to adopt the net calorie as the standard because it meets the real situation of currently available industrial equipment and techniques, although the author admits theoretically that the gross calorie based on the 1st law of thermodynamics should be adopted.

Then the heat balance tests were conducted on melting processes which have already been illustrated, on the basis of aerial temperature and net calorie, in order to indicate the practical example of heat balance in the melting of optical glass. And the test results were shown as the example.

1. 緒 言

熱精算は装置に供給される熱量および仕事の熱当量と、そこにおいて使用された熱量をそれぞれ入熱および出熱として、両者を精算計上して、これを対照して勘定するものであるが、その根本原理は熱力学第一法則に基づくものである。

熱精算の要諦はこのように明瞭であるけれども、個々の点については人によりそれぞれ多少見解の相異があり、また、測定方法についてもなお検討の余地がある。そのため熱精算の結果として得られた熱効率の値もその数値そのものを無条件に比較することが出来ない現状である。

要するに熱精算の方式は一種の約束であって、その方式の異なる点をいずれを是、いずれを否とすることの出来ない場合も多いけれども、現在の工業設備および技術の観点よりみて、著者は熱精算の方式に関する問題点について具体例を挙げて考察を試みた。

2. 熱精算の方式における問題点

(a) 基準温度

基準温度の採り方は従来 0°C を採る場合が多い。この場合は計算に便利であるが、この温度を外気温度(常温)とする場合には装置内への入熱の項目の一つになる燃焼用空気の顕熱が 0 になるから、この項目が入らないで済む。また装置内への入熱の項目となる燃料の顕熱は燃料の温度が外気温度と見做されるので無視できる。また乾燥器などの熱精算において外気温度は

* 早稲田大学理工学部助教

乾球温度となるので計算に便利である。

しかしながら筆者の既報「鋼材加熱炉の熱精算」¹⁾におけるスキッド冷却水の熱精算をする場合におけるように 0°C を基準にすれば計算は不合理な点はないが、外気温度をとるときは、その部分だけ冷却水の温度を基準にするより仕方がない。

こうした場合を除けば基準温度を外気温度と採った方が便利な場合が多い。

(b) 基準発熱量

燃料の発熱量は高発熱量と低発熱量とがあるが、熱精算にそのいずれを採るかは非常に問題がある。

従来は比較的多くの場合低発熱量が用いられておるが、工業の設備あるいは慣例により高発熱量を用いている場合もあり、いずれを採るべきであるという規則はない。

高発熱量は燃料の発熱量の測定値をそのまま利用できるという便利はある。しかしこれによるときは燃焼空気中の水蒸気の潜熱を入熱として計上することは不合理であるが、低発熱量によるときは、この潜熱を勘定しなくても済むから実際的である。しかしながら低発熱量によるときは燃焼生成物である水蒸気の潜熱を発熱量に加算しないことになり、この熱量を度外視することは熱の収支を計上する熱精算の意義からいって不合理な点である。

また高発熱量によるときは水分の多い燃料を使うときと水分の少ない燃料を使うときでは熱精算および熱効率は相当に変化がある。これに対して低発熱量によるときは、水分を除外して考えるわけであるからあまり変化しない。

以上述べたように高低いずれを採っても得失はそれぞれあるのであるが、工場管理の一環として熱精算の意義という点から考えてみる。

高低いずれを採るかの議論の分かれる主なものは燃焼ガス中の水蒸気の潜熱の取り扱いである。

低発熱量をとる場合はこれを利用できない建前をとっているが、高発熱量では技術の進歩により将来利用できる可能性を示唆する意味と、熱回収する余裕のあることを警告する意味という指導的立場に立っている。

現実の問題として、燃焼ガス中の水蒸気の潜熱を利用するには設備に費用がかかって採算はとれないし、経済的ではない。たとえば現在鉄鋼関係の工業設備でも燃焼排ガスは水蒸気のまま排出されており、水蒸気を常温まで下げて熱回収することは経済的に不利で工業化されていない。

現状としてはこの潜熱の利用は不経済であるが、熱精算の意義は工場管理の一環としての熱管理という立場に立っているのであるから、そうした余り使われない熱は熱力学第二法則を適用して切り捨てる方がよいと考える。

以上のような理由で著者は理論的には第一法則のみによる高発熱量を採るべきことは認めても、第二法則の意味を加味した低発熱量を採った方が実際に近いから、これを採るべきであると考えている。

(c) 熱精算を行う状態

ある装置について熱精算を行うには、熱流れが定常状態で行うのが理想的である。たとえば連続加熱炉のように熱流れ状態が比較的定常状態になるような作業工程の場合には勿論この状態になつてから熱精算を行うのであるが、作業の性質上定常状態では熱精算を行えないような場合には、ある操作の全工程またはその工程内の一部について熱精算を行う。その具体例として光学硝子製造における硝子の熔解の熱精算を以下挙げる。

3. 光学硝子熔解における熱精算について

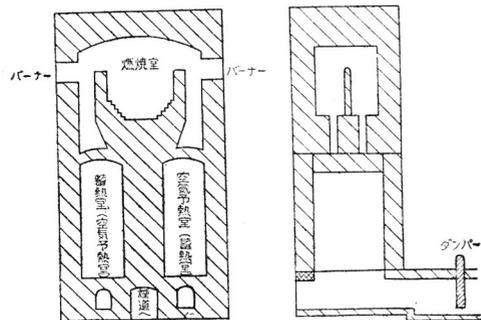
(i) 炉の設備概要

炉	型式	大きさ			燃焼室		
		縦(m)	横(m)	高さ(m)	縦(m)	横(m)	高さ(m)
	単独窯	2.5	4.0	7.0	1.5	3.0	2.4

燃焼装置

バーナー燃焼 左右2本づつ 合計4本

この炉の構造の略図は第1図に示す。



第 1 図

(ii) 炉の作業状況

作業内容			硝子 熔解量 t/月	使燃 用料 重油 kl/月	備 考
焼締 (%)	熔解 (%)	保温 (%)			
37.9	32.4	29.7	25	25	1カ月 平均実績

この熔解炉における作業工程は次の通り。すなわち坩堝（硝子原料1～2 ton容）を炉の内にに入れて2時間に100°C位の温度上昇の割合で空の坩堝を12時間前後焼締める工程があり、この後炉の前面の扉より硝子原料およびカレット（ガラス屑）を坩堝内に投入し熔解する。原料およびカレットの種類、量および割合などは製品により異なる。この際原料およびカレットはガラス生成のために化学反応熱を発生する。この工程を熔解工程と称する。熔解工程の終了は熟練した作業員が坩堝内のガラスの泡の状態、ガラスの粘度など観察して終了を決めるのであるが、光学ガラスの熔解についてガラス中の脈理が生成すると考えられるので、特に留意している。熔解工程が終了すると燃焼バーナーの一部を止めておだやかな燃焼で坩堝内のガラスを攪拌しながら徐冷する。これを仕上攪拌工程といっている。ある温度まで下った時坩堝を炉より取り出す。以上が熔解炉における作業である。

この炉における全工程は焼締工程、熔解工程、仕上攪拌工程にわけられるわけであるが、この場合の熱精算を行う状態とは全工程または各工程について本質的に分けられるべき性質のものであるので、こうした場合には全工程または工程の一部をきめその期間について行うべきである。

こうした場合は特に然りであるが、定常状態だけについて行う場合にも、熱精算の開始時および終了時を明示する必要がある。

(iii) 測定結果

測定年月日 昭和33年3月24～25日

測定は焼締、熔解、仕上攪拌の全工程について行ったが、熱精算は25日9時18分～15時5分の熔解工程についてのみ行う。この期間中の測定結果は次の通りである。

(a) 燃料関係

重油使用量および温度 20.5kg/h, 40°C

重油元素分析

C	H	S	灰分	水分
86.7%	12.5%	0.7%	0.05%	0.05%
低発熱量		Hl=10630kcal/kg		
重油比熱		0.465kcal/kg°C		

(b) 燃焼用空気

予熱室入口温度 26°C, 出口温度 974°C

空気過剰係数(m) 1.40

(c) 硝子原料関係

原料量 129kg/h 原料熔解熱 400kcal/kg

カレット量 123kg/h カレット熔解熱 100kcal/kg

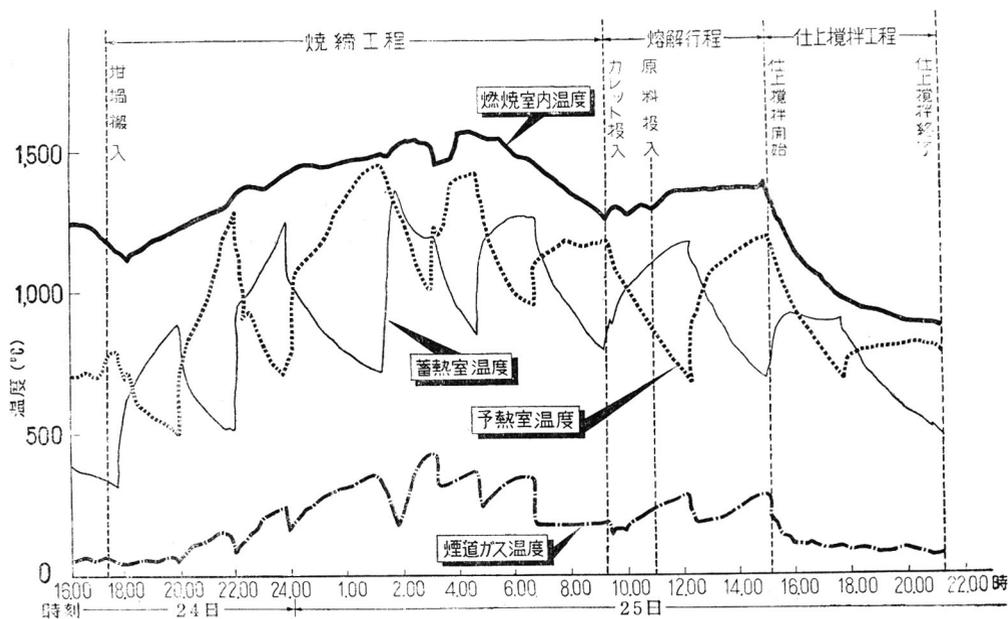
原料およびカレット比熱 0.20kcal/kg°C

原料およびカレット装入温度 25°C

(d) 燃焼関係

炉内温度、予熱室および蓄熱室温度、排ガス温度を全工程に亘り測定した結果は第2図に示す。熔解工程についての炉内温度の平均値は1320°C、排ガス温度の平均値は206°Cである。

