

Inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

### Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

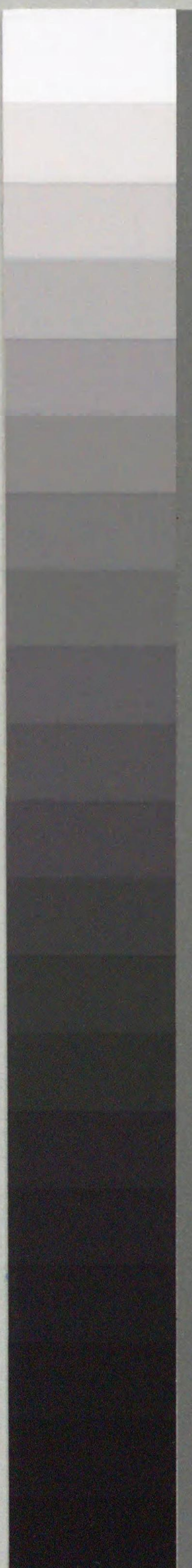
|      |      |       |        |     |         |       |         |       |
|------|------|-------|--------|-----|---------|-------|---------|-------|
| Blue | Cyan | Green | Yellow | Red | Magenta | White | 3/Color | Black |
| 1    | 2    | 3     | 4      | 5   | 6       | 7     | 8       | 9     |
| 10   | 11   | 12    | 13     | 14  | 15      | 16    | 17      | 18    |
| 19   | 20   | 21    | 22     | 23  | 24      | 25    | 26      | 27    |

### Kodak Gray Scale

**C** **Y** **M**

© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19









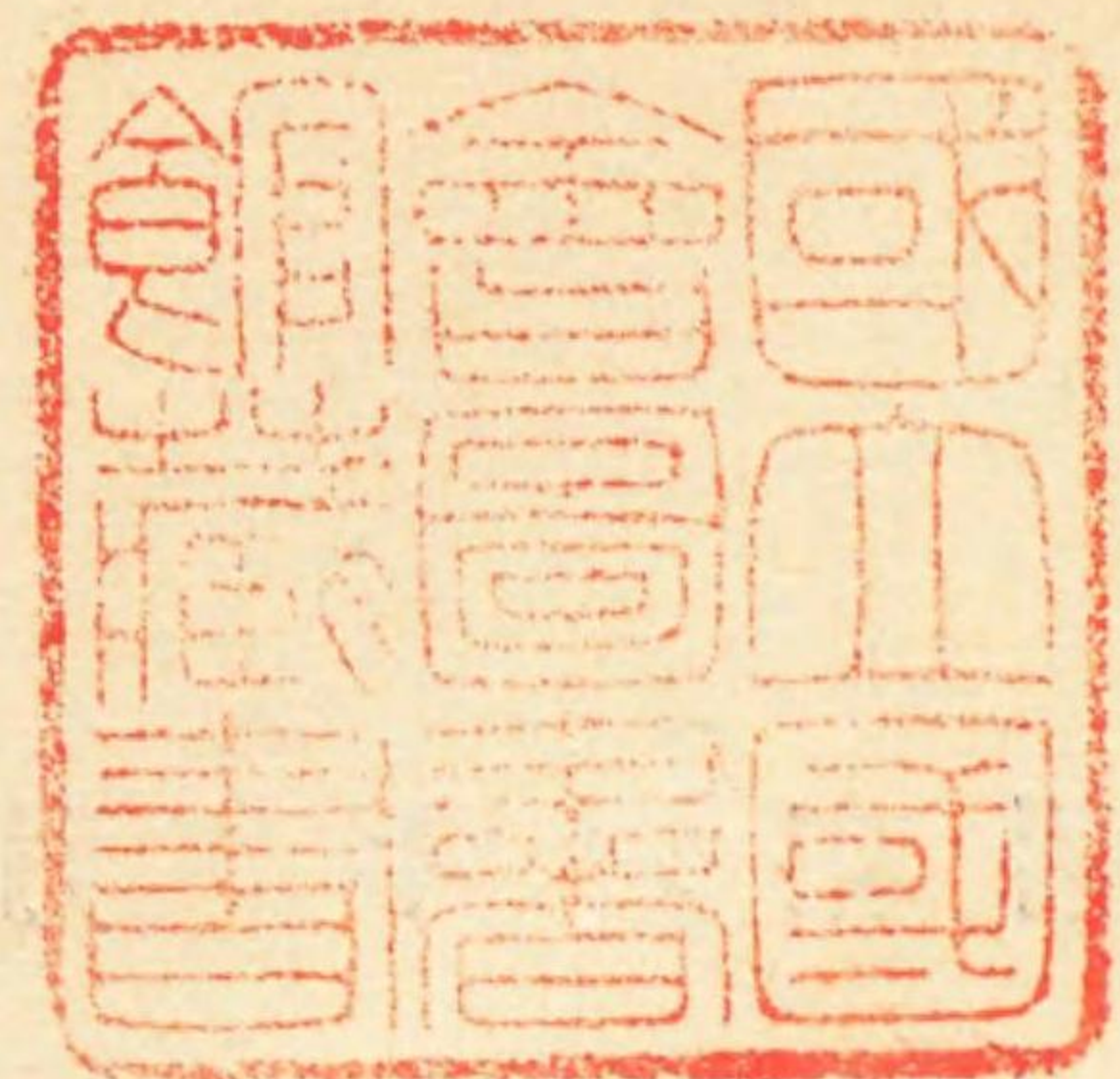
昭和14年9月

撫順産頁岩油の精製  
と利用に関する研究

南滿洲鐵道株式會社

調 査 部





575. 73  
M494b  
II



115231

目 次

|   | 頁   |
|---|-----|
| 概 要 .....                                 | 1   |
| 第1編 撫順産頁岩油の性状に関する研究 .....                 | 1   |
| 要 旨 .....                                 | 2   |
| 第1章 供試頁岩油製品の一般性状 .....                    | 3   |
| 第2章 供試頁岩油の特殊性状 .....                      | 14  |
| 第3章 撫順産油母頁岩の乾溜条件と頁岩油の性状 .....             | 26  |
| 總 括 .....                                 | 40  |
| 第2編 頁岩油の精製剤として撫順産綠色頁岩の利用に関する研<br>究 .....  | 41  |
| 要 旨 .....                                 | 42  |
| 第1章 撫順産綠色頁岩の物理的性質 .....                   | 43  |
| 第2章 撫順産綠色頁岩の化學的性質 .....                   | 50  |
| 第3章 撫順に於ける綠色頁岩層と油母頁岩層及炭層下盤類<br>との關係 ..... | 60  |
| 第4章 頁岩油精製剤として綠色頁岩の加工に就て .....             | 72  |
| 總 括 .....                                 | 80  |
| 第3編 綠色頁岩に依る頁岩油の精製に関する研究 .....             | 81  |
| 要 旨 .....                                 | 82  |
| 第1章 綠色頁岩に依る頁岩油の各種精製法 .....                | 83  |
| 第2章 綠色頁岩添加蒸溜に依る頁岩油の精製 .....               | 91  |
| 第3章 綠色頁岩の利用に依る分解頁岩揮發油の精製 .....            | 104 |
| 第4章 分解頁岩揮發油の着色現象と綠色頁岩の利用 .....            | 115 |
| 總 括 .....                                 | 122 |
| 第4編 高速内燃機關燃料として撫順産頁岩油の利用に関する              |     |



|   |     |
|---|-----|
| 研究  | 123 |
| 要旨  | 124 |
| 第1章 C. F. R. <b>モーター</b> 法に依る頁岩揮發油の <b>オクタン</b> 價 |     |
| 測定に就て   | 126 |
| 第2章 C. F. R. <b>モーター</b> 法に依る頁岩輕油の <b>セテン</b> 價測定 |     |
| に就て   | 133 |
| 第3章 C. F. R. <b>モーター</b> 法に於ける <b>セテン</b> 價測定條件の吟 |     |
| 味に就て  | 141 |
| 第4章 頁岩油の <b>セテン</b> 價計算値に就て                       | 153 |
| 第5章 <b>セテン</b> 價と <b>オクタン</b> 價の關係式に就て            | 165 |
| 第6章 頁岩油の炭化水素組成と發火性                                | 177 |
| 第7章 各種原油類と頁岩粗油の發火性比較に就て                           | 192 |
| 第8章 市販輕油類と頁岩輕油の發火性比較に就て                           | 205 |
| 第9章 <b>セタン</b> 價上昇劑と頁岩油の發火性                       | 216 |
| 第10章 頁岩油の分解と發火性                                   | 223 |
| 第11章 頁岩油の水素添加と發火性                                 | 235 |
| 第12章 頁岩油の精製と發火性                                   | 246 |
| 第13章 始動燃料としての頁岩油                                  | 257 |
| 第14章 頁岩油より <b>セタン</b> 價測定用副標準燃料の製造                | 265 |
| 第15章 頁岩油より自動車及航空機用 <b>ディーゼル</b> 油の製造              | 270 |
| 總括  | 283 |
| 第5編 高速内燃機關燃料として撫順産燭炭油の利用に關する                      |     |
| 研究  | 287 |
| 要旨  | 288 |
| 第1章 撫順産燭炭類の特性                                     | 289 |
| 第2章 撫順産燭炭油類の特性                                    | 298 |

|                  |     |
|------------------|-----|
| 第3章 撫順燭炭油工業の企業計畫 | 308 |
| 總括               | 325 |
| 結論               | 326 |
| 附録               | 329 |
| 1 著者發表文献         | 329 |
| 2 著者關係特許         | 330 |



## 概 要

本研究は撫順産頁岩油の性状及精製に関する研究を第1~3編に、頁岩油及燭炭油を高速内燃機燃料としての利用に関する研究を第4~5編に、収録せるものなり。

第1編は頁岩油の性状に関する研究にして、供試頁岩油製品の一般性状を挙げ次に本頁岩油の特殊性状たる酸化重合性並に熱に対する不安定性に關し觀察したる點並に油母頁岩の乾溜條件と生成頁岩油の性状に關し述べたり。

第2編は頁岩油の精製劑として撫順産綠色頁岩の利用に関する研究にして、綠色頁岩の物理的及化學的性質の研究に基き酸性白土代用品たる活性頁岩の製造を述べたるものなり。

第3編は前記綠色頁岩に依る頁岩油の精製に関する研究にして主として活性頁岩を利用する頁岩重質油並頁岩揮發油の特殊精製に就て述べたるものなり。本精製法は製油工場に於て採算上實施に至らざりしも有效なる精製法たることを確認せられたり。

第4編は高速内燃機燃料として頁岩油の利用に関する研究を収録せるものにして、撫順産頁岩油の性状に鑑み特に高速ディーゼル燃料の製造資源として頁岩油の性状、精製、加工等各方面より詳細に研究し製油工場に於ける各種高速ディーゼル燃料製造の指針を與へたるものなり。頁岩油よりセテン價測定用副標準油の製造に關しては既に企業化し本年より市販するに至れり。

尙撫順ダブス式分解工場に於ける作業調査を行ひ分解揮發油のオクタン價とセテン價との關係式を求め C. F. R. 機關の測定方面並石油分解工業の參考資料を提供せり。

第5編は高速内燃機燃料として撫順産燭炭油の利用に関する研究に



して油母頁岩に類似する撫順産燭炭類の發見に依り之が低温乾溜に依る  
頁岩油類似の燭炭油竝副産物の利用に關する研究を収録せるものなり。  
尙参考として撫順燭炭油工業の企業計畫に就て述べたり。

滿鐵撫順炭礦工業局研究所  
頁岩油研究室

工學博士 石橋 弘毅

## 第1編 撫順産頁岩油の性状に 關する研究





第1編 撫順産頁岩油の性状に関する研究

要 旨

第1章に於て供試撫順産頁岩油の一般性状に就て述べたるものにして撫順製油工場の作業工程並各種頁岩油製品の性状の大略を示せり、撫順産頁岩油はスコットランド産頁岩油と同様代表的パラフィン基頁岩油に属するも内熱式乾溜法なる爲不飽和分に富み従つて精製困難にして就中製品の安定化は重要問題なり。

第2章に於ては頁岩油の一特性たる酸化現象並に熱に對する不安定性に關する著者の實驗結果の概要を示し、頁岩油の變質は石油類と同様の現象なるも特に不純物たる不安定窒素化合物の影響大なることを認め斯る頁岩油の精製法を考察せり。

第3章に於ては頁岩油精製の立場より油母頁岩の乾溜條件と頁岩油の性状との關係を實驗せるものにして、特に油母頁岩の分別乾溜を行ひ各生成頁岩油の性状を検したり。

第1章 供試撫順産頁岩油製品の一般性状

1 緒 言

滿鐵撫順炭礦製油工場に於ては露天堀産油母頁岩を原料とし内熱式低温乾溜法に依りて得たる原油を頁岩粗油と稱す、此の頁岩粗油は蒸溜其の他の精製工程を経て揮發油・重油・粗蠟・コークス等の各種頁岩油製品となす。此等の頁岩粗油及製品は通常の石油原油及其の製品と色相臭氣安定度等に於て著しく其の性状を異にす。従つて頁岩油の精製には石油の精製法を直ちに應用し得る場合は稀にして頁岩油獨特の精製法を要すべし。

2 頁岩粗油の性状

頁岩粗油は常溫に於て黒褐色の半固體狀にして、頁岩油特有の刺戟臭を有す。今代表的頁岩粗油試料に就て少量の水分及夾雜物を除きたるものに就て其の性状を示せば第1表の如し。

第1表 頁岩粗油の性状

|                         |          |
|-------------------------|----------|
| 比 重( $d_4^{50}$ )       | 0.8779   |
| 粘 度(Redwood氏法・50°C)     | 54.3秒    |
| 引 火 點(Pensky-Martens氏法) | 121°C    |
| 凝 固 點(Shukoff氏法)        | 50.6°C   |
| パラフィン含有量(Holde氏法)       | 16.90%   |
| 沃 素 價(Hanus氏法)          | 90.44    |
| 窒素含有量(Kjeldahl氏法)       | 1.20%    |
| 硫黄含有量(ランブ法)             | 0.60%    |
| 發 熱 量(ボンブ法)             | 10367cal |



分溜試験(Engler氏標準蒸溜法)

| 溜出温度°C  | 溜出容量% | 總溜出量% |
|---------|-------|-------|
| 210迄    | 0.41  | 0.41  |
| 210~220 | 1.11  | 1.52  |
| 220~230 | 1.20  | 2.72  |
| 230~240 | 2.28  | 5.00  |
| 240~250 | 2.30  | 7.30  |
| 250~260 | 3.16  | 10.46 |
| 260~270 | 3.24  | 13.70 |
| 270~280 | 3.73  | 17.43 |
| 280~290 | 4.00  | 21.43 |
| 290~300 | 4.12  | 25.55 |
| 300~310 | 4.86  | 30.41 |
| 310~320 | 5.17  | 35.58 |
| 320~330 | 5.02  | 40.60 |
| 330~340 | 4.90  | 45.50 |
| 340~350 | 5.20  | 50.70 |
| 350~360 | 7.24  | 57.94 |
| 360~370 | 11.68 | 69.62 |
| 370~380 | 16.31 | 85.93 |
| 380~390 | 10.02 | 95.95 |
| 390~394 | 0.43  | 97.30 |
| 残 渣     | 2.90  | —     |
| ガス及損失   | 1.15  | —     |

本表に依れば頁岩粗油の特性はパラフィン含有量極めて多く凝固點高きこと、不飽和分に富み窒素含有量大なること、揮發油分に乏しく著しく高沸點の溜分に富むことを知るべし。

次に第2表は本頁岩油をスコットランド産及エストニア産頁岩油並

合基及アスファルト基石油原油と比較せるものにして撫順産頁岩油は比重、アスファルト分、パラフィン分及元素分析に於てスコットランド産のものと極めて類似し所謂パラフィン基頁岩油に屬すること、並石油原油と比較すれば混合基石油に類似することを知るべし。

第2表 各種頁岩油比較表

| 種 類                                 | 撫順産<br>頁岩油 | スコットラ<br>ンド産 | エストニ<br>ア産 | 混合基<br>石油 | アスファ<br>ルト基同 |
|-------------------------------------|------------|--------------|------------|-----------|--------------|
| 比 重 (d <sub>4</sub> <sup>15</sup> ) | 0.9082     | 0.882        | 1.006      | 0.908     | 0.910        |
| アスファルト分%                            | 0.25       | 0.35         | 6.7        | 0.31      | 2.1          |
| パラフィン分%                             | 16.9       | 9.3          | 0.01       | 3.7       | 0            |
| 元 素 分 析                             |            |              |            |           |              |
| C                                   | % 85.06    | 85.81        | 82.45      | 86.08     | 84.72        |
| H                                   | % 12.67    | 12.29        | 9.62       | 12.26     | 11.71        |
| O                                   | % 0.75     | 0.26         | 6.00       | 0.87      | 1.88         |
| N                                   | % 1.05     | 1.32         | 1.07       | 0.25      | 0.21         |
| S                                   | % 0.47     | 0.82         | 0.86       | 0.60      | 1.48         |
| H/100 C                             | % 14.9     | 14.3         | 11.7       | 14.2      | 13.8         |

3 頁岩粗油の蒸溜工程

撫順製油工場に於ける頁岩粗油の蒸溜工程を略説すれば次の如し。最初脱水せる粗油は7基一聯のボイラーズチルにて連続的に蒸溜せられ約300~320°C迄に仕込量の55%内外を蒸溜せらる。第1號及第2號スチルは含蠟分殆どなく之を初油と稱す。他の4基より得らるる溜分は連続罐綠油と稱し多量の蠟分を含有す。連続罐に於ける蒸溜は油の熱分解を防止する爲に溜出油に對し20~25%の過熱蒸氣を吹込む。

次に連続蒸溜罐を出でたる罐殘油は10t容量のポットスチルに單獨に蒸溜せられ、罐内にコークスを残留する迄蒸溜を繼續す。單獨蒸溜は分解蒸溜に屬するも蠟の收率並粗蠟工場作業の難易を考慮し、溜出油の15~18%に相當する過熱蒸氣を吹込み過熱を防ぐと共に溜出を容易ならしむ、單獨蒸溜により多量の蠟分を含む單獨罐綠油と赤色油及赤色ピッチを溜別す。赤色油は多量の蠟分を含有するも非結晶性のもの多く且樹脂



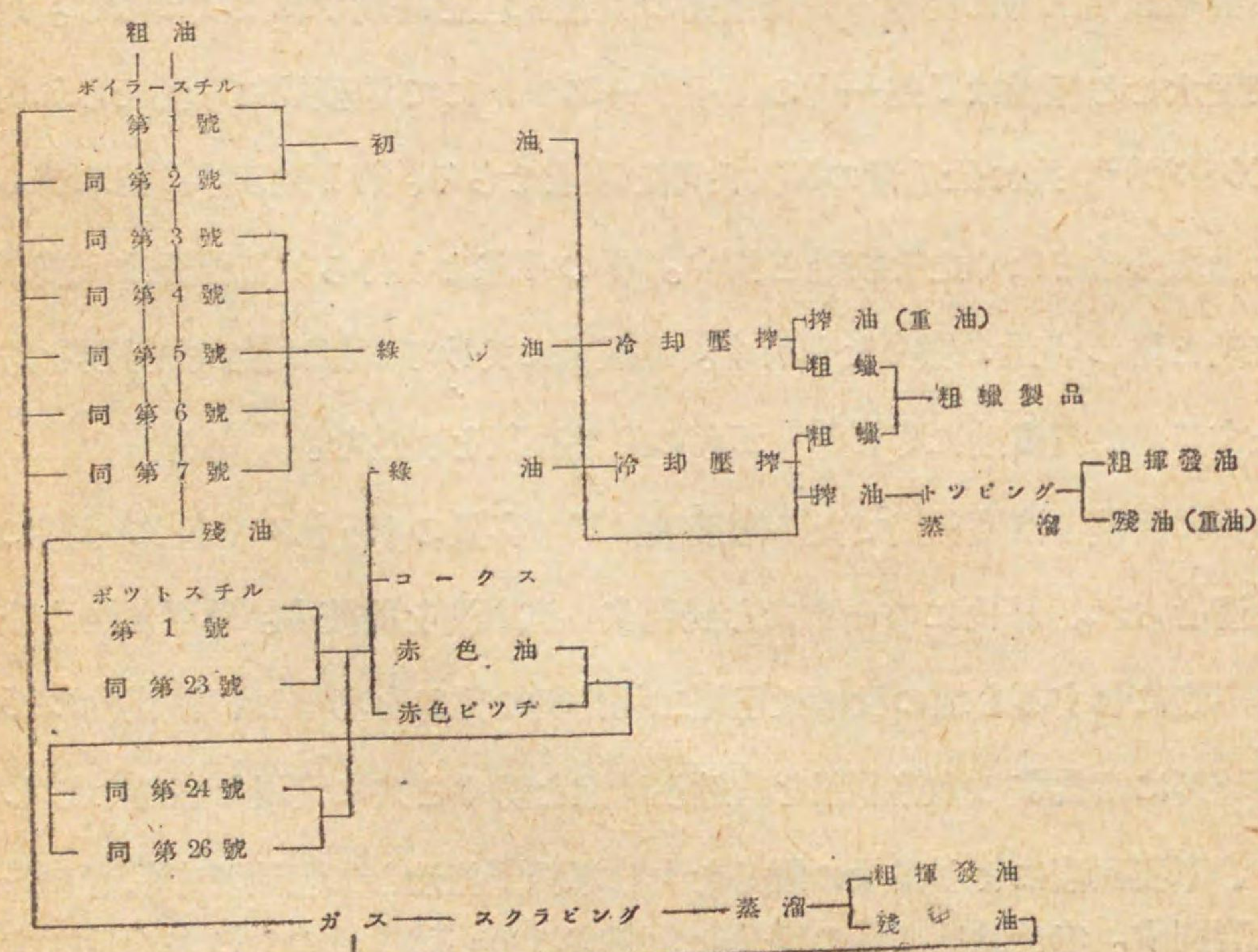
状物質を含有するを以て粗蠟原料となすを得ず、故に赤色ピッチと共に再びポットスチルにて蒸氣を吹込むことなく分解蒸溜を繰返し緑油として溜出せしむ。

次に粗蠟工場に於て連続罐緑油は直に冷却壓搾せられ粗蠟と搾油に分つ。單獨罐緑油は冷却壓搾し粗蠟を分ち、搾油は分解油を含み引火點低きを以て初溜と混合しトッピング蒸溜を行ひ揮發油分を溜出せしめたる後連続罐搾油に混入せられ重油となる。故に頁岩重油は連続罐及單獨罐の搾油を主體とし、尙外に揮發油精製工場より來る少量の罐殘油を加ふ。又粗蠟製品は連続及單獨罐粗蠟を混合せるものなり。

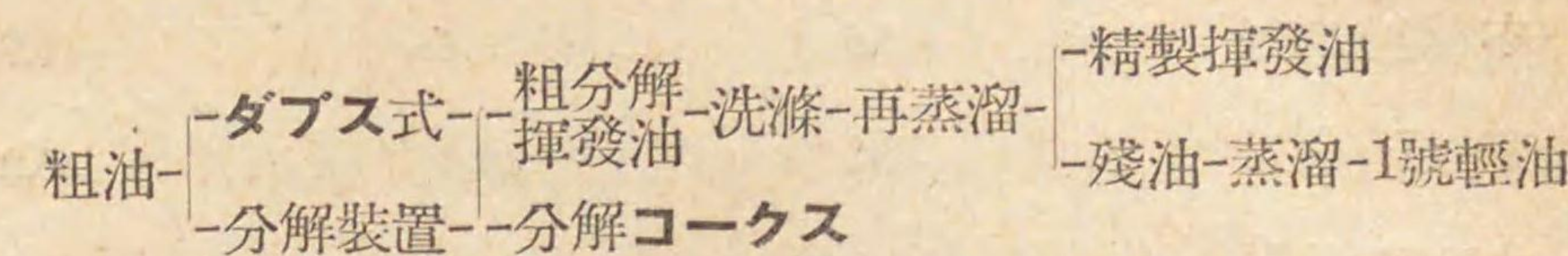
昭和10年ダブス式分解蒸溜法の成功と共に、頁岩粗油の一部を分解原料に供し非殘油式にて粗分揮發油を製造し、之を連続式洗滌装置に依り精製揮發油、輕油及コークスを生産しつつあり。今粗油蒸溜作業の概略竝粗油に對する各製品の生産率を示せば第3-4表の如し。