(iv) 熱精算結果



第 2 図

外気温度 26°C を基準温度とし、低発熱量をとって、熔解工程 1 時間当りで計算する。

(A) 入 熱

1. 燃料の発熱量 Q_1

$$10630 \times 20.5 = 218 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

2. 燃料の顕熱 Q_2

$$0.465 \times 20.5 \times (40 - 26) = 133 \text{kcal/h}$$

(B) 出 熱

3. 原料およびカレットの熔解熱 Q_3

原料 $129 \times 400 = 51.6 \times 10^3 \text{kcal/h}$

カレット $123 \times 0.20 \times (1320 - 26)$

$$+ 123 \times 100 = 44.0 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

$$51.6 \times 10^3 + 44.0 \times 10^3 = 95.6 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

4. 蓄熱室で予熱された空気の保有熱 Q_4

理論乾空気量

$$A_0 = \frac{1}{100} \left\{ 8.89C + 26.7 \left(h - \frac{0}{8} \right) + 3.33S \right\}$$

$$= \frac{1}{100} (8.89 \times 86.7 + 26.7 \times 12.5$$

$$+ 3.33 \times 0.7)$$

$$= 11.0 \text{Nm}^3/\text{kg燃料}$$

使用乾空気量

$$A = mA_0 = 1.40 \times 11.0 = 15.4 \text{Nm}^3/\text{kg燃料}$$

したがって 1 時間当り燃焼に使用した空気量は

$$15.4 \times 20.5 = 317 \text{Nm}^3/\text{h}$$

$$\text{絶対温度} = Z \frac{0.62\phi P_s}{P - \phi P_s} = \frac{0.62 \times 0.42 \times 25.21}{760 - 0.42 \times 25.21}$$

$$= 0.009 \text{kg/kg燃料}$$

ここで P は大気圧 mmHg, ϕ は相対湿度, P_s は飽和蒸気圧力 mmHg (蒸気表による)

$$\text{空気中の水蒸気量} = \frac{29}{22.4} A \cdot Z = \frac{29}{22.4} \times 15.4$$

$$\times 0.009 = 0.174 \text{kg/kg燃料}$$

したがって 1 時間当り空気中の水蒸気量は

$$0.174 \times 20.5 = 3.57 \text{kg/h}$$

予熱乾空気の保有熱

$$317 \times 0.311 \times (974 - 26) = 93.4 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

予熱空気中の水分の保有熱

$$3.57 \times 0.45 \times (974 - 26) = 1.6 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

したがって

$$Q_4 = 93.4 \times 10^3 + 1.6 \times 10^3 = 95.0 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

5. 燃焼室から燃焼ガスの持ち去る熱 Q_5

乾燃焼ガス量

$$G_0 = (m - 0.21)A_0 + 1.867$$

$$\times \frac{C}{100} \times 0.7 \times \frac{S}{100} + 0.8 \times \frac{m}{100}$$

$$= (1.40 - 0.21) \times 11.0 + 1.867 \times 0.867$$

$$+ 0.7 \times 0.007 + 0.8 \times 0.0005$$

$$= 13.8 \text{kg/kg燃料}$$

1 時間当り乾燃焼ガス量は

$$13.8 \times 20.5 = 284 \text{Nm}^3/\text{kg燃料}$$

燃焼ガス中の水蒸気量

$$= \frac{29}{22.4} A \cdot Z + \frac{w}{100} + \frac{9h}{100}$$

$$= 0.174 + \frac{0.05}{100} + \frac{9 \times 12}{100} = 1.30 \text{kg/kg燃料}$$

1 時間当り燃焼ガス中の水蒸気量は

$$1.30 \times 20.5 = 26.6 \text{kg/h}$$

乾燃焼ガスの保有熱

$$284 \times 0.33 \times (1320 - 26) = 120.8 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

燃焼ガス中水蒸気の保有熱

$$26.6 \times 0.45 \times (1320 - 26) = 15.3 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

したがって

$$Q_5 = 120.8 \times 10^3 + 15.3 \times 10^3 = 136.1 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

6. 排ガスの保有熱 Q_6

燃焼ガスが全て排ガスとなるとして計算する。

乾排ガスの保有熱

$$284 \times 0.33 \times (206 - 26) = 16.9 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

排ガスの水蒸気保有熱

$$26.6 \times 0.45 \times (206 - 26) = 2.16 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

$$Q_6 = 16.9 \times 10^3 + 2.16 \times 10^3 = 19.1 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

7. 燃焼室よりの損失熱 Q_7

$$Q_7 = \text{全入熱} + Q_4 - Q_3 - Q_5 = (218.1$$

$$+ 95.0 - 95.6 - 136.1) \times 10^3$$

$$= 81.4 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

8. 蓄熱室に与えた熱 Q_8

$$Q_8 = Q_5 - Q_6 = 136.1 \times 10^3 - 19.1 \times 10^3$$

$$= 117 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

9. 蓄熱室よりの損失熱 Q_9

$$Q_9 = Q_5 - Q_4 - Q_6 = (136.1 - 95.0$$

$$- 19.1) \times 10^3 = 22.0 \times 10^3 \text{kcal/h}$$

以上の結果をとりまとめると次表のようになる。

項 目	入 熱		出 熱	
	kcal × 10 ³	%	kcal × 10 ³	%
燃料の発熱量	218.0	100.0		
燃料の顕熱	0.1	0		
原料およびカレットの 熔解熱			95.6	43.9
燃焼室よりの損失熱			81.4	37.3
蓄熱室よりの損失熱			22.0	10.1
乾排ガスの保有熱			16.9	7.7
排ガス中水蒸気の保有熱			2.2	1.0
計	218.1	100.0	218.1	100.0

以上の数値より炉の効率を求めると次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{燃烧室の熱効率} &= \frac{Q_3}{\text{全入熱} + Q_4} \times 100 \\ &= \frac{95.6 \times 10^3}{(218.1 + 95.0) \times 10^3} \times 100 = 30.6\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{全蓄熱室効率} \\ &= \frac{Q_4}{Q_5} \times 100 = \frac{95.0 \times 10^3}{136.1 \times 10^3} \times 100 = 69.9\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{全窯効率} \\ &= \frac{Q_3}{Q_1} \times 100 = \frac{95.6 \times 10^3}{218.0 \times 10^3} \times 100 = 43.8\% \end{aligned}$$

以上の熱精算は熔解工程について行ったのであるが、全工程または他の工程について行う場合は入熱、出熱における項目が異ってくる。このように炉の効率を問題とする場合のためにも熱精算を行う期間を明示する必要がある。

4. 結 論

熱精算の方式における基準となるべき諸点すなわち

基準温度、発熱量等について考察を試みた。

発熱量については、著者は理論的には高発熱量に依るべきであるが、低発熱量に依る方が実際に近いから、これに依る方が合理的だと考える。

次に光学硝子熔解の熱精算について外気温度を基準とし、発熱量として低発熱量に依り、熔解工程について行った場合の結果を述べた。

引 用 文 献

- 1) 塩沢, 山尾, 早応化, 25巻, 67号, 11頁(1958)

(附記) 著者が委員として出席した日本工業標準委員会「熱管理基本専門委員会」において熱勘定の基準発熱量として高発熱量, 低発熱量いずれかに決定せんとして多くの論争があったが, 結論は得られなかった。

なお例として挙げた光学硝子熔解の熱精算は, 著者が日本生産性本部の研究工場の熱管理を担当した際の測定結果の一部で, 公表に際しては日本生産性本部および該工場の許可を得ている。

前号 第25巻 第68号の(正誤表)

Page	Line	Error (誤)	Correct (正)
2	8	customarily	customaly
//	12	mistakes at	mistakes of
4	right 88	……を消去して	……を消去して
6	// 2	R ₁ のごとき	R ₁ のごとき
7	第 一 表	E'm' × 10 ²	F'm' × 10 ²
//	//	E'm' × 10 ²	F'm' × 10 ²
12	left 10	明瞭でないか	明瞭でないが
//	// 12	芳香族炭素原子無く	芳香族炭素原子は無く
18	20	C ₄ H ₈ 81.3%	C ₄ H ₈ 1.3%
25	right 55	ベネヴェラ	ベネツェラ
27	left 15	条約締結せられた	条約が締結せられた
29	// 31	我国は於いても	我国に於いても
38	// 第 三 表 34年	34年	34年
//	right 9	合成繊維織維工業	合成繊維工業
//	// 18	FiherA	FiberA
41	// 39	沸点が高いに	沸点が高いし
42	// 12	発展の契機なった	発展の契機となった
45	left 5	副産物であるり	副産物であるし
//	// 30	5,000m ² /時	5,000m ³ /時
46	right 26	3円18銭/m ³	3円18銭/m ³
47	left 32	……に対して次の	……に対して次の
49	right 20	設計速度0.8ft/sec	設計速度0.8ft/sec
50	// 13	パラメターにした水素	パラメターにした水素
56	// 19	昭.34.10.1.	昭.34.3.1.