第3表 粗油蒸溜作業略表

1 重油工場



2 揮發油工場



第4表 粗油蒸溜製品の生産率

|       | 水分   | 揮發油  | 重油    | 粗蠟    | コークス | ガス及損失 |
|-------|------|------|-------|-------|------|-------|
| 重油工場  | 0.2% | 1.1% | 59.9% | 22.5% | 5.5% | 10.8% |
| 揮發油工場 | —    | 50%  | 6%    | —     | 25%  | 19%   |

4 頁岩揮發油及輕油の性状

頁岩油中の揮發油分は極めて少量にして分解揮發油製造開始前は重油分よりトップせるトッピング粗揮發油及蒸溜ガスより回収せるスクラッピンク粗揮發油を夫々洗滌及再蒸溜に依り精製せるものを混合し直溜製品として市販に供せり。然るに現在に於ては分解頁岩揮發油を多量に生産し前記副産粗揮發油類を加へて精製し分解製品として市販に供し居れり。之等製品の性状を示せば第5表の如し。但し揮發油の炭化水素組成の分析は供試油に豫め硫酸處理に依り不飽和分及芳香族炭化水素を完全に除去し且豫め其の組成を測定せる石油揮發油を加へて稀釋し、不飽和分80%硫酸に吸収せしめて測定し、後98%硫酸4倍容を用ひて處理洗滌し其98%硫酸處理前後のアニン點を測定して其の結果より芳香族、ナフテン族及パラフィン族炭化水素の量を算出せり。

第5表 頁岩揮發油製品の性状

| 比 重( $d_4^{15}$ ) | (1)分解製品 |      |       | (2)分解製品 |        |     | (3)直溜製品 |       |       |
|-------------------|---------|------|-------|---------|--------|-----|---------|-------|-------|
|                   | 初溜°C    | 10%  | 50%   | 95%     | 初溜°C   | 10% | 50%     | 95%   |       |
| 0.7410            | 39.5    | 72.5 | 134.5 | 191.5   | 0.7388 | 32  | 63      | 123.5 | 182.5 |
| 0.7415            | 71      | 94   | 128   | 207.5   |        |     |         |       |       |



|                    |      |      |      |
|--------------------|------|------|------|
| 乾 點                | 208  | 197  | 237  |
| 不飽和%               | 6.9  | 3.6  | 6.7  |
| 芳香族%               | 18.6 | 13.8 | 16.2 |
| ナフテン族%             | 10.4 | 20.1 | 8.2  |
| パラフィン族%            | 64.1 | 62.5 | 68.9 |
| オクタン價(C.F.R.モーター法) | 59   | 63   | 47   |

第5表に依れば分解製品は直溜製品に比し著しくオクタン價を向上し居れり。此の點は分解製品は其の組成に於て芳香族及ナフテン族成分を増加しパラフィン族成分の減少に依ること明かなり。尙分解製品の精製法如何は製品の色相、ゴム質、オクタン價等に影響する所大なり。

次に分解揮發油精製の際の残油は再蒸溜に依り1號輕油と稱し高速ディーゼル油として自動車用其の他燃料に供しつつあり。1號輕油の性状を示せば第6表の如く、比重稍々輕きに過ぐるもセテン價50以上にして發火燃焼性良好なり。

第6表 1號輕油の性状

|                              |           |
|------------------------------|-----------|
| 比 重( $d_4^{15}$ )            | 0.8403    |
| 粘 度(Saybolt Universal 100°F) | 31秒       |
| 引 火 點(Pensky Martene)        | 70°C      |
| 凝 固 點                        | -20°C以下   |
| 平均沸點                         | 237°C     |
| 硫 黃                          | 0.83%     |
| 發 熱 量                        | 10751cal. |
| セテン價(C. F.R.モーター法)           | 51        |

5 頁岩重油の性状

頁岩重油は粗油を蒸溜し脱蠟せる際の搾油其他を混合し揮發油分をトップせるものにして主として連續罐搾油、單獨罐搾油より成る。此等搾油の性状を示せば第7表の如し。

第7表 頁岩搾油の性状

| 種 類                   | 連續罐搾油    | 單獨罐搾油    |
|-----------------------|----------|----------|
| 水分(Dean & Stark氏法)    | 0.15%    | 0.10%    |
| 比重( $d_4^{15}$ )      | 0.8949   | 0.8929   |
| 粘度(Redwood氏法、2號型、0°C) | 162.7秒   | 118.0秒   |
| 引火點(Pensky Marten氏法)  | 88°C     | 116°C    |
| 凝固點(Shukoff氏法)        | +3°C以下   | -7.5°C以下 |
| 殘溜炭素分(Conradson氏法)    | 0.028%   | 0.026%   |
| 沃素價(Hanus氏法)          | 84.49    | 94.75    |
| 硫黃(ボンブ法)              | 0.58%    | 2.07%    |
| 發熱量(ボンブ法)             | 10396cal | 10633cal |

本表に依り兩者の性状を比較するに單獨罐搾油は分解油を含むため稍々輕質にして發熱量高きも、不飽和分及硫黃分に富み之が品質は連續罐搾油に比し稍々劣る。

次に同様な方法にて測定せる代表的頁岩重油製品の性状を示せば第8表の如し。

第8表 頁岩重油の性状

|                  |         |       |          |
|------------------|---------|-------|----------|
| 水分               | 0.15%   | 殘溜炭素分 | 1.28%    |
| 比重( $d_4^{15}$ ) | 0.8947  | 沃素價   | 97.46    |
| 粘度(0°C)          | 171.0秒  | 硫 黃   | 0.49     |
| 引火點              | 93.0°C  | 窒 素   | 1.12     |
| 凝固點              | 5.0°C以下 | 發 熱 量 | 10290cal |

分溜試験(Engler標準蒸溜法)

| 溜出温度<br>°C | 溜出容量<br>% | 總溜出量<br>% | 溜出温度<br>°C | 溜出容量<br>% | 總溜出量<br>% |
|------------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| 200迄       | 0.93      | 0.93      | 220~230    | 2.07      | 4.53      |
| 200~210    | 0.60      | 1.53      | 230~240    | 2.60      | 7.13      |
| 210~220    | 0.93      | 2.46      | 240~250    | 2.90      | 10.03     |



|         |      |       |         |       |       |
|---------|------|-------|---------|-------|-------|
| 250~260 | 3.37 | 13.40 | 330~340 | 5.60  | 53.97 |
| 260~270 | 3.60 | 17.00 | 340~350 | 6.00  | 59.97 |
| 270~280 | 4.67 | 21.67 | 350~360 | 6.30  | 66.27 |
| 280~290 | 5.20 | 26.87 | 360~370 | 7.13  | 73.40 |
| 290~300 | 5.53 | 32.40 | 370~380 | 6.57  | 79.79 |
| 300~310 | 5.80 | 38.20 | 380~390 | 16.20 | 96.17 |
| 310~320 | 5.50 | 43.70 | 残 渣     | 3.17  | —     |
| 320~330 | 4.67 | 48.37 | ガス及損失   | 0.13  | —     |

本結果に依れば頁岩重油の沃素價は頁岩粗油に比し稍々大なるは粗蠟を分離せるためなり。窒素及硫黄含有量は蒸溜に依り稍々減少せるのみにて殊に窒素含有量は依然著しく多量なり。次に頁岩重油の性状を一層明かならしむるため、其50°C置き分溜油に就て不飽和度、スラッチ分、鹽基性分、酸性分並中性油の炭化水素組成等を測定したり。不飽和度は假に80%硫酸洗滌に依る減量に依り示し、スラッチ分は試油を120°Cに加熱し酸素を10時間通ずる方法（水田政吉氏、實用石油及アスファルト類試験法、昭和4.136）に依り測定せり。鹽基性分及酸性分の定量法は頁岩油に於ては藥品洗滌の際中性油の一部樹脂化は避け難きを以て10%濃度の硫酸及苛性ソーダにて充分洗滌したる際の此等廢液を夫々中和し實際に鹽基性物質及酸性物質を求むることに依り定量せり。即ち頁岩油に於ては洗滌損失を求めて直ちに含有量と見做す方法は、結果多きに過ぎ甚だ不正確なることを認め本法に依るを適當とすべし。次に此等不純物を除きたる中性油の炭化水素組成は前述の揮發油試験に用ひたる方法に依りたるものにして、正確に測定し難きも概略の組成を知ることを得べし。次に頁岩重油及同50°C置き分溜油の性状を示せば第9表の如し。

第9表 頁岩重油各溜分の性状

| 溜 分°C | 250°<br>以下 | 250<br>—300° | 300<br>—350° | (350°以上)<br>罐 殘 油 | 原 重 油 |
|-------|------------|--------------|--------------|-------------------|-------|
| 溜 出 量 | 11.0%      | 28.0%        | 28.0%        | 33.0%             | —     |

|                   |        |        |        |        |        |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 比 重( $d_4^{15}$ ) | 0.8420 | 0.8628 | 0.8814 | 0.9549 | 0.8947 |
| 粘度(Redwood 25°C)  | 33.7秒  | 39.2秒  | 54.5秒  | 639.0秒 | 75.0秒  |
| 不飽和度(80%硫酸)       | 15.0%  | 17.5%  | 21.5%  | —      | 34.0%  |
| スラッチ分             | 0.27   | 1.25   | 2.50   | 7.99%  | 3.05   |
| 窒素含有量             | 0.68   | 0.89   | 1.07   | —      | 1.12   |
| 酸 性 分             | 0.32   | 2.58   | 1.54   | 1.13   | 1.70   |
| 鹽 基 性 分           | 1.04   | 6.63   | 4.30   | 5.23   | 5.10   |
| 中性油の組成            |        |        |        |        |        |
| 不飽和族              | 20.5   | 27.0   | 29.5   | —      | 36.0   |
| 芳 香 族             | 26.0   | 27.0   | 30.0   | —      | 32.5   |
| ナフテン族             | 17.5   | 12.0   | —      | —      | 13.5   |
| パラフィン族            | 36.0   | 34.0   | —      | —      | 17.0   |

本結果に依れば各分溜油共不飽和度、スラッチ分大にして溜分の高きに従ひ増加す。鹽基性分及酸性分は石油に比し著しく大にして、就中兩者共250~300°溜分最も多く概して溜分の高きに従ひ増加す。殊に鹽基性分著しく多量なる點は頁岩油の窒素含有量多き結果と能く一致し居れり。此鹽基性分多き點は頁岩油の惡臭並刺戟性強き一原因をなすものなるべし。次に中性油の炭化水素組成に就て見るに先に示せる揮發油の組成と同様不飽和族及芳香族多き特長を示し、溜分との關係は低沸點溜分は比較的パラフィン族多く不飽和族及芳香族少なきも高沸點溜分は之に反する傾向あり。ナフテン族は溜分に依り不同なり。溜分の高きに従ひ不飽和族多き點は不飽和度並スラッチ分定量結果と能く一致の關係を認め得べし。

## 6 頁岩粗蠟の性状

頁岩粗蠟は製蠟原料として徳山市日本製蠟株式會社に送り、同工場に於て精製し精蠟及重油の2種の製品となす。頁岩粗蠟の性状を示せば第10表の如し。

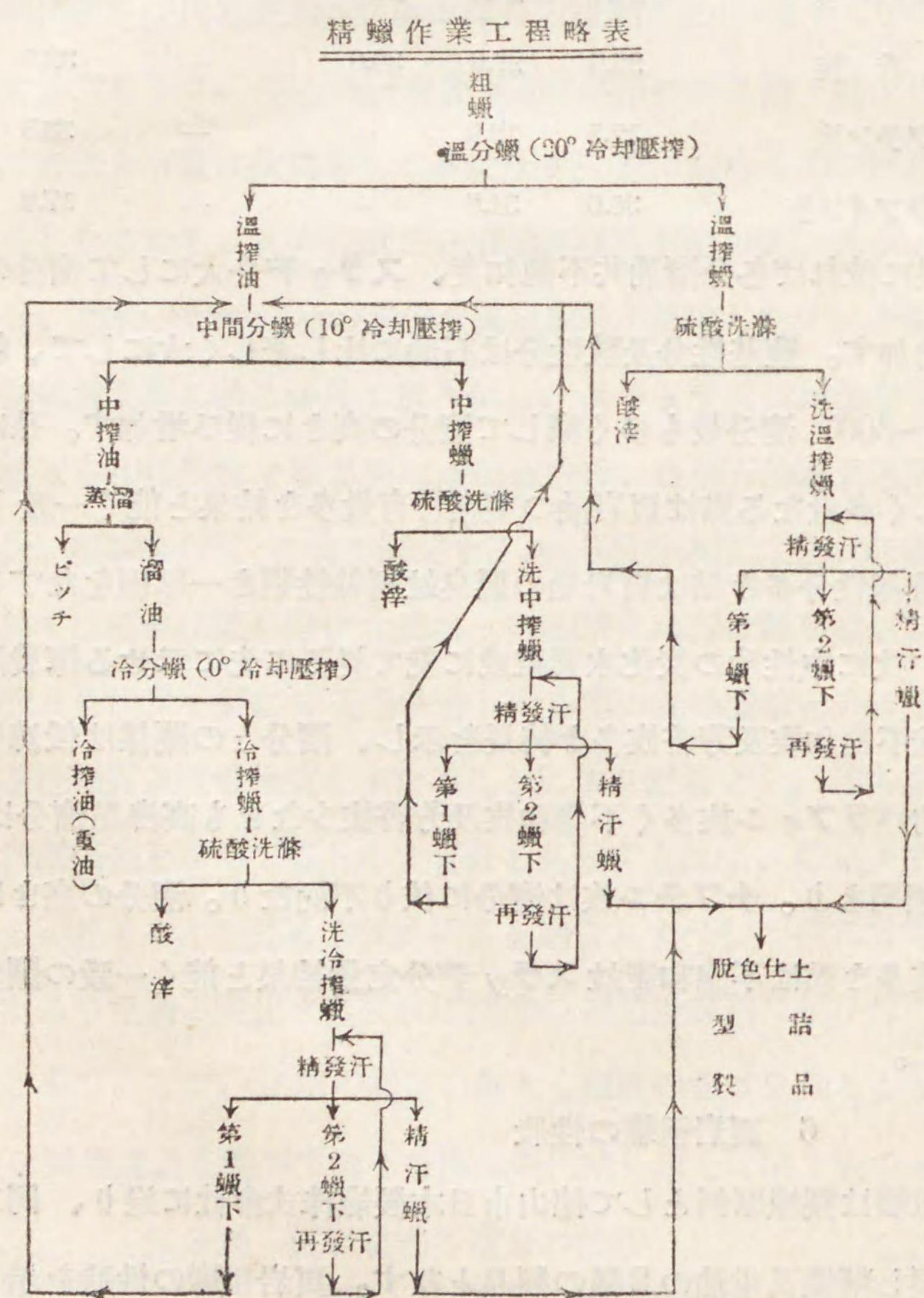


第10表 頁岩粗蠟の性状

|                   | (1)    | (2)    | (3)    |
|-------------------|--------|--------|--------|
| 熔點(Shukoff氏法°C)   | 43.6   | 43.3   | 44.0   |
| パラフィン含有量(Holde氏法) | 60.27% | 59.29% | 63.99% |

粗蠟の精製は石油工場に於けるパラフィンの精製と比し作業簡単ならず。参考のため徳山工場に於ける精蠟作業工程の概略を示せば第11表の如し。

第11表 精蠟作業工程略表



本表に依れば粗蠟は先づ分蠟を行ひ發汗作業に移る前に硫酸洗滌又は

再蒸溜等の豫備精製を必要とし、尙最後の脱色仕上に於ても再び硫酸洗滌及酸性白土處理を行ふ等作業甚だ複雑なり。之粗蠟中に於ても高次不飽和分等の不純物多く此等の除去に手数を要するためなり。著者嘗つて粗蠟の精製を行ひたる際連続罐綠油よりの粗蠟最も精製容易にして、混合粗蠟之に次ぎ、單獨罐綠油よりのもの最も困難にして、此等の搾油の品質と能く一致し居れり。即ち單獨罐よりの各生産品は分解油を含むためなり。

7 頁岩コークスの性状

頁岩コークスには直溜コークスと分解コークスとの2種あり。前者は粗油蒸溜工場の單獨罐より生産され灰分、揮發分少なく電極製造用原料として品質優良なり。後者は分解蒸溜工場より生産され揮發分多く煉炭原料等に供しつあるも、乾溜に依り再生せば前者と同様利用價值ありと稱せらる。此等頁岩コークスの性状を示せば第12表の如し。

第12表 頁岩コークスの性状

|        | 直溜コークス |       | 分解コークス |       |
|--------|--------|-------|--------|-------|
|        | (1)    | (2)   | (1)    | (2)   |
| 水分%    | 1.05   | 0.88  | 0.58   | 1.82  |
| 灰分%    | 0.18   | 0.22  | 0.38   | 0.92  |
| 揮發分%   | 4.24   | 8.20  | 14.12  | 29.22 |
| 固定炭素%  | 94.53  | 90.70 | 84.92  | 68.04 |
| 硫黄%    | 0.36   | 0.39  | 0.52   | 0.54  |
| 發熱量cal | 8120   | 8407  | 8586   | 8771  |

8 總括

撫順産頁岩油の一般性状を總括すれば次の如し。

- 1 頁岩粗油は黒褐色半固體状にして多量の固形パラフィンを含み且著しく高沸點溜分に富む。
- 2 各種頁岩油と比較するにスコットランド産頁岩油に類似しパラフィ



ン基頁岩油に屬することを知るべし。

- 3 頁岩油は石油類に比し鹽基性分及酸性分の如き不純物に富む。就中鹽基性分の含有量は特に大にして前記不飽和分と共に頁岩油特有の惡臭の原因をなすものなるべし。但し酸性分は石炭低温タールの如く大ならざるを以て其の發熱量は石油に近し。
- 4 頁岩粗蠟は頁岩油特有の不純物を含む故、之が精蠟作業は石油工業に於ける如く簡單ならず。
- 5 頁岩油の一般性狀に依り考察するに石油と著しく異なるを以て之が蒸溜若くは精製等に際しては特別の方法を必要とすべし。

## 第2章 供試頁岩油の特殊性狀

### 1 緒言

撫順産頁岩油の特殊性狀としては酸化重合性並に熱に對する不安定性なるが、此等の現象は同頁岩油の比較的多量の高次不飽和化合物の存在に歸することは從來明かなり。而して此等の特性は同頁岩油の精製並に利用上重要なを以て順序として著者の實驗結果の概要を示すに止めたり

### 2 頁岩油の酸化重合性

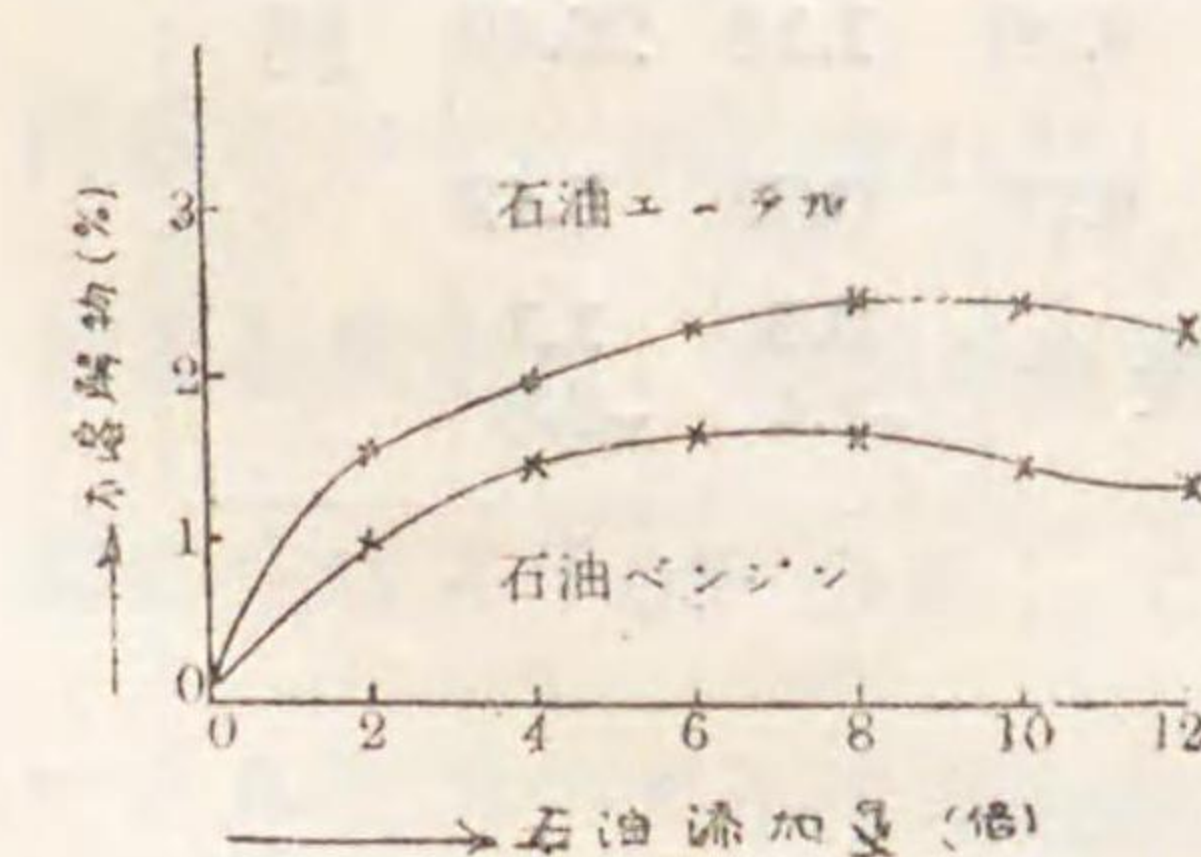
頁岩油を空氣中に相當期間放置する時は其粗製品たると精製品たるとを問はず、先づ色相に著しき變化ある外比重、粘度等の増加を認むべし。此際一部の試料を取り之に容量にて數倍の石油ベンジン又は石油エーテルを加ふる時は、最初此等に不溶解物全く無きか又は少量存在せる原試料が放置に依り色相等變したるものに於ては、不溶解物が新に生成せるか若くは其量を著しく増加せることを認め得べし。之に依りて前記頁岩油の色相の變化は石油ベンジン類に不溶解物が新に生成し頁岩油中に溶解し居ることを知るべし。次に前記頁岩油を更に放置する時は遂に頁岩油に不溶解の析出物を認むべし。此析出物は黒褐色の固體にして石油ベ