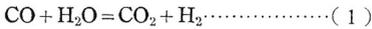
高圧下に於ける水性ガス変成 反応について

平衡に関する考察

岩 崎 * 馨

緒 言

水性ガス反応或は水性ガス変成反応とは、コークス或は天然ガスより製造された所謂水性ガスに更に水蒸気を作用させて水素を或はより多く水素を含む気体をつくる反応をいう。その反応式は次式で示される。

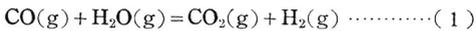


工業的に水素はアンモニア合成、各種の水素添加用に又一酸化炭素との混合物はメタノール製造、合成石油等に用いられる。

水性ガス反応は(1)式に示す如く2モルより2モル出来るのであるから圧力の影響は無視されると考えられるが、圧力が大となると成分夫々の性質からかなりの偏異がおこる。この水性ガス反応を加圧状態で行うことは、製品の水素或は合成ガスが多く高圧状態で用いられる事から考えられてくる。装置は堅牢につくる必要はあっても大きさが著しく小さくなり、又加圧は反応速度を増大する。

熱力学的考察

水成ガス変成は反応物質及び生成物が全部気体の場合と一部液相を混ずる場合(水の臨界点374.1°C以下でそういう場合がある)があるが、今ここでは全部気体の場合のみを取扱う。即ち



(1)の反応についての平衡定数は

$$K_f = \frac{(f_{\text{CO}_2})(f_{\text{H}_2})}{(f_{\text{CO}})(f_{\text{H}_2\text{O}})} = K_a \dots \dots \dots (2)$$

で示される。これは温度のみの函数である。

但し

f_i = 混合物中の i 成分の fugacity

$K_f = K_a$ = 真の平衡定数

a は活動度を示す。

又圧平衡定数は定義により

$$K_p = \frac{(X_{\text{CO}_2}P)(X_{\text{H}_2}P)}{(X_{\text{CO}}P)(X_{\text{H}_2\text{O}}P)} = \frac{(X_{\text{CO}_2})(X_{\text{H}_2})}{(X_{\text{CO}})(X_{\text{H}_2\text{O}})} = K_x \dots \dots \dots (3)$$

K_p は温度、圧力及び組成の函数である。 K_x はモル分率による平衡定数である。

平衡定数 K_f

定義により

$$K_f = \frac{(X_{\text{CO}_2}f_{\text{CO}_2})(X_{\text{H}_2}f_{\text{H}_2})}{(X_{\text{CO}}f_{\text{CO}})(X_{\text{H}_2\text{O}}f_{\text{H}_2\text{O}})} \dots \dots \dots (4)$$

但し

f_i = 混合気体と同温、同圧にある純成分 i の fugacity.

この(4)式は理想気体混合物と考えれば(2)式より導くことが出来る。理論的には K_f は温度、圧力、及び組成の函数である。

理想気体混合物では

$$K_p = K_p^\circ = K_f = K_f^\circ$$

但し $K_p^\circ = P \rightarrow 0$ の時の K_p の極限值

K_p と K_f° の間の関係は Gillespie²⁾ によつて与えられている。

$$\ln K_f^\circ = \ln K_p + \frac{1}{RT} \sum \xi_i \int_0^P \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} - \frac{RT}{P} \right) dp \dots \dots \dots (5)$$

但し ξ_i = 反応方程式に於ける i 成分の係数 Gillespie の式は理想気体混合物を仮定し混合物の状態式を用いて K_f° より K_p を推定する方法を示すものである。

K_f° 及び K_p , K_f 及び K_f° の間の関係式は Dodge¹⁾ p.120 により与えられた式より導かれる。即ち

$$\ln f_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \frac{\partial V}{\partial N_i} dp + \ln x_i + \ln p^\circ \dots \dots \dots (6)$$

p 及び T に於ける純成分 i については

$$\ln \frac{f_i}{p^\circ} = \frac{1}{RT} \int_0^P v_i dp \dots \dots \dots (7)$$

$$\ln f_i = \frac{1}{RT} \int_0^P v_i dp + \ln p^\circ \dots \dots \dots (7a)$$

或は

$$\ln p^\circ = \ln f_i - \frac{1}{RT} \int_0^P v_i dp \dots \dots \dots (7b)$$

(7b)と(6)より

$$\ln \bar{f}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \frac{\partial v}{\partial N_i} dp + \ln x_i + \ln f_i - \frac{1}{RT} \int_0^P v_i dp \dots \dots \dots (8)$$

$$= \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} - v_i \right) dp + \ln x_i + \ln f_i \dots \dots \dots (8a)$$

他の形は

$$\ln \bar{f}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dp + \ln p_{x_i} \dots \dots \dots (9)$$

但し $\bar{v}_i = \frac{\partial V}{\partial N_i}$

* 早稲田大学生産研究所助教授

(6)及び(2)より

$$\begin{aligned} \ln K_f &= \frac{1}{RT} \int_{p^0}^p (\bar{v}_{CO_2} + \bar{v}_{H_2} - \bar{v}_{CO} - \bar{v}_{H_2O}) dp \\ &\quad + \ln \frac{X_{CO_2} X_{H_2}}{X_{CO} X_{H_2O}} + \ln \frac{p^{\circ 2}}{p^{\circ 2}} \\ &= \frac{1}{RT} \int_{p^0}^p (\bar{v}_{CO_2} + \bar{v}_{H_2} - \bar{v}_{CO} - \bar{v}_{H_2O}) dp \\ &\quad + \ln K_p \end{aligned}$$

更に(8a)と(2)より

$$\ln K_f = \frac{1}{RT} \int_{p^0}^p \Delta(\bar{v}_i - v_i) dp + \ln K_f$$

但し

$$\begin{aligned} \Delta(\bar{v}_i - v_i) &= (v_{CO_2} - v_{CO_2}) + (v_{H_2} - v_{H_2}) \\ &\quad - (v_{CO} - v_{CO}) - (v_{H_2O} - v_{H_2O}) \end{aligned}$$

一般に部分体積は温度、圧力、及び組成の函数であるから K_f 及び K_p も又それらの函数である。即ち反応の両側から平衡状態に達した時、ある温度と圧力で平衡濃度の等しい時のみ K_p の値は等しくなる。そこで同温、同圧で CO 1モルと水蒸気 1モルとを、又 H_2 1モルと CO_2 1モルを夫々反応させた時は K_p が等しくなる。しかし CO 1モルと水蒸気 2モルを最初用いれば、反対側からは CO_2 1モル、 H_2 1モル、水蒸気 1モルを用いなければならない。

他の例は

一方の最初の組成

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ CO} \\ 2 \text{ H}_2\text{O} \\ 1 \text{ H}_2 \\ 1 \text{ CO}_2 \end{array} \right\}$$

他方の最初の組成

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ H}_2\text{O} \\ 2 \text{ H}_2 \\ 2 \text{ CO}_2 \end{array} \right.$$

温度及び圧力一定の場合の K_p に対する組成の影響は反応物質の最初の組成を変えを事によって決定し得る。

本水性ガス変成反応の興味をひく温度範囲は約 600~800°Kである。下限は有効な触媒の存在にかかり、上限は耐圧容器如何にかかっている。この範囲内の K_f の精密な方程式を求むるため

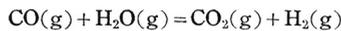
$$\begin{aligned} \Delta F^\circ &= \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 + T^3 + T^3 \\ &\quad + IT \dots \dots \dots (10) \end{aligned}$$

$$= -RT \ln K_f$$

$$= -RT \ln K_a$$

を用いる事とし、600°~800°Kの補内ををする事とする。この式中の定数を求める為に Wagman *et al*(10) の 600°K, 800°K の値及び Hougén and Watson³⁾ (Vol. I p214)及び Dodge¹⁾ (p.371)の気体の C_p の値から Δa , Δb , Δc を計算した。(第1表、第2表参照)

Table 1 Heats, Free Energies, and Equilibrium Constants for Water-Gas Shift Reaction¹⁰⁾



T°K	log ₁₀ K	K	Heat of Reaction ΔH° cal/mole	Free Energy of Reaction ΔF° cal/mole
0	-	-	-9662	-9662
298.16	+4.99679	9.926 × 10 ⁴	-9838	-6817
300	4.95303	8.979 × 10 ⁴	-9837	-6799
400	3.17004	1.479 × 10 ³	-9710	-5802
500	2.10025	1.260 × 10 ²	-9520	-4850
600	1.43258	2.706 × 10	-9294	-3933
700	0.95506	9.017	-9051	-3059
800	0.60620	4.038	-8802	-2219
900	0.34312	2.204	-8552	-1413
1000	0.13790	1.374	-8311	-631
1100	-0.02484	0.9444	-8071	+125
1200	-0.15699	0.6966	-7844	862
1300	-0.26478	0.5435	-7620	1575
1400	-0.35952	0.4406	-7406	2280
1500	-0.43127	0.3704	-7199	2960

Table 2 Constants for the Enthalpy-Temperature Equation^{1,3)}

$$C_p = a + bT + cT^2$$

$$H = H_0 + aT + 1/2bT^2 + 1/3cT^3$$

C_p in g cal/g mole °K.

T in °K. over the range 300-2000°K.