ンジン類に全く不溶解なるも、アルコール・アセトン・クレゾール・ピリチン等には完全に溶解す。

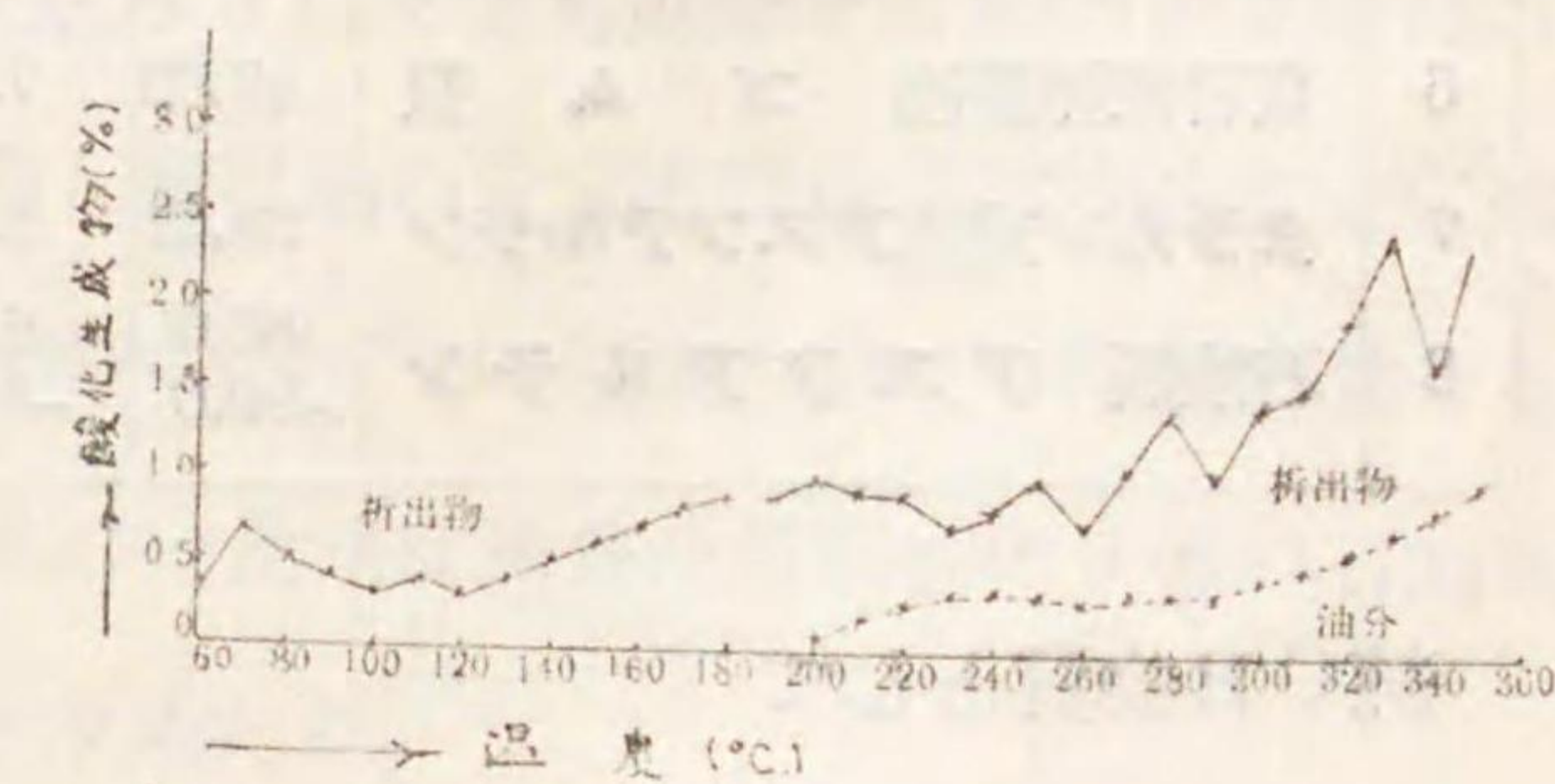
今變質せる頁岩重油に石油ベンジン(局方品・比重・ $d_4^{15} 0.6832$ )及石油エーテル(メルク製品・比重・ $d_4^{15} 0.6273$ ・沸點約 $40^{\circ}\text{C}$ 以下)を種々なる容量にて加へる際の不溶解物との關係を求めたるに第1圖の如し。即ち不溶解物量は石油エーテルを加へた場合は石油ベンジンの場合に比し著しく多量にして、且試油の8~10倍容を加ふる場合最大の結果を得たり。依つて頁岩油中の不溶解物量の定量には以後前記石油エーテルを容量にて8倍加ふことにせり。

次に粗頁岩揮發油及頁岩重油を精溜管を附し $2^{\circ}\text{C}$ 置きに精溜し各溜分20ccを三角フラスコに取り之にコルク栓を施し1箇年間室内に放置せる際、油分及析出物に就て石油エーテル不溶解物を定量したる結果に依り酸化重合生成物の分布狀況を圖示すれば第2圖の如し。尙放置中に於て析出物の生成狀況は1箇月後に於ては $200^{\circ}$ 以下の揮發油溜分のみなりしも、3箇月後に於ては其れ以上の溜分に於て漸次析出を見、4箇月以降に於ては殆んど全溜分に析出を見るに到れり。

第1圖 石油添加量と頁岩油の不溶解物量との關係



第2圖 頁岩油各溜分に於ける酸化重合生成物の分布



本圖に依れば酸化重合生成物の分布は油分、析出物共溜分に依り著しき増減あることを示し、全體として溜分の高きに従ひ増加し居れり。尙本結果に依り各 $50^{\circ}\text{C}$ 置き溜分中の平均を示せば第1表の如し。



第1表 頁岩油溜分と酸化重合生成物含有量

| 溜分平均°C  | 酸化生成物% |      |      |
|---------|--------|------|------|
|         | 油分     | 析出物  | 總量   |
| 150迄    | —      | 0.41 | 0.41 |
| 150~200 | —      | 0.88 | 0.88 |
| 200~250 | 0.31   | 0.82 | 1.13 |
| 250~300 | 0.36   | 1.11 | 1.47 |
| 300~350 | 0.72   | 1.97 | 2.67 |

3 頁岩油の酸化重合生成物

頁岩油よりの各種酸化重合生成物の組成を求めたる結果を示せば第2表の如し。

第2表 頁岩油よりの酸化重合生成物の組成

| No. | 試料の種類         | 元素分析%         |             |      |             |             |    |
|-----|---------------|---------------|-------------|------|-------------|-------------|----|
|     |               | C             | H           | N    | S           | O(差)        | 灰分 |
| 1   | 頁岩粗油 自然酸化生成物  | 82.94         | 7.09        | 4.65 | 1.14        | 4.18        | 微量 |
| 2   | 同 促進酸化生成物     | 82.88         | 7.85        | 3.56 | 1.00        | 4.71        | 同  |
| 3   | 頁岩重油 自然酸化生成物  | 78.93         | 7.93        | 4.47 | 0.97        | 7.70        | 同  |
| 4   | 同 促進酸化生成物     | 79.62         | 7.29        | 4.02 | 1.02        | 8.05        | 同  |
| 5   | 頁岩粗臘 自然酸化生成物  | 82.04         | 7.44        | 5.61 | 0.76        | 4.15        | 同  |
| 6   | 頁岩粗揮発油 ゴム質    | 57.02         | 7.12        | 8.30 | 1.16        | 26.40       | 同  |
| 7   | タラカン重油アスファルテン | 84.51         | 8.31        | 0.77 | 0.99        | 5.42        | —  |
| 8   | 石油類 アスファルテン   | 86.0<br>-90.0 | 6.0<br>-8.5 | 微量   | 0.6<br>-1.4 | 1.1<br>-6.8 | —  |

純CH物質として

| No. | C %  | H % | C/H比 | H/C% |
|-----|------|-----|------|------|
| 1   | 92.1 | 7.9 | 11.7 | 8.6  |
| 2   | 91.4 | 8.6 | 10.5 | 9.5  |
| 3   | 90.9 | 9.1 | 9.9  | 10.1 |

|   |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|
| 4 | 91.6 | 8.4  | 10.9 | 9.2  |
| 5 | 91.7 | 8.3  | 11.0 | 9.1  |
| 6 | 88.9 | 11.1 | 8.0  | 12.5 |
| 7 | 91.1 | 8.9  | 10.2 | 9.8  |

備考 (2)及(4)の促進酸化生成物は試油を120°Cに保ち毎分1Lの割合にて酸素を吹込み20時間促進酸化を行ひたる際の酸化重合生成物なり

(8) Gurwitsch (The Scientific principles of petroleum Technology. 1926. 106.)

第2表の結果に依れば各種頁岩油よりの酸化重合生成物の炭素水素比は粗揮発油ゴム質を除き石油よりのアスファルテン物質と大差を認めず然るに不純物たる窒素及硫黄に就て見るに頁岩油に於ては特に窒素分は著しく多く3~5%にしてゴム質に於ては8%多きを認め石油よりアスファルテン物質の組成と著しく異なる点なり。

4 頁岩油の熱に対する作用

頁岩油の他の特性として従来熱に對し分解重合を受け易き性質が挙げらる。参考として著者の行ひたる實驗の一例を示さん、試料として頁岩重油を使用し10%水蒸氣を吹込み5回反復再蒸溜せる際の再蒸溜油の性状を示せば第3表の如し。但し溜出油の安定度試験は潤滑油安定度試験器を使用し、供試油100ccを100°C(±1°)の温度に於て6時間加熱せる際の生成スラッチ分にして、其の定量法は油分及析出物に8倍の石油エーテルを加へて不溶解物總量を求めたり。

第3表 頁岩重油の反復再蒸溜結果

(1) 蒸溜結果

| 再蒸溜回数 | 溜出油分% | ピッチ% | ガス及損失% |
|-------|-------|------|--------|
|-------|-------|------|--------|



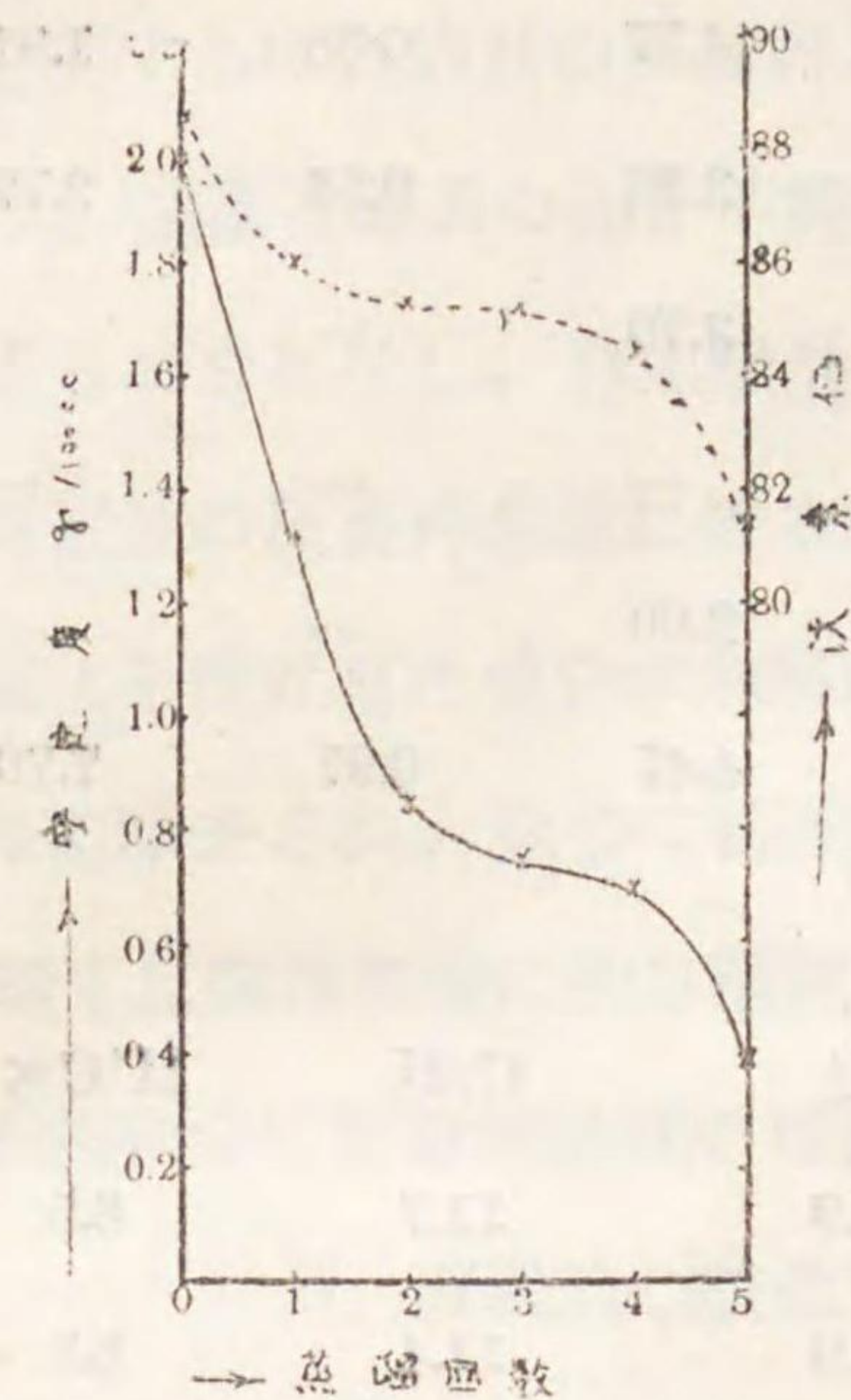
|   |      |     |     |
|---|------|-----|-----|
| 1 | 96.8 | 2.2 | 1.0 |
| 2 | 97.8 | 1.2 | 1.0 |
| 3 | 98.5 | 0.5 | 1.0 |
| 4 | 98.5 | 0.5 | 1.0 |
| 5 | 98.7 | 0.3 | 1.0 |

(2) 再蒸溜油の性状

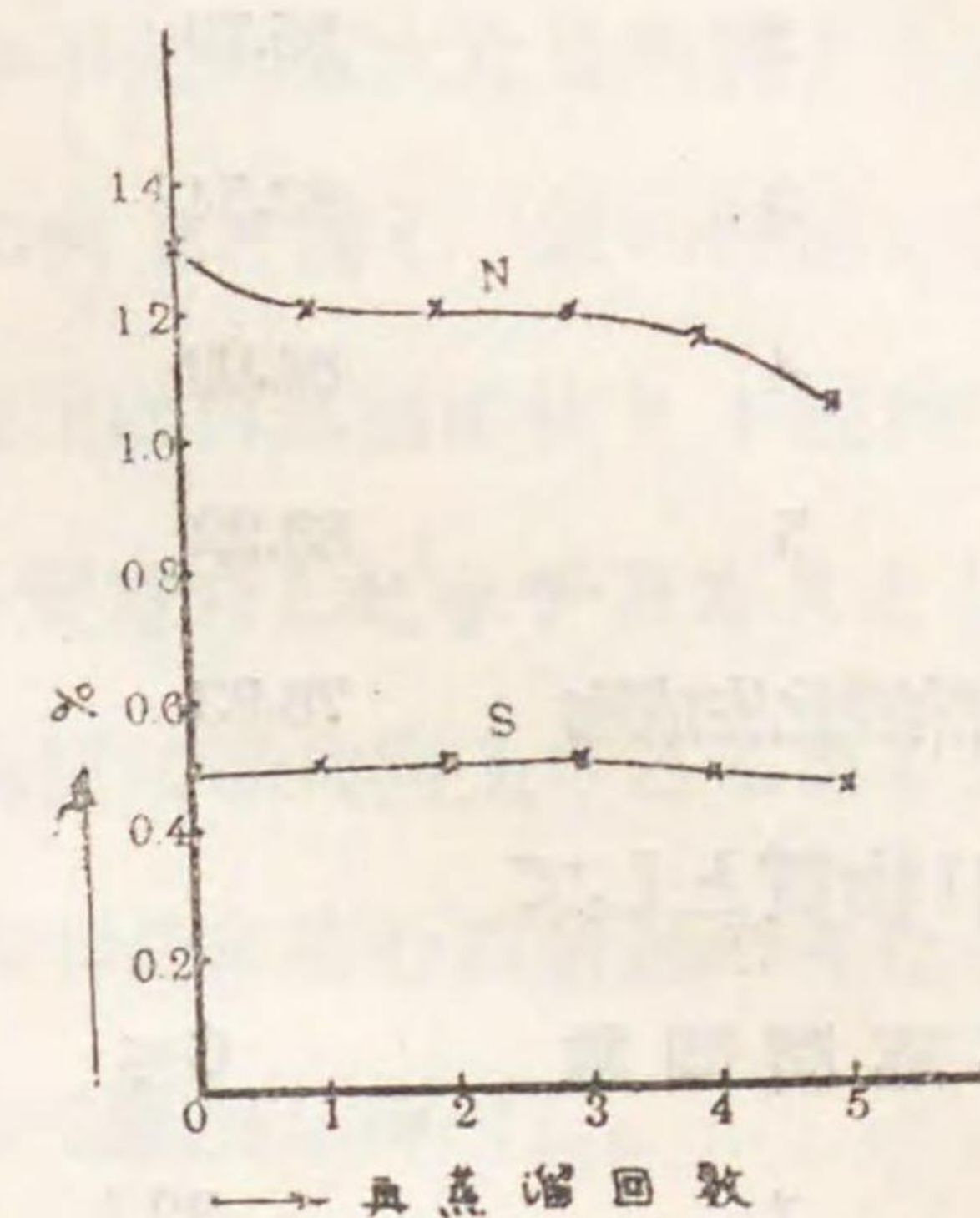
| 油ノ種類               | 原料油    | 更 蒸 溜 油 |        |        |        |        |
|--------------------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
|                    |        | 第1回     | 第2回    | 第3回    | 第4回    | 第5回    |
| 比 重 ( $d_4^{15}$ ) | 0.8944 | 0.8826  | 0.8784 | 0.8749 | 0.8739 | 0.8664 |
| 粘 度 0°C, 秒         | 119.0  | 61.7    | 50.5   | 39.0   | 29.5   | 23.0   |
| 引 火 點 °C           | 88°    | 85°     | 85°    | 86°    | 88°    | 89°    |
| 凝 固 點 °C           | 5.0°   | 2.5°    | 2.0°   | 1.5°   | 1.5°   | 1.0°   |
| 發 熱 量 cal          | 10425  | 10425   | 10430  | 10460  | 10453  | 10360  |
| 殘 留 炭 素 %          | 0.50   | 0.25    | 0.14   | 0.10   | 0.12   | 0.10   |
| 沃 素 價 (Hanus氏法)    | 88.61  | 85.96   | 85.31  | 85.27  | 84.35  | 81.28  |
| 窒 素 含 有 量 %        | 1.31   | 1.20    | 1.19   | 1.18   | 1.14   | 1.03   |
| 硫 黃 同 %            | 0.49   | 0.49    | 0.50   | 0.49   | 0.47   | 0.45   |
| 安 定 度 g/100cc      | 1.99   | 1.31    | 0.84   | 0.74   | 0.70   | 0.39   |

蒸溜結果に依ればピッチの生成は蒸溜回数を重ねるに従ひ減少し第3回以後に於ては僅少となる。次に再蒸溜油の性状に就て見るに比重及粘度は次第に減少す。引火點は油分の損失により上昇の傾向あり、凝固點は低下す、發熱量は大差を認めず、殘留炭素は次第に減少す。特に沃素價を測定せるに次第に低下の傾向あり。又安定度は次第に良好となる傾向あり(第3圖参照)窒素及硫黃に就て見るに窒素は次第に減少の傾向ありも硫黃は著しき減少を認めず。(第4圖参照)

第3圖 再蒸溜頁岩重油の安定度及沃素價



第4圖 再蒸溜頁岩重油の窒素及硫黃含有量



次に頁岩油の反復再蒸溜に依り再蒸溜油の性状は次第に良好となることを認めたるを以て、頁岩重油試料に就て反復再蒸溜に依り除去さるる物質即ち生成ピッチの物理的及化學的性質を分析したる結果第4表の如し。但し、ピッチは石油エーテルに依り油分を充分除きたる重合生成物に就て分析せり。第3.4.5回のピッチは試料僅少なりしたため完全なる元素分析を行ひ得ざりき。

第4表 頁岩重油反復再蒸溜ピッチの性状

(1) 物理的性質

| 再蒸溜回数       | 色 相   | 熔 融 範 圍 °C  |
|-------------|-------|-------------|
| 1           | 黒 褐 色 | 79.0~ 88.0  |
| 2           | 同     | 78.5~ 88.0  |
| 3           | 褐 色   | 79.0~ 89.5  |
| 4           | 同     | 102.0~113.0 |
| 5           | 同     | 85.0~ 93.8  |
| 自然酸化生成物(平均) | 黒 褐 色 | 70.0~ 80.0  |

(2) 化學的組成



| 再蒸溜回数   | C%    | H%   | N%   | S%   | O%(差) |
|---------|-------|------|------|------|-------|
| 1       | 85.35 | 7.29 | 4.77 | 0.68 | 1.91  |
| 2       | 85.79 | 7.52 | 3.36 | 0.56 | 2.77  |
| 3       | 83.54 | 7.27 | 3.70 | —    | —     |
| 4       | 84.09 | 7.29 | —    | —    | —     |
| 5       | 83.22 | 7.84 | 2.00 | —    | —     |
| 自然酸化生成物 | 78.93 | 7.93 | 4.47 | 0.97 | 7.70  |

純CH物質として

| 再蒸溜回数     | C%   | H%  | C/H  | H/C% |
|-----------|------|-----|------|------|
| 1         | 92.1 | 7.9 | 11.7 | 8.5  |
| 2         | 92.0 | 8.0 | 11.4 | 8.8  |
| 3         | 92.0 | 8.0 | 11.4 | 8.8  |
| 4         | 92.0 | 8.0 | 11.4 | 8.8  |
| 5         | 91.4 | 8.6 | 10.6 | 9.4  |
| 自然酸化生成物   | 90.9 | 9.1 | 9.9  | 10.1 |
| 粗油アスファルテン | 92.1 | 7.9 | 11.7 | 8.5  |
| 粗油ピッチ     | 2.1  | 7.0 | 11.7 | 8.5  |

本結果に依れば再蒸溜ピッチの色相は第 1.2 回のは黒褐色なるも第 3.4.5 回のは褐色なり。熔融範囲は次第に上昇の傾向あり、次に化学的組成に就て見るに窒素及硫黄の不純物は減少の傾向を示す。炭素及水素に換算して比較するに炭素を減少し水素を増加する傾向を示す、即ち頁岩重油の反復蒸溜に依り不純物に富み不飽和度高き成分より順次ピッチとして除去さるる事を示せり。

次に頁岩重油の自然酸化生成物及粗油アスファルテンの組成と比較するに第 1 回再蒸溜の際の生成ピッチは粗油アスファルテンと能く一致することを示せり。但し自然酸化生成物は酸化及重合を受けたるもの故稍々異なる組成を示せるも、窒素及硫黄の不純物量の近似せる點は能く一

致し居れり。

之を要するに頁岩油の反復再蒸溜に依り重合生成物として除去さるる成分は、窒素及硫黄の如き不純物に富み不飽和度大なる物質より次第に除去さるる事を示し、再蒸溜油の品質の向上と能く一致の關係を示せり即ち頁岩油の反復再蒸溜に依る精製の效果は再蒸溜に依り不飽和度高く自然酸化を受け易き成分が加熱に依り分解重合しピッチ及ガスとして再蒸溜毎に除去され、従つて再蒸溜油の品質は漸次向上さるる事を知るべし。斯く反復再蒸溜に依る精製法は不飽和分に富む頁岩油のみならず一般に不飽和分に富む鑛油類の精製法として應用し得べし。