H=O at T=273.2°K.

	a	b × 10 ³	c × 10 ⁶	H ₀
CO ₂	6.85	8.533	-2.475	-2,173
H ₂	6.88	0.066	+0.279	-1,880
CO	6.25	2.091	-0.459	-1,782
H ₂ O	6.89	3.283	-0.343	-2,007
CH ₄	3.38	17.905	-4.188	-1,563

Fig. 1A $\log_{10}K_a$ vs. Temperature
Data of Wagman *et al.*¹⁰⁾

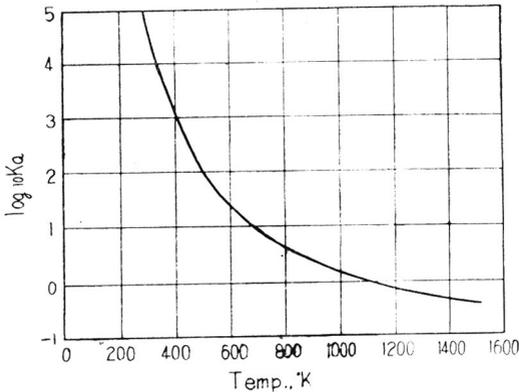
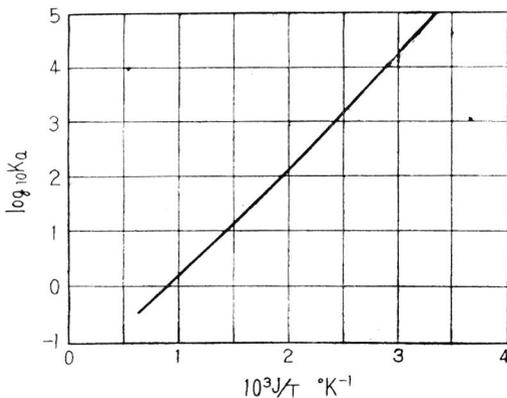


Fig. 1B $\log_{10}K_a$ vs. 1/T



結果を示すと

$$\Delta a = 6.85 + 6.88 - 6.25 - 6.89 = 0.59$$

$$\Delta b = (8.533 + 0.066 - 2.091 - 3.283) \times 10^{-3} = 3.225 \times 10^{-3}$$

$$\Delta c = (-2.475 + 0.279 + 0.459 + 0.343) \times 10^{-6} = -1.394 \times 10^{-6}$$

(10)式より

$$\log K_a = -\frac{C_1}{T} + 0.297 \log T + 0.353 \times 10^{-3} T - 0.0508 \times 10^{-6} T^2 - C_2$$

第1表の $\log K_f$ の600°K, 800°K の値を入れると

$$C_1 = -2208$$

$$C_2 = +3.2660$$

故に

$$\log K_a = \frac{2208}{T} + 0.297 \log T + 0.353 \times 10^{-3} T - 0.0508 \times 10^{-6} T^2 - 3.2660$$

$$400^\circ\text{C} = 673^\circ\text{K} \text{ では } K_a = 11.71 \quad \frac{1}{K_a} = 0.0854$$

$$500^\circ\text{C} = 773^\circ\text{K} \text{ では } K_a = 4.907 \quad \frac{1}{K_a} = 0.203$$

$$600^\circ\text{C} = 873^\circ\text{K} \text{ では } K_a = 2.54 \quad \frac{1}{K_a} = 0.394$$

実験的には平衡組成が測定される故に直接計算されるものは K_p である。(5)式に示した部分分子体積を計算するには広い範囲の圧力, 温度に於ける4つの成分の各種の混合物の P-V-T data が必要である。しかし(5)式の積分を求めるために種々の混合則や状態式が用いられる。それと熱的 data よりの K_a の値から K_p が求められる。この結果は実験値と比較し計算に用いた諸法則や状態式の確実性を確める要がある。高压では理想気体の法則或は理想溶体の法則がよくあてはまるとは考えられない。後記の担当状態に基づく2つの方法がより正確な結果を得る事は考えられる。それらの方法は Joffe⁶⁾ 及び Redlich, Kister and Turnquist⁹⁾ の方法である。

第2~5図は Redlich, Kister and Turnquist の方法によって求めた K_p であって圧力増加と共に K_p は著しく減少する。もし理想気体と仮定すれば K_p は温度のみの函数で圧力には関係ない筈である。温度による K_p の変化は高压に於いては低圧程著しくはない。(第4, 5図) 組成の影響も第2~5図に示した。例えば水蒸気の増加は高压では K_p の低下を来たす。

第2~5図の結果は高压下の大略の組成を知るには便利であろう。

Joffe⁶⁾ の方法

擬臨界点の K_{ay} の法則を適用し, 担当状態の法則から Joffe は次の式を導いた。

Fig. 2 K_p vs. Pressure(atm.)⁴⁾
Initial Concentrations 1 H₂O : 1 CO

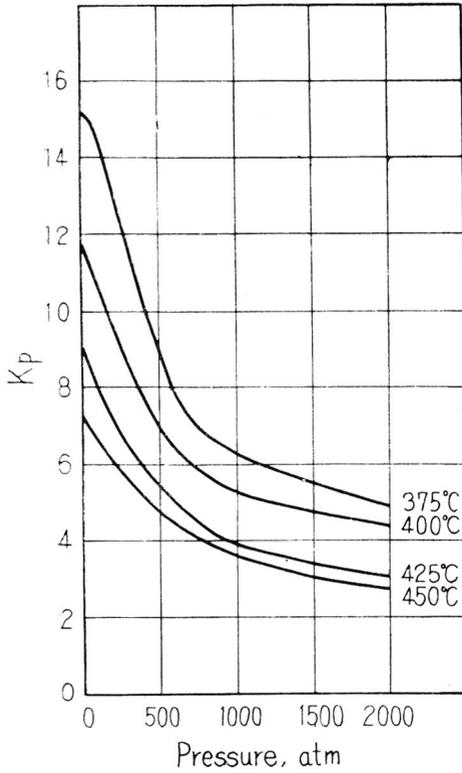
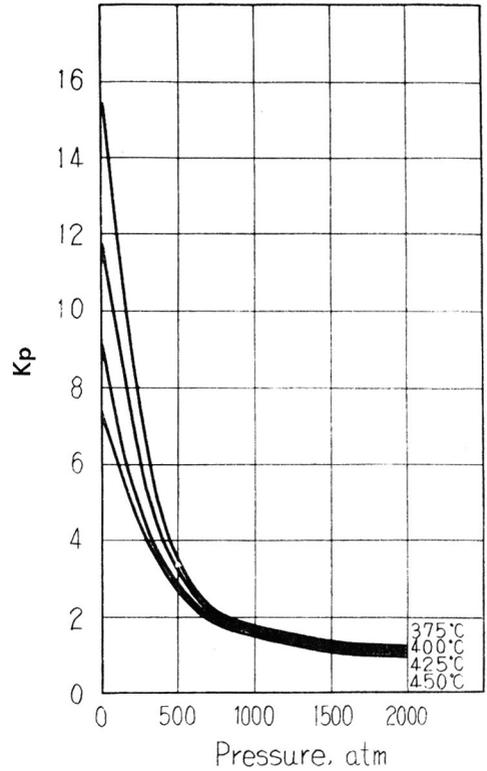


Fig. 3 K_p vs. Pressure(atm.)⁴⁾
Initial Concentrations 4 H₂O : 1 CO



$$\log\left(\frac{\bar{f}_i}{x_i}\right) = \log f_m + \frac{(T_c - T_i)(H^\circ - H)}{2.303RTT_c} + \frac{(P_c - P_i)(Z - 1)}{2.303P_c} \dots \dots \dots (11)$$

但し

$T_c = x_1T_1 + x_2T_2 + \dots$ (擬臨界温度)

T_i = 成分 i の臨界温度

$P_c = x_1P_1 + x_2P_2 + \dots$ (擬臨界圧力)

P_i = 成分 i の臨界圧力

混合物の fugacity f_m は一般化 fugacity 図, Dodge¹⁾(p.238, 240)より求められる。 $\gamma = f_m/P$

混合物の $\frac{H^\circ - H}{T} = \frac{\Delta H}{T}$ は一般化エンタルピー—圧力図 (Dodge¹⁾ p.241)より求め得る。

Z は一般化圧縮係数図 (例えば Dodge¹⁾ p.161, 162)より求め得る。以上の値を(11)に代入し混合物の成分の fugacity を計算する。

$$\log \left(\frac{\left(\frac{\bar{f}_{CO_2}}{x_{CO_2}}\right)\left(\frac{\bar{f}_{H_2}}{x_{H_2}}\right)}{\left(\frac{\bar{f}_{CO}}{x_{CO}}\right)\left(\frac{\bar{f}_{H_2O}}{x_{H_2O}}\right)} \right) = \log \left(\frac{f_{CO_2}}{x_{CO_2}} \right) + \log \left(\frac{f_{H_2}}{x_{H_2}} \right)$$

$$\begin{aligned} & -\log\left(\frac{\bar{f}_{CO}}{x_{CO}}\right) - \log\left(\frac{\bar{f}_{H_2O}}{x_{H_2O}}\right) \\ & = \log\left(\frac{K_f}{K_x}\right) = \log K_f - \log K_x \\ & = \log K_f - K_p \dots \dots \dots (12) \end{aligned}$$

熱的 data¹⁰⁾より K_f が得られる, よつて K_p が求まる。

Redlich, Kister and Turnquist⁹⁾の方法

この方法は Redlich and Kwong⁸⁾の状態方程式を用いる。

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \dots \dots \dots (13)$$

純物質の定数 a , b は夫々の臨界温度 T_c 及び臨界圧力 P_c より求められる。

$$a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$$

$$b = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c}$$

更に次の関係式用いる。

$$Z = \frac{1}{(1-h)} - \frac{\left(\frac{A^2}{B}\right)h}{(1+h)}$$

Fig. 4 Kp vs. Temperature(°C)⁴⁾
Initial Concentrations 1H₂O : 1 CO

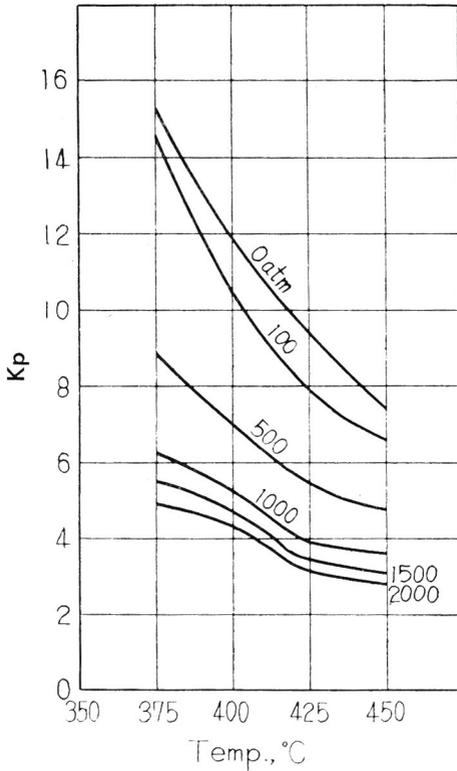


Fig. 5 Kp vs. Temperature(°C)⁴⁾
Initial Concentrations 4H₂O : 1 CO

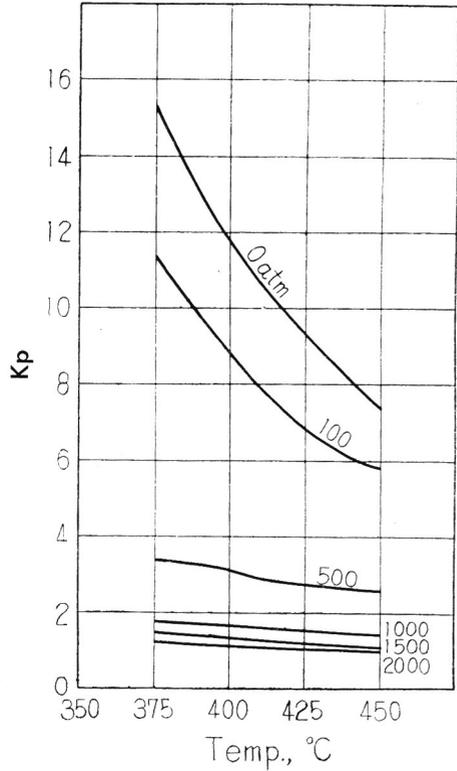


Table 3 Critical Constants (Dodge¹⁾, p. 662-3)

	T, °K	p, atm.	Critical Volume, cu. ft./lb.-mole	Pcvc RTc
CO ₂	304.1	72.9	1.54	0.280
H ₂	33.2	12.8	1.03	0.306
CO	134.4	34.6	1.44	0.282
H ₂ O	647.3	218.2	0.91	0.232
CH ₄	191.1	45.8	1.59	0.289

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

但し

$$A^2 = \frac{a}{R^2 T^{2.5}} = 0.4278 \frac{T_c^{2.5}}{P_c T^{2.5}}$$

$$B = \frac{b}{RT} = 0.0867 \frac{T_c}{P_c T}$$

$$h = \frac{BP}{Z} = \frac{b}{V}$$

定数 a, b, A², Bは臨界状態 T_c, P_c により定まる。A², Bの単位は atm⁻¹ である。

気体混合物の定数 A, Bは次の式により純物質から

計算する。

$$A = \sum y_i A_i$$

$$B = \sum y_i B_i$$

$$A_i = 0.6541 \frac{T_i^{1.25}}{P_i^{0.5} T^{1.25}}$$

$$B_i = 0.0867 \frac{T_i}{P_i T}$$

成分 i の fugacity 係数 φ は次式により求める。

$$f_i = y_i \phi_i P \dots\dots\dots(14)$$

f_i は混合物中の i 成分の fugacity

y_i は混合物中の i 成分のモル分率

P = 全圧

fugacity 係数は P-V-T data 或は任意の状態方程式より次式で求められる。

$$\ln \phi_i = \int_0^P \frac{(\bar{Z}_i - 1)}{P} dp \dots\dots\dots(15)$$

$$Z_i = \frac{PV_i}{RT}$$

Z_i は部分分子圧縮係数, V_i は部分分子体積又 T_i, P_i 純物質の臨界定数である。fugacity 係数 φ_i は(15)

式より誘導される。

$$\log \phi_1 = \log \bar{\phi} - u \left(\frac{A_i}{A} - 1 \right) + w \left(\frac{B_i}{B} - 1 \right)$$

$$\log \bar{\phi} = 0.4343(Z-1) - \log(Z-BP) + \frac{A^2}{B} \log \left(1 + \frac{BP}{Z} \right)$$

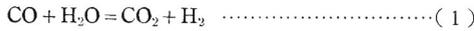
$$u = \frac{2A^2}{B} \log \left(1 + \frac{BP}{Z} \right)$$

$$w = 0.4343(Z-1) + \frac{A^2}{B} \log \left(1 + \frac{BP}{Z} \right)$$

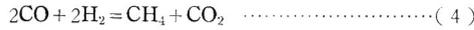
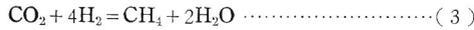
fugacity 係数はBP, $\frac{A^2}{B}$ に対してu, w, $\log \bar{\phi}$ をとった図を用いて求め得る。本法の積度は担当状態の原理及び(13)式により定まる。

副 反 応

今ここに問題とするのは勿論主反応の水性ガス変成反応



であるが、可能である副反応は次の如くである。



もし炭素の析出がなければ3元素, 5成分である。系がすべての成分に対して平衡が成立すれば3つの物質精算が成立するから、2つの平衡定数式があれば解が出る。(1), (2)を系を決定する式とすると、(1)式に対して

$$K_a 400^\circ\text{C} = 11.71$$

(2)式(逆方向)の自由エネルギーの式は Dodge¹⁾ p. 527 にあるから引用すると

$$\Delta F^\circ = 45,118 - 16,616T \ln T + 9.52 \times 10^{-3}T^2 - 8.57 \times 10^{-7}T^3 + 54.40T$$

400°Cでは

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ &= 45,118 - 16,616(673) \ln 673 + 9.52 \\ &\quad \times 10^{-3}(673)^2 - 8.57 \times 10^{-7}(673)^3 \\ &\quad + 54.10(673) \\ &= 12,867 \end{aligned}$$

$$\ln \frac{1}{K_a} = \frac{-\Delta F^\circ}{RT} = \frac{-12,867}{1.987673} = -9.64$$

$$K_a = 15,200 \quad ((2) \text{の反応}, 400^\circ\text{C} \text{に於いて})$$

Ka の値は温度上昇と共に減少する。平衡組成は次の如く計算される。

理想気体, 初期組成 CO 1モル, H₂O 1モルとする。又

α = 反応(1)によって反応したCO。

β = 反応(2)によって反応したCO。

とすると、平衡時には

$$\text{CO} : 1 - \alpha - \beta$$

$$\text{H}_2\text{O} : 1 - \alpha + \beta$$

$$\text{CO}_2 : \alpha$$

$$\text{H}_2 : \alpha - 3\beta$$

$$\text{CH}_4 : \beta$$

$$\Sigma = 2 - 2\beta$$

$$K_1 = \frac{\alpha(\alpha - 3\beta)}{(1 - \alpha - \beta)(1 - \alpha + \beta)} = 11.71$$

$$K_2 = \frac{\beta(1 - \alpha + \beta)}{(1 - \alpha - \beta)(\alpha - 3\beta)^3} \left(\frac{2 - 2\beta}{P} \right)^2 = 15,200$$

第3の式は上式よりCOを消去して得られる。

$$K_3 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{\beta(1 - \alpha + \beta)^2(2 - 2\beta)}{\alpha(\alpha - 3\beta)4P^2} = 1,300$$

極めて高圧の状態を考えれば、α = 3β, β = 0.25, α = 0.75となる。即ち

$$\text{CO} : 0$$

$$\text{H}_2\text{O} : 0.5$$

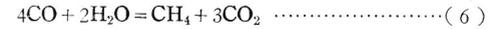
$$\text{CO}_2 : 0.75$$

$$\text{H}_2 : 0$$

$$\text{CH}_4 : 0.25$$

$$\Sigma = 1.5 (= 2 - 2\beta)$$

これは次の反応が完結する事に相当する。



故にもし反応(2)が平衡になれば大量のCH₄が存在する事になる。故に水性ガス変成反応を行うには適当な触媒が必要となる。



の平衡定数は

$$K_a = \frac{\bar{a}_{\text{CO}_2}}{\bar{a}_{\text{CO}}^2}$$

理想気体と考えると

$$K_a = K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{(P_{\text{CO}})^2} = \frac{(X_{\text{CO}_2})}{(X_{\text{CO}})^2 P}$$

Lewis and Randall⁷⁾, P. 574 によると



については

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ &= 40,910 - 4.9T \ln T + 0.00495T^2 \\ &\quad - 0.000,000,515T^3 - 12.66T \\ &= -RT \ln K_a \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln K_a &= \frac{-40,910}{RT} + \frac{4.9 \ln T}{R} - \frac{0.00495T}{R} \\ &\quad + \frac{0.000,000,515T^2}{R} + \frac{12.66}{R} \end{aligned}$$

400°C = 673°K では

$$\begin{aligned} \ln K_a &= -30.6 + 16.03 - 1.678 + 0.116 + 6.37 \\ &= 9.762 \end{aligned}$$

$$\log K_a = 5.76$$

$K_a = 5.75 \times 10^{-5}$ 反応(7)について

$$\frac{1}{K_a} = 1.74 \times 10^4 = \frac{(X_{CO_2})}{(X_{CO})^2 P}$$

$$P = 5.75 \times 10^{-5} \frac{(X_{CO_2})}{(X_{CO})^2}$$

この結果は炭素を析出しやすい事を示す。高温程その程度は低くなる。

かくてメタン生成及び炭素析出は熱力学的におこりやすい事を示している。両者共圧力の増大する程、又温度の低い程おこりやすい。故に触媒は重要な問題となってくる。

結 語

高圧下に於ける水性ガス変成反応について平衡定数の熱力学的考察を行った。そしてその結果を図に示した。かかる考えは又勿論他の反応にも応用出来るものである。

文 献

1. Dodge, B. F., "Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill Book Co., Inc., New, York, 1944.
2. Gillespie, L. J., J. J. Am. Chem. Soc., 48, 28-33(1926).
3. Hougen, O. A., and Watson, K.M., "Chemical

cal Process Principles", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1947.