#### 5 頁岩油の酸化重合に對する不純成分の影響

以上の結果に依り頁岩油より得たる酸化生成物は窒素・硫黄の不純物に富むを以て、頁岩油中の不純成分の性状並に頁岩油の酸化重合に對する此等不純成分の影響を明かにすることにせり、頁岩重油を 10% 硫酸及 10% 苛性曹達にて洗滌せるに中性油 90%、鹽基性油 5.1%、酸性油 1.7%、洗滌損失 3.2% なり。鹽基性油は惡臭ある黒褐色液體なるも、酸性油は粘稠の半固體なり。即ち石油類に比し不純成分著しく多きことを知るべく、此等の不純成分が原重油の性状に及ぼす影響を見るため此等の性状を比較せば第 5 表の如し。

第 5 表に依れば頁岩重油中の不純成分たる鹽基性油及酸性油は比重、粘度大にして不飽和分に富み残留炭素分極めて多く且つ何れも窒素並に硫黄に富み發熱量著しく低し。即ち此等の不純成分が頁岩油の性状に著しき影響あることを知るべし。従て此等不純成分を除去せる中性油は原重油に比し比重・粘度・凝固點・残留炭素分・沃素價等を減少し發熱量を増加す。窒素及硫黄も稍々減少し居るも、中性油中に残留する窒素量は依然多く原料重油中の全窒素の約 70% に當り之が窒素化合物は稀硫酸を以て除去せられざる故鹽基性油の性質を有するものに非らざるべし。



第5表 頁岩油の各成分の性状

|                     | (1)                  | (2)                  | (3)                 | (4)                  |
|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
|                     | 原料重油                 | 中性油                  | 鹽基性油                | 酸性油                  |
| 比重                  | 0.8986( $d_4^{15}$ ) | 0.8879( $d_4^{15}$ ) | 1.065( $d_4^{50}$ ) | 0.9987( $d_4^{50}$ ) |
| 粘度<br>(Redwood, °C) | 秒<br>171.0(0°)       | 秒<br>146.0(0°)       | 秒<br>355.6(50°)     | 秒<br>2624.7(50°)     |
| 凝固點 °C              | 5.0°                 | 4.5°                 | 0°                  | 17.0°                |
| 殘溜炭素分               | 1.28                 | 0.88                 | 5.33                | 9.97                 |
| 沃素價(Hanus)          | 97.46                | 95.87                | 85.80               | 85.17                |
| 發熱量 cal             | 10290                | 10395                | 8593                | 8804                 |
| 元素分析C%              | 84.20                | 82.75                | 82.11               | 77.49                |
| H%                  | 11.59                | 11.81                | 8.02                | 9.98                 |
| N%                  | 1.12                 | 1.01                 | 7.72                | 1.75                 |
| S%                  | 0.49                 | 0.43                 | 0.54                | 0.38                 |
| O%                  | 2.60                 | 4.00                 | 1.61                | 10.40                |
| H/C%                | 13.07                | 14.27                | 9.76                | 12.87                |

分溜試験(容量%)

| 溜出温度<br>°C | (1)   |       | (2)   |       | (3)  |      | (4)  |      |
|------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
|            | 計     | 計     | 計     | 計     | 計    | 計    | 計    |      |
| 200迄       | 2.46  | 2.46  | 2.10  | 2.10  | 1.8  | 1.8  | 9.0  | 9.0  |
| 220-240    | 4.67  | 7.13  | 4.10  | 6.20  | 6.4  | 8.2  | 2.6  | 11.6 |
| 240-260    | 6.27  | 13.40 | 5.97  | 12.17 | 9.8  | 18.0 | 4.5  | 16.1 |
| 260-280    | 8.27  | 21.67 | 8.84  | 21.01 | 16.2 | 34.2 | 1.4  | 17.5 |
| 280-300    | 10.73 | 32.40 | 10.13 | 31.14 | 12.6 | 46.8 | 12.0 | 29.5 |
| 300-320    | 11.30 | 43.70 | 10.80 | 41.94 | 8.7  | 55.5 | 23.0 | 52.5 |
| 320-340    | 10.27 | 53.97 | 12.27 | 54.21 | 7.9  | 63.4 | 13.4 | 65.9 |
| 340-360    | 12.30 | 66.27 | 12.13 | 66.34 | 6.6  | 70.0 | —    | —    |
| 360-380    | 13.70 | 79.97 | 12.77 | 79.01 | 16.5 | 86.5 | —    | —    |
| 380-400    | 16.20 | 96.17 | 17.50 | 96.51 | —    | —    | —    | —    |
| 總溜出量       | 96.17 |       | 96.51 |       | 86.5 |      | 65.9 |      |

| 乾點    | 387°  | 386°  | 373°  | 335° |
|-------|-------|-------|-------|------|
| 殘渣    | 3.70% | 3.40% | 13.0% | 34.0 |
| ガス及損失 | 0.13  | 0.09  | 10.5  | 10.1 |

次に分溜結果に依れば不純成分何れも極めて分解重合を生じ易く多量のガス及ピッチを生ずることを示し、之に反し中性油の分解は最も僅少なり。依つて此等各成分の蒸溜に際し重合し易き成分を推定するため、前記ピッチを石油エーテルにて洗滌し油分を除去せるものに就て性状及組成を分析したる結果第6表の如し。

第6表 頁岩油よりの重合生成物の性状

| 試料番號 | 試料     | 色相  | 熔融範圍 °C   |
|------|--------|-----|-----------|
| (1)  | 原重油ピッチ | 黒色  | 79.0~88.0 |
| (2)  | 中性油同   | 黒褐色 | 53.7~61.2 |
| (3)  | 鹽基性油同  | 黒色  | 54.2~62.9 |
| (4)  | 酸性油同   | 黒色  | 53.4~64.4 |

元素分析

|     | 重合生成物ノ組成% |      |      |      |      |    |
|-----|-----------|------|------|------|------|----|
|     | C         | H    | N    | S    | O(差) | 灰分 |
| (1) | 85.35     | 7.29 | 4.77 | 0.68 | 1.91 | 微量 |
| (2) | 88.36     | 7.04 | 3.25 | 0.62 | 0.73 | —  |
| (3) | 77.86     | 5.18 | 7.42 | 0.42 | 9.12 | 微量 |
| (4) | 81.44     | 8.19 | 3.03 | 0.59 | 6.76 | 同  |

純CH物質として

|     | C%   | H%  | C/H比 | H/C% |
|-----|------|-----|------|------|
| (1) | 92.1 | 7.9 | 11.7 | 8.5  |
| (2) | 92.6 | 7.4 | 12.6 | 7.9  |
| (3) | 93.8 | 6.2 | 15.0 | 6.7  |
| (4) | 90.9 | 9.1 | 9.9  | 10.1 |



即ち蒸溜に際し生じたる各重合生成物の組成を見るに、頁岩油の酸化生成物に比し不純成分以外は酸素含有量少なく重合程度大にして、注目すべき點は窒素及硫黄含有量は何れも大にして、就中鹽基性油よりのもの最も多量なり。而して尙中性油よりのものも窒素含有量多き點は興味あり、即ち頁岩油中の窒素及硫黄は頁岩油成分の如何を問はず蒸溜に際し重合集積するものにして、其集積は鹽基性油の存在に依る影響大なるは勿論なり。

斯く頁岩油中の窒素及硫黄の集積が酸化の際のみならず重合の際にも之を認めたるを以て、頁岩油中の加熱に依り重合し易き成分と酸化重合を受け易き成分とは同一物質と見做し得べし。要するに頁岩油中の不安定成分は窒素及び硫黄に富み酸化重合し易く又加熱に依り分解重合し易き性質を有することを知るべし。

次に頁岩油の酸化重合に対する不純成分の影響を認めたるを以て此等の関係を一層明かならしむるため、頁岩油各成分の酸化性を試験せり。頁岩油よりの中性油・鹽基性油及酸性油並に此等の不純成分を一部除去又は中性油に此等の不純成分を加へたるものを6箇月空氣中に放置せる際の結果を示せば第7表の如し。

第7表 頁岩油酸化重合の際の不純成分の影響

| 試料           | 酸化生成物%            |      |      |
|--------------|-------------------|------|------|
|              | 油分中               | 析出物中 | 總量   |
| 原重油          | 2.01              | 2.06 | 4.07 |
| 中性油          | 1.15              | 0.57 | 1.72 |
| 鹽基性油、酸性油     | 石油エーテルに不溶解となり測定不能 |      |      |
| 鹽基性油のみ除去     | 1.96              | 2.00 | 3.96 |
| 酸性油のみ除去      | 1.30              | 0.37 | 1.67 |
| 中性油に3%鹽基性油添加 | 2.08              | 0.25 | 2.33 |
| 中性油に1%酸性油添加  | 1.43              | 2.26 | 1.69 |

本結果に依れば頁岩油より不純成分を除去精製せる中性油を放置の際の酸化生成物量は油分及析出物中共著しく減少す。鹽基性油及酸性油は著しく酸化を受けて何れも石油エーテルに全く不溶性に變じ酸化生成物の分別測定は不可能なり。鹽基性油若くは酸性油のみを一部除去せるものは原油に比し析出物を多少減少す。特に酸性油を除去せる場合著しき減少を示し、頁岩油をアルカリ洗滌せるものは安定度大なる事實と能く一致す。次に中性油に此等不純成分を少量添加せる場合は中性油に比し析出物を稍々減少し、此等不純成分を少量添加する時は多少酸化を抑制する作用あるものの如し。

#### 6 頁岩油の特殊性状と精製に対する考察

以上の實驗結果に基き頁岩油の特殊性状を考察するに、頁岩油の酸化性或は熱に対する重合性は何れも頁岩油中に存在する稍々高次不飽和炭化水素に基くことは從來の諸報告と一致するものなり。而して酸化又は重合の際不純物たる硫黄の集積することも、一般に知らるる所なるも、本頁岩油に於ては窒素の集積特に大なることを認め、頁岩油の酸化重合に際し窒素化合物の影響特に著しきことを推定し得べし。

頁岩油の特性に基き其の精製法を案ずるに、此等特殊不安定物質を除去せんには石油精製の常法たる化學的洗滌法は徒に油分の損失を來し不經濟なるを以て、吸着剤に依り選擇的に除去するか又は反復再蒸溜の如き熱處理に依りピッチとして除去する等物理的精製法に依るを有利とすべし然れども此等不安定不純物質の完全なる除去方法としては水素添加法に依り不純物は硫化水素又はアンモニアとして大部分除去し不飽和化合物を飽和炭化水素に變化せしむる外なかるべし。

#### 7 總括

頁岩油の特殊性状に関する實驗を總括すれば次の如し。

(1) 頁岩分溜油の放置に依り酸化重合生成物の分布を検するに各溜



分に依り不同あるも殆んど凡ての溜分に分布し全體として沸點の高きに從ひ次第に増加の傾向を認む。

(2) 頁岩油よりの自然及促進化生成物の組成を分析したるに、石油よりのアスファルテン物質と組成は大差なきも、頁岩油に於ては窒素の集積に著しき點を認めたり。

(3) 頁岩油の熱に對する作用の一例として其の反復再蒸溜に依り再蒸溜並に生成ピッチの性状を検するに再蒸溜油の品質は次第に良好となると相俟ち生成ピッチの組成に於ても窒素の集積著しきことを認む、更に頁岩油を中性油・鹽基性油及酸性油に分ち蒸溜に附するに不純物たる鹽基性油及酸性油の影響著しきことを認め、就中窒素の集積の點より不安定なる鹽基性物質の影響大なることを推定し得たり

(4) 以上頁岩油の特性に基き頁岩油の精製法を考察せり。

### 第3章 撫順産油母頁岩の乾溜條件と頁岩油精製に對する考察

#### 1 緒言

從來撫順産油母頁岩の乾溜條件と採油率に關しては木村忠雄氏（滿中試大正12, 第8輯）の研究あるも、乾溜條件と粗油の品質との關係に關しては詳細なる報告なし。本報は撫順産頁岩油の精製上より油母頁岩の乾溜條件と採油率並得たる粗油の品質との關係に就て研究したるものなり著者は偶々含油率18.5%の富鑛を入手せるを以て油母頁岩の乾溜條件と得たる粗油の性状との關係、油母頁岩の分別乾溜と得たる分別粗油の性状との關係を明かにせり。撫順製油工場の擴張に伴ひ乾溜爐は漸次大容量のものを採用し乾溜速度も亦大ならんとする外、外熱式乾溜爐に依る粉鑛の處理も問題となりつつある故、頁岩油精製の立場より得たる粗油の品質が如何に變化するかは興味ある問題なり。依て製油工場に於ける