4. Iwasaki, K., Thesis, Yale University, New Haven, Conn., U.S.A., 1955.
5. Iwasaki, K., Gakuin Kenkyu-Nenshi 2, 205-225(1957), Waseda University.
6. Joffe, J., Ind. Eng. Chem., 40, 1738-41 (1948).
7. Lewis, G. N., and Randall, M., "Thermodynamics and the Free Energies of Chemical Substances", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1923.
8. Redlich, O., Kwong, J. N. S., Chem. Rev., 44, 233-44(1949).
9. Redlich, O., Kister, A. T., and Turnquist, C. E., Phase Equilibria, Chem. Eng. Prog. Symposium Series No.2:48, 49-61(1952), Am. Inst. Chem. Eng.
10. Wagman, D. D., Kilpatrick, J. E., Taylor, W. J., Pitzer, K. S., and Rossini, F. D., J. Research Nat. Bur. Standards 34, 143-61 (1945).

[会員寄書]

化学工学教育振興論

石 川 平 七

化学工学の基礎である所の化学の異常な進歩は今世紀に入ってからであって、更に第1次欧州大戦を契機として或る意味の国防的情勢も加わって各国均しく競うて化学工業振興のために国家の総力を傾注したことは周知の事実である。吾国に於いても略時を同くして大正の末期から昭和の初めにかけて各種化学工業が振興されこの方面の生産は一段と拡大強化された。以来化学工業はその本来の特性と内外の客観状況に影響され躍進の一途をたどり、支那事変直前であった昭和11年には人造絹糸関係とセメントとの生産に於いては米英を凌ぐ程に至ったことが統計の上に表われている。このようにして世界各国は化学工業の発展によって国力を函養することに力め今日各国に見られる偉大なる姿を築き上げたのであって今後又益々これが競争が激しくなると予想される。仮に吾国現実の生産の一例を見ても窒素工業の硫酸年間300万ton以上、セメントのそれは実に1,500万ton以上、石油のそれは是

亦1,500万ton以上、又合成樹脂又は繊維関係に於ても年間数拾万tonに達し何れも昭和の初期に比し略数拾倍に達して居ることを認むる。今や有機合成化学工業はその基礎とも言うべき石油化学及び石炭化学両工業の発展によってその全盛期をむかえんとして居るものと確信する次第である。又一国化学工業生産の数量とその経済性とはその国力を決定する一つのバロメーターであることも決して過言でないと思う。尚将来はこの工業が益々大規模に実施され、その製品の種類も益々広範に亘り、又それ等の経済性に於いても愈良好の度を加えるに至るものと推定される。即ち食料の増産に、貿易の絶好の対象として、又他の産業発展のための基礎工業として多くの影響を与えて広く人類生活文化へ深刻且広範な貢献をなすに至ることは必至であると確信する次第である。

このようにして化学工業が過去に於いて偉大なる進展を遂げ、又将来限りなく人類文化に貢献せんとするには色々な条件が存在することに気付くのである。先ず原料となる資源の問題、これを生産工程に移す技術問題並に設備装置問題、又輸送の問題或いは資金問題、販路問題等々極めて多くの条件が満足されねばならぬ、然し更に大切なことはこれ等条件中現実の自由

主義経済体制下に於いて原料より製品に至る間の全生産工程の設計と工場管理との適正によって充分経済的に成立せしめ得ることが最も肝要であることに気付くであろう。要するに化学工業全生産工程の組合せに於いてこれ等各工程一つ一つの設計が経済的最適である装置、設備並びに操作法であり、これ等の最適条件を定量的に決定し更に工学的に遺憾なきを期する所の化学工学的技術が必要であって、これが即ち化学工学であると思う。又化学工業発展の基礎となる条件に他の工業化学反応がある。即ちこの工業化学反応と化学工学とは丁度車の両輪の如きものであって相互に刺戟し相助けて発展に貢献するものと思われる。尚この両輪の上に工業経済即ち工業経営が適正に運営されてここに初めて化学工業が完全に発展するに至るものと思う。而して以上三者の条件の中今日最も化学工業に於いてその進展が期待されて居るものは化学工学であると言うことが出来る。即ち化学工業の姿が大規模になればなる程益々化学工学が肝要となることは化学工業進展の過去に徴し自明である。又化学工学の進歩につれて従来貧乏で工業的に利用価値がなかった資源でもこれを分級操業によって極めて有用なる原料となすことが出来る。又従来超高压反応とか或いは腐蝕等のため利用され得なかった工業化学反応も装置工学の進歩に伴い充分経済的に利用実施される反応となるものがある。或いは従来利用された装置もその機能を増進せしめ得ることによって、その経済性を一層増大して能率の向上に役立たしめることとなる場合もある。更に又或る種の操業及び管理を一層の連続化と自動化とに導くことによって、その装置の作業容量を倍加し、工場災害を防止し、製品を均一化して結局その生産性の向上に役立たしめることとなる。

以上述べた如く化学工業を将来発展せしむるには色々な条件中化学工学並びにその研究が最も肝要であることを認め得た。従て更にこれを実現するには化学工学技術者の育成が緊急に期待されねばならないと信ずる。ひるがえって今日化学工業に従事する技術者の分布状態を見るとその一つは工業化学又は純粋化学専攻の化学技術者と一部電気及び建築等を交うる機械技術者とが大部分であって化学工学技術者が極めて希れであることに気付くのである。然らば過去に於いては如何にあったかを考えて見ると最古の大正時代に於いては化学工場は殆んど応用化学専攻の化学技術者で運転を実施して居ったのである。要するに化学技術者が実験室で極めて小規模に研究した結果は直ちに工場生産にかけられ得る程比較的小規模であった。従って他の

機械技術者も電気技術者も全くその必要性がなかったものと思われる。併し現在の如く化学工業の姿が益々大規模に生産実施されるに於いてはそれ等の設備全般が又大規模となり、その設計建設より操業に至る迄機械技術者は勿論、電気、建築、土木等の技術者の必要性も次第に増して来た訳である。然らば将来は如何にあるべきかを考えて見るに前述の如く化学工業はその特性上益々大規模に、又益々多角的に経営され各種化学工業が一つの企業下に統括され、更に全体として非常に大きなものに系列化されるものと考えられる。又このように経営を合理化することによって益々化学工業が発展され益々市場の拡大強化が実現されるものと思う。この場合化学技術者は単に工業化学反応のみを把握しただけでは最早企画、設計及び建設も出来なければ現場操業の技術者さえもなり得ぬこととなる。又単に機械技術者だけでも現在及び将来益々複雑化する企画設計、益々可酷条件下の工業化学反応を修得することも困難であるし、又これを操業する技術を身につけることも甚だ困難であると言うことが出来る。ここに於いて工業化学反応の基礎を修得すると共にこの反応を経済的有利に実施するための工程設計、装置設備の設計及び建設更にこれが操業技術とを身につけた化学工学の技術者が最も要求されることは必至であり、現在各所に火急の要請が起りつつあることはけだし当然の結果と言うことが出来る。ここに於いて時代の変転に基づき従来永年に亘り実施された応用化学又は工業化学科の教育内容を検討するに甚だしく現実の化学工業のための技術者の資質としてそぐわざるものを痛感する。

併し一方に於いて工業化学反応も又日進月歩でありこれが教育のためには寧ろなき状態であって、要するに新制大学4カ年間の教育内容として工業化学関係の時間を化学工学の教育に割愛する暇なきものと思われる。尚今日の化学工業の真の発展の一つはその基礎である工業化学反応の研究に待つことも当然である。従って今日の実情ではこれを各専門別に教育することが最も望ましいと信ずる。勿論化学工学の技術者と雖も工業化学反応を可成の程度に修得することの必要性は当然である。ここに於いて筆者は現在の教育年限と教育構成を以ってして応用化学科内にその教育効果の能率向上を目途として化学工学に関する化学工学専修を設置することを称揚するものである。

化学工業の現在及び将来の要請より見て化学工学技術者が必要であることは当然と思われるが更に将来他の諸産業に於いては如何なる関係を持つようになるか

を考慮して見ると、先ず化学反応を応用する産業は化学工業以外極めて多いのである。即ち冶金工業、製菓工業、農芸化学工業等も直接この化学工学に関連する技術であり、又医化学及び生物化学並びに電気、機械、土木及び建築等に問題となって居る材料化学及び材料生産工業にも化学工学技術者が将来必須の地歩を占めるに至るものと予想される。又最近劃期的な進展を見せた原子力産業等に於いてその燃焼炉を初め熱交換器等の諸設備、汚染水の処理或いは原子燃料の製煉技術に至る迄この化学工学の技術者に期待をかける多くの研究問題が山積されて居ると聞いて居る。従って以上の諸産業にも又極めて多くの化学工学が必要であり、この方面の技術者も必要となって来ることは必至であると確信される。又これ等生産設備の発達のためには中規模試験の研究の如き広範囲に亘る装置工学の研究者が必要となって来ると考えられる。然るに現在の工学部応用化学科の教育内容は主として工業化学反応に於ける研究本位の化学技術者を対象としたもので、工場現場には余り役に立たぬのではないと思われる。而かもその卒業生の大部分は工場現場に於ける技術者として職責に従事するのである。要するに現在の応用化学教育は何れかと言うと大正時代即ち独逸式の *Angewandte Chemie* の教育であり、現在及び将来に対する現実と理想とから遊離した部分を多分に持って居ると言うことが出来るのではなからうか。

以上甚だ雑然と化学工学教育の必要性を述べたが要するに化学工業は勿論一般生産化学工業に於いて現在及び将来共化学工学技術者の要請が極めて顕著であると確信する。又新たに進展しつつある原子力産業等に於いても化学工学技術者の要求は甚だ大きいと聞く、勿論従来の化学技術者の教育は必要であろうと思うが、この際これとは別に化学反応を理解し且工学的又は生産性の感覚に富んだ化学工学専門の技術者の教育を振興することが国家又は人類100年の将来のために妥当且賢明な策であると信ずる。吾国の如く国土貧弱で資源に乏しく、原料を全て外国に求めなければならぬ国情では精強なる工学と生産技術とに頼ってその生産を一層合理化し、結局良質のものを安価に製造することが切望される。この意味からも特に化学工学及びその技術の進歩が期待される。このためには先ずこの化学工学技術者の教育が緊急に確立されねばならぬと確信する次第である。切に読者諸賢の御叱声を得度いものと思う。

昭和34年6月20日記

会 務 報 告

〔送別会〕

昭和33年度卒業式が3月29日記念会堂で行われ、その直後応用化学科の送別会を409教室で行った。先ず学科主任の宇野先生の挨拶あり、次に会長山本先生より今年度の小林賞を高松尙、田島喜助の両君に授与し一同乾杯し、父兄、水野氏等の挨拶ありその幕を閉じた。(参加人員約150名)

〔役員会〕

昭和34年度第1回役員会を4月23日に大隈会館に於いて開催した。昭和33年度早稲田応用化学の庶務、会計、編輯を夫々大坪、鈴木、石川の3氏より報告あり、又同34年度計画を審議しいずれも可決した。

上記の外に富井先生御退職記念会収支報告をも行った。出席者は下記の通り(順不同)

山沢 松男	水野 敏行	肝付 兼英
色川 御胤	宮本 五郎	百武 寛
大友 恒夫	田上 信	富岡 安二
出雲 敏男	秋山 桂一	伊藤 孝
中曾根莊三	塩沢 清茂	大原 定夫
柏木 希介	百目鬼 清	山沢 貞雄
松本 俊雄	高島 幹	伊東 輝夫
宇佐美昭次	武富 昇	山口 栄一
山本 研一	宇野 昌平	石川 平七
森田 義郎	城塚 正	大坪 義雄
村井 資長	鈴木 晴男	長谷川 肇
佐藤 匡	高宮 信夫	田中 甫
中村 代仁	原 熊三郎	

〔常会〕

昭和34年度第1回常会を5月15日に大隈会館で開催した。富井六造先生御夫妻を招き送別会を行う。山本会長より記念品贈呈あり、卒業生より富井先生御在職中に於ける昔話等あり盛大裡に散会した。(参加人員約80名)

〔新入生歓迎会〕

昭和34年度新入生観迎会は5月21日浜田山三井グラウンドに於いて球技大会を兼ねて行われた。

富井六造先生御退職記念事業の報告

かねて御賛同頂きました富井六造先生の御退職記念事業につきましては、皆々様の御支援により順調に進み、5月15日に贈呈式を行い、先生御夫妻を御招き申上げて記念品を贈呈致しました。

ここに御賛同御援助を頂きました皆々様の芳名録を

添えて御報告少々厚く御礼申し上げます。

昭和34年 6月25日

早稲田応用化学会 実行委員一同

寄附者名簿 (五十音順)

安倍通夫, 青山固, 秋本忠弥, 浅居ちか, 天海孝, 綾井貞夫, 荒川友充, 荒木一郎, 新井繁男, 有賀元弘, 有田士郎, 有竹四郎, 井上勇, 井上修二, 井上正雄, 伊藤源造, 伊藤周蔵, 伊藤孝, 猪熊敏夫, 飯島義郎, 飯田章一, 飯高建士, 池田幸治, 池田順二, 池田泰三, 石井幸市, 石川三郎, 石川平七, 石館達二, 石津俊夫, 磯野好治, 市川義雄, 出雲敏男, 泉健一, 稲田勇太郎, 稲葉卓也, 犬塚克己, 今津清吉, 色川御胤, 岩城謙太郎, 岩崎馨, 岩崎隆久, 岩垂尚喜, 印藤英次郎, 宇佐美昭次, 宇野昌平, 上田武敏, 上田宏, 植田忠衛, 打矢文俊, 内海碩夫, 内山保寿, 海野景正, 浦川倍蔵, 江口文雄, 小笠原長愛, 小笠原長憲, 小川政得, 小倉達郎, 小田五郎, 小田部齊, 織田宗光, 大隅康之, 大坪義雄, 大友恒夫, 大西義之助, 大西哲男, 大抜光夫, 大野昭, 大野弘, 大野博茂, 大原定夫, 大森作三, 太田昭, 太田隆治, 岡田延弘, 岡田治雄, 岡見正一, 岡村薫, 岡村富正, 岡本重晴, 岡本忠夫, 沖繁喜, 荻原正士, 奥川敏蔵, 加藤忠男, 加藤忠蔵, 加藤弘, 影山星二, 柏木希介, 柏谷義三郎, 春日井佐太郎, 兼松貞雄, 神原周, 川合慧, 川手昭平, 川村良夫, 河合尚三, 河合良威, 河島礼二, 木邑隆保, 菊池祥雄, 岸文雄, 北村梯次郎, 北山博, 肝付兼英, 清山秀雄, 久保田稷亮, 熊田利司, 熊谷徳, 栗田茂晴, 桑原幸二郎, 小門宏, 小島淳一, 小寺孝男, 小早川保, 児島徳明, 児島俊夫, 後藤勝三, 甲谷孝一, 幸田弘, 越原誠, 近藤次郎, 佐々木幹幸, 佐藤匡, 佐藤信夫, 佐野竜二郎, 斎木礼次郎, 斎藤咄, 阪田貞臣, 酒井茂雄, 酒井優, 桜井貞幸, 桜山安彦, 猿井喜一郎, 清水常一, 設楽正雄, 塩沢清茂, 穴倉幸一, 鎮目達雄, 篠原功, 柴田和雄, 霜田幸雄, 庄野四朗, 城塚正, 進藤喜信, 梶田慈, 鈴木尊勝, 鈴木晴男, 鈴木弘茂, 鈴木正義, 鈴木幹男, 関銀次郎, 関根吉郎, 関山猛夫, 田上信, 田崎友吉, 田中甫, 田中義博, 田和恭介, 多田長定, 高木謙吉, 高木外次, 高木智雄, 高木暢太郎, 高瀬至, 高橋秀夫, 高橋昌典, 高宮信夫, 竹内孝, 竹下常一, 武田貞栄, 武富昇, 楯野保, 棚橋幹一, 土屋一郎, 堤行正, 寺内淑晃, 照井総治, 戸塚三郎, 遠山俊二郎, 百目鬼清, 富岡安二, 鳥居敬文, 名倉五郎, 名和野竜雄, 中岡敏雄, 中沢克己, 中島信幸, 中島文彦, 中曾根莊三, 中田祐夫, 中原実, 中村代仁, 中村敏夫, 中山総一郎, 永井知二, 長谷与, 七井永寿, 並木実, 似鳥次郎, 西片兵衛, 西沢徹, 燃料化学科第6回卒業生一同, 野口達彦, 長谷川壺, 畑山三郎, 浜野裕, 林浩明, 原熊三郎, 原達一, 百武寛, 広瀬鮮一, 広瀬玄親, 福田豊太郎, 福島健重, 藤井修治, 藤田耕平, 藤

好好美, 古田健一, 細田喜六郎, 程原享, 堀内志郎, 堀米耕平, 本田善三, 本田尚士, 前島申孝, 前田治, 前田禎美, 牧親彦, 松尾きみ子, 松尾昭二, 松尾毅, 松島喬, 松村建作, 松本俊雄, 丸田芳樹, 三角恒夫, 美馬勲, 水科元安, 水野高光, 水野敏行, 宮坂篤, 宮崎智雄, 宮武和海, 宮本五郎, 宮本豊, 村井弘一, 村井資長, 村田健太, 森章彦, 森川修治, 森田義郎, 森脇毅, 矢田敬三, 矢橋武男, 矢部進, 安井永三, 安塚久夫, 山口栄一, 山口信治, 山口恒太, 山崎秀郎, 山沢貞雄, 山沢松男, 山科義彦, 山田元四郎, 山田治一, 山本研一, 山本研二郎, 山本祐二郎, 横溝克己, 横溝敬治, 横山鹿之亮, 吉田茂治, 吉田忠, 吉田忠男, 吉田竜郎, 吉村可守, 米山洋, 若松緑郎, 渡辺薫, 渡辺敏弘

以上 283名 集計 768口 総計金額 384,000円

昭和33年度会計報告

貸借対照表

(昭和34年 3月31日現在)

借 方		貸 方	
摘 要	金額	摘 要	金額
現 金	1,084	前納会費積立金	185,350
振 替 貯 金	9,622	次 期 繰 越 金	33,250
定 期 預 金	100,000		
普 通 預 金	78,444		
郵 便 貯 金	29,450		
	218,600		218,600

収 支 決 算 表

(自昭和33年 4月1日 至昭和34年 3月31日)

収 入		支 出	
摘 要	金額	摘 要	金額
前 期 繰 越 金	93,603	会 報 費	412,484
正 会 員 会 費	283,100	編 集 費	15,200
学 生 会 員 会 費	97,650	集 会 費	29,430
有 志 会 員 会 費	2,300	学 生 部 会 費	39,200
広 告 料 金	109,500	集 金 費	28,455
利 子	7,918	支 部 費	5,000
雑 収 入	7,950	用 品 費	15,245
		事 務 費	22,150
		臨 時 費	49
		学 会 費	1,000
		雑 費	558
		次 期 繰 越 金	33,250
	602,021		602,021

編輯後記

第26巻第69号を予定の如く発刊し得たことを心から喜んで居る次第です。この号は既に原稿が集まって居た関係で本当に楽な思いで編輯が出来た。尚この号に試験の意味で広く会員諸賢の意見を掲載したいと思ひまして、その名称が妥当か如何かわかりませんが一応会員寄書欄を設けて、先ず化学工学教育振興論から載せて戴きました。如何でしょうか、若し他の何なりと意見又は旅行記でもよいと思いますが、何卒御投稿下さるよう御願ひ致します。次に第70号を本年11月頃刊行致したいと思ひますので、この方にも報告又は総説なりをふるって御投稿下さるよう御願ひ致します。尚本年11月頃会員名簿を發行致したいと思ひます。着々住所勤め先等を校正致して居りますが、間違も相当あるので実は困つて居ります。ついでには未だ変更され御知らせない方は是非御一報願ひます。

昭34. 6. 22

昭和34年度予算表

取 入		支 出		
摘 要	金額	摘 要	金額	
前期繰越金	33,250	会 報 費 } 名 簿 費 } 編 集 費 } 集 会 費 } 学 生 部 会 費 } 集 金 費 } 支 部 費 } 用 品 費 } 事 務 費 } 雜	400,000	
正有志会員会費	295,000			
学生会員会費	90,000			
広告料金	120,000			30,000
利 子	8,000			45,000
雜 収 入	8,000			30,000
				10,000
				10,000
				25,000
				4,250
	554,250		554,250	

小林奨学基金利子收支決算表

(自昭和33年4月1日
至昭和34年3月31日)

取 入		支 出	
摘 要	金額	摘 要	金額
前期繰越金	62,836	教員研究費 (3名)	90,000
基金A 貸付信託収益金	31,200	第5回小林賞 (2名)	13,070
基金B 貸付信託収益金	50,700	雜 費	100
普通預金利子	1,008	次期繰越金	42,574
	145,744		145,744

基金A = 40万円, 基金B = 65万円

他に加藤賢治氏(3回)御遺族よりの寄付金10万円
があります(近く貸付信託にする予定です)

昭和34年6月25日 印刷

昭和34年6月30日 発行

発行人 大坪 義雄
編集人 石川 平七
印刷所 博興社 村井印刷所

東京都新宿区戸塚町1丁目647番地

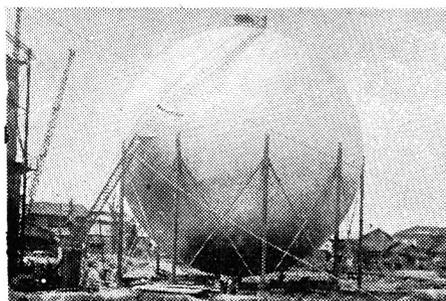
発行所 早稲田大学理工学部応用化学科内 早稲田応用化学会

電話(34)2140~9 4140~9 振替 口座東京62921



輝く歴史の 化学機械メーカー

主 製 品
 ガ ス タ ン ク
 才 イ ル タ ン ク
 瓦 期 発 生 装 置
 石 油 精 製 装 置
 化 学 工 業 用 諸 機 械



株 式 会 社 **石 井 鉄 工 所**

取締役社長 石井太吉
 本 社 東京都千代田区有楽町1-5
 営業所 大阪市北区堂島中1-27(堂島カービル)
 工 場 月島・蒲田・亀戸・高浜



プラスチック製品の
射出成型及加工

矢崎化工株式会社

東京都台東区御徒町3丁目93番地
 電 話 (866) 4 2 0 5 - 9 番
 大阪・名古屋・福岡・札幌・静岡・広島・高松・豊田

このマークが保証する製品→



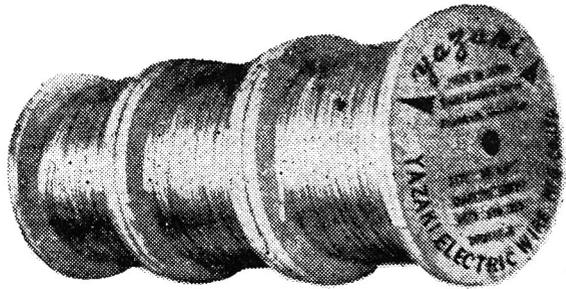
營業品目

自動車用電線 航空機用電線
電力用電線 自動車用パーツ
一般用電線 航空機用パーツ

矢崎電線工業株式会社

取締役社長 矢崎 貞美

本社 東京都港区芝田村町5ノ2
TEL. (43) 7171~7179
支店 東京・名古屋・大阪・福岡
仙台・札幌・高松・広島・富山
工場 沼津・島田・鷺津



流動パラフィン

コニコイル・モーターオイル
ディーゼル・エンジン・オイル
冷凍機油, 絶縁油
特殊潤滑油 全般

ユニオン油脂工業株式会社

取締役社長 佐藤 英三

本社 東京都千代田区丸ノ内2ノ14(三菱仲9号館) 電話(28)7826~9
工場 横浜市鶴見区小野町40 電話 鶴見(5)2876・6787・7208

興洋化学

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

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

第二工場 足立区下沼田町521 Tel. (88) 1194~5

取締役社長 高橋重博

ポリゴン

(水溶性イオン交換能を有する無機界面活性剤)

- ① カオリン、炭酸カルシウム等の無機粉体の水中へ懸濁、難溶性染料の可溶化、蛋白の膨潤化等、一般の有機界面活性剤より遙かに優れております。
- ② 鉄、銅、カルシウム等の金属イオンを錯化し、不活性としますので、漂白安定剤、洗淨助剤、食品の安定剤、染色の正常化、化粧品助剤等として総ゆる工業に大なる効果を示します。

ダックロイド

(アルギン酸プロピレングリコールエステル)

一般のアルギン酸ソーダやCMCと異り、エステルですから酸やカルシウムイオンにも安定であり、乳化性もあるので食品方面を始め種々の用途に適した増粘剤です。

株式会社 千代田化学工業所

東京都千代田区神田紺屋町6番地

Tel. (25) 3147, 3148

KUROITA

最新！ 経済！ 移動可能！ 自動制御！

ホッパー ドライヤー

最高能率！ 粉体に有効

ブレンダー

株式会社 黑板工業所

会長 (現月島機械KK社長) 黑板 駿 策
 本社 東京都中央区銀座東1の8
 電話 (56) 8441~5, 8124
 出張所 福岡市高畑新町24
 電話 福岡西(2)7277
 工場 第一工場 東京都江東区南砂町8の2335
 電話 (64) 1236
 第二工場 東京都江東区南砂町7の50
 電話 (64) 4710

設計 製作 据付

一般化学工業製造用機械 プラスチック用機械
 硫酸尿素製造用機械 精製糖用機械

KUROITA

三菱造船の化学機械



化学繊維機械
 セメント機械
 製紙パルプ機械
 石油精製機械
 その他化学機械一般

三菱造船株式会社

本社 東京都千代田区丸の内2の4(三菱本館)
 電話 東京 (28) 5111・3111・0331
 (機械第二部産業機械課)

“TOHCELLO”

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



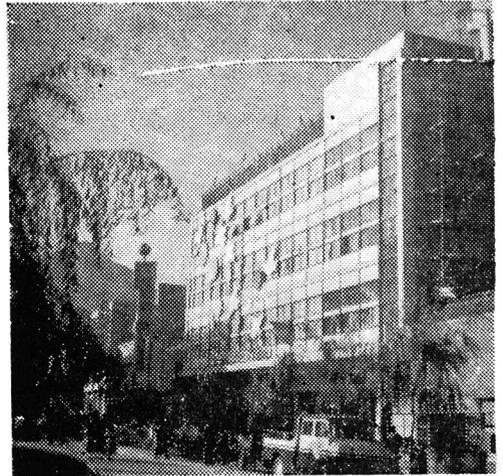
東京セロファン紙株式会社

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

(長野市丸光デパート外壁に使用)



近代建築の工場にも・ビルにも・住宅にも

(新製品・耐火建築板)

浅野パーライトボード

耐火建築板のスーパーデラックスです。軽くて耐火性が高く（JIS耐火2級合格）すぐれた遮音性を持ち、保温、保冷に最適で結露も致しません。又膨張収縮がほとんどなく、木材同様に釘打ち、鋸引き、鉋かけが容易に出来る優れた建築材料です。

(カタログ進呈)



浅野スレート株式会社

東京都千代田区大手町2の9電(20)2241(代)

支店：東京・名古屋・大阪・門司・札幌

ウノサワの

ポンプ・コンプレッサー

— 営業製作品目 —

汽動各種ポンプ 真空ポンプ
渦巻タービンポンプ ギャーポンプ
真空暖房ポンプ ルーツブロー
空気ガス圧縮機 空気力輸送機
コンデンセーションポンプ



株式会社 宇野澤組鉄工所

取締役社長 宇野沢辰次

本社及渋谷工場 東京都渋谷区山下町 6 2 電話白金 (44) 2211 代
玉川工場 東京都大田区矢口町 945 電話蒲田 (73) 2406



高度の技術と豊富な経験！

日本揮発油は…… 化学工業装置のエキスパートです

• 化学工業装置 • 設計 • 製作 • 建設



日本揮発油株式会社

東京都千代田区大手町2の4 新大手町ビル

電話 東京 211 局 2 6 5 1 (代表)

言 者 姓 々