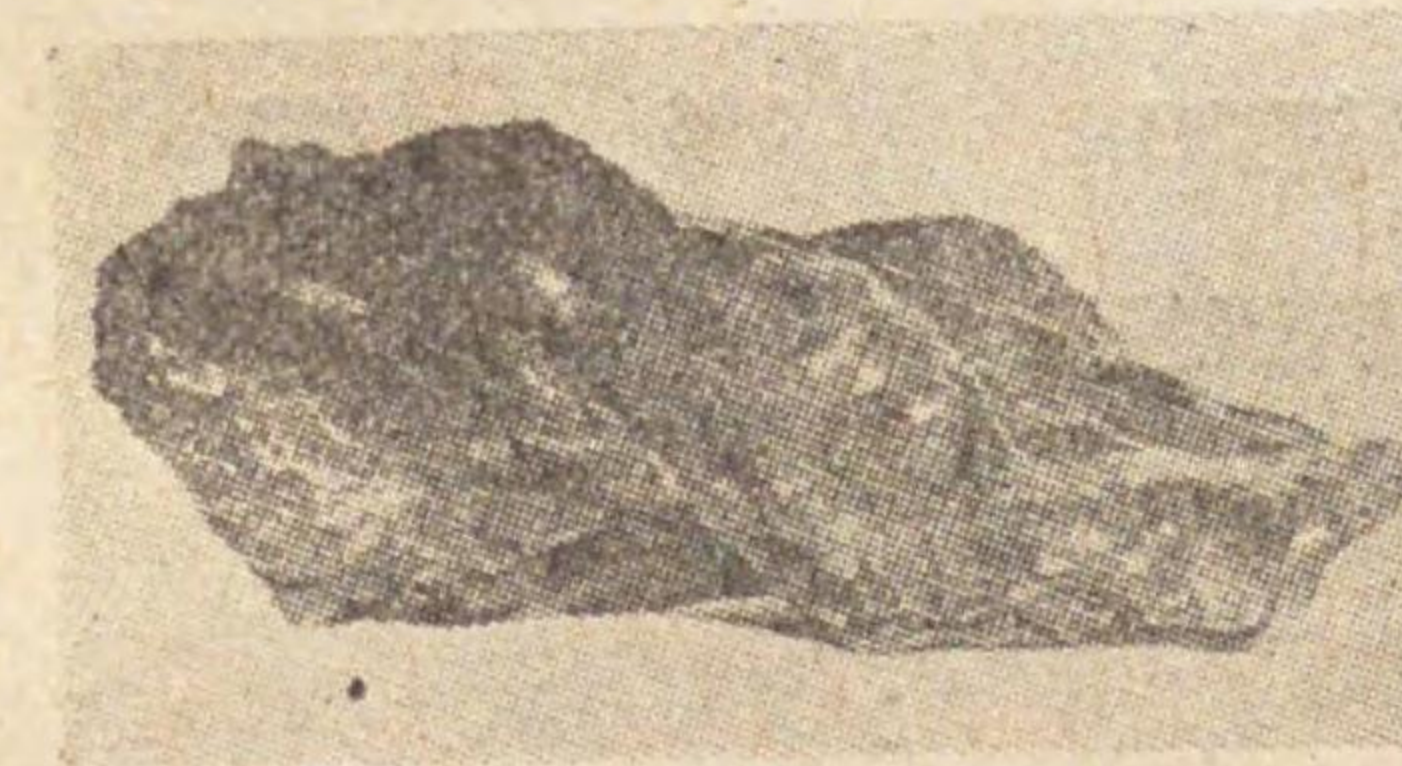
新舊乾溜爐の採油率並粗油の性状を比較したる結果に就ても述べたり。

#### 2 油母頁岩試料

油母頁岩の富鑛は大山坑裏の露天掘箇所にて厚さ約50cm長さ約20m位の薄層をなせるものを約100kg採取し試験に供せり。富鑛の外観は黴甲色鱗片状をなし一見して從來の油母頁岩と區別し得べし（寫眞参照）。

然れども其破砕面は光澤なき黒褐色にして、細片はマッチを以て容易に着火燃焼し得べく含油率大なることを知るべし。今本試料と製油工場

撫順産油母頁岩(富鑛)



乾溜原料との分析結果を比較するに第1表の如く比重、含油率、工業分析、發熱量に於て著しき差異を示せるも、灰分析に於ては礬土酸化鐵に於て相違ある外大差を認めず。

第1表 油母頁岩試料の分析表

| 種類     | (1)富鑛 | (2)貧鑛 | 種類                               | (1)富鑛 | (2)貧鑛 |
|--------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|
| 色相     | 黒褐色   | 褐色    | 灰分析                              |       |       |
| 比重     | 1.728 | 2.204 | SiO <sub>2</sub> %               | 64.89 | 61.59 |
| 含油率%   | 18.52 | 6.02  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | 26.88 | 23.36 |
| 水分%    | 2.05  | 2.69  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | 4.67  | 7.91  |
| 灰分%    | 61.04 | 75.49 | CaO %                            | 1.02  | 1.60  |
| 揮發分%   | 32.95 | 20.79 | MgO %                            | 0.49  | 1.27  |
| 固定炭素%  | 3.96  | 1.03  |                                  |       |       |
| 發熱量cal | 3104  | 1850  | 計                                | 97.95 | 95.73 |

次に念のため油分の相違を見るため F. Fischer 氏廻轉爐に依り乾溜溫度 550°C に於て得たる粗油の性状を比較せば第2表の如く著しき差異を認めず。依て富鑛は單に含油率多きのみにて特殊油母頁岩にあらざることを知るべし。

第2表 粗油の性状



|               |        |        |            |       |       |
|---------------|--------|--------|------------|-------|-------|
| 種類            | (1)富鑛  | (2)貧鑛  | 發熱量cal     | 10459 | 10409 |
| 採油率%          | 16.0   | 5.3    | 種類         | (1)富鑛 | (2)貧鑛 |
| 比重 $d_4^{50}$ | 0.8692 | 0.8850 | 分溜試驗(Vol%) |       |       |
| 粘度 50°C       | 37.0   | 37.3   | 溫度°C       |       |       |
| 引火點°C         | 29     | 33     | 210°迄      | 14.8  | 13.0  |
| 凝固點°C         | 21.3   | 20.6   | 250°迄      | 24.5  | 24.3  |
| パラフィン分%       | 9.83   | 9.28   | 300°迄      | 40.7  | 42.0  |
| 同融點°C         | 55.6   | 58.6   | 350°迄      | 66.9  | 59.5  |
| 残留炭素%         | 1.65   | 1.66   | 400°迄      | 99.0  | 98.0  |
| 沃素價           | 94.38  | 94.57  | 乾點°C       | 396   | 393   |
| 硫黃%           | 0.41   | 0.60   | 残渣及損失      | 1.0   | 2.0   |
| 窒素%           | 1.28   | 1.60   |            |       |       |

### 3 乾溜温度と粗油の性状

油母頁岩の乾溜温度は油母の分解温度以上を必要とするものなるが木村忠雄氏(前出、303)の測定に依れば撫順産油母頁岩の分解温度は410附近なり。今油母頁岩の乾溜温度と粗油の性状との関係を知るため、油母頁岩(富鑛)300gを使用し F. Fischer 氏アルミニウム製低温乾溜装置に依り乾溜度を 400°, 420°, 440°, 460°, 480°, 500° C とし此等の温度に於て夫々溜出油を見ざるに到る迄加熱を繼續せり。乾溜結果及油、コークスの性状を示せば第3表の如し。

第3表 乾溜温度と粗油の性状

#### 1 乾溜結果

| 番號 | 乾溜温度°C | 溜油時間  | 油分%  | 水分% | コークス% | ガス及損失(差)% |
|----|--------|-------|------|-----|-------|-----------|
| 1  | 400    | 5時    | 微量   | 3.4 | 96.6  | —         |
| 2  | 420    | 同     | 14.0 | 4.3 | 80.0  | 1.7       |
| 3  | 440    | 3時30分 | 15.0 | 3.7 | 78.5  | 2.8       |
| 4  | 460    | 1時30分 | 15.7 | 4.1 | 77.1  | 3.1       |
| 5  | 480    | 1時    | 15.8 | 4.1 | 76.5  | 3.6       |

|  |     |     |      |     |      |     |
|--|-----|-----|------|-----|------|-----|
|  | 500 | 50分 | 16.1 | 4.2 | 75.9 | 3.8 |
|--|-----|-----|------|-----|------|-----|

### 2 粗油の性状

| 番號            | (2)    | (3)    | (4)    | (5)    | (6)    |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 比重 $d_4^{50}$ | 0.8458 | 0.8418 | 0.8486 | 0.8506 | 0.8540 |
| 凝固點 °C        | 33.5   | 31.0   | 32.6   | 31.2   | 30.9   |
| 沃素價           | 98.04  | 101.49 | 110.01 | 112.73 | 110.20 |
| パラフィン分%       | 14.69  | 15.10  | 12.49  | 11.0   | 9.82   |
| 同融點           | 56.7   | 56.9   | 57.7   | 59.3   | 63.5   |
| 窒素%           | 1.30   | 1.07   | 1.00   | 1.17   | 1.25   |

### 3 コークスの性状

| 番號    | (2)   | (3)   | (4)   | (5)   | (6)   |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 水分%   | 0.50  | 0.40  | 0.78  | 0.60  | 0.38  |
| 灰分%   | 78.98 | 80.10 | 82.02 | 83.26 | 84.12 |
| 揮發分%  | 12.77 | 11.50 | 11.07 | 11.00 | 9.32  |
| 固定炭素% | 7.75  | 8.00  | 6.15  | 5.14  | 6.18  |

即ち乾溜結果に依れば乾溜温度高きに従ひ溜油時間短かく採油率大にして、乾溜温度は工業的に500~550°Cを適當とすることを知るべし。次に粗油及コークスの性状に就て見るに粗油は乾溜温度高きに従ひ比重高く凝固點は低下す。沃素價は増加しパラフィン分は減少し居れり。コークスは乾溜温度高きに従ひ揮發分及固定炭素を減少し灰分を増加する傾向あり。

### 4 加熱の緩急と粗油の性状

次に油母頁岩の乾溜に於て加熱の緩急と得たる粗油の性状を見るため同様に富鑛を使用しアルミニウム乾溜装置に依り乾溜温度 500°C に到る迄の溜油時間を 2, 1, 0, 5 とせる場合及水蒸氣吹込の場合に就て乾溜を行ひたる結果を示せば第4表の如し。

即ち本表に依れば乾溜結果は加熱速度大なる程採油率大にしてコーク



ス生成量少なきことを知るべし。更に水蒸氣を吹込みたる場合採油率著しく大なるは油分の分解せざるためなり。粗油性状に依れば加熱速度大なる程比重及凝固點は大なるも沃素價も亦大となり品質不良となる傾向あり又コークスの性状は大體に於て固定炭素を減少し灰分を増加する傾向あり。

第4表 加熱の緩急と粗油の性状

| (1) 乾溜結果       |        |        |        |          |
|----------------|--------|--------|--------|----------|
| 番 號            | (1)    | (2)    | (3)    | (4)      |
| 加熱の種類          | 緩速     | 中速     | 急速     | 同(水蒸氣吹込) |
| 乾溜温度 °C        | 550    | 550    | 550    | 500      |
| 溜油時間(分)        | 120    | 60     | 30     | 30       |
| 油 分%           | 16.6   | 17.4   | 18.3   | 20.0     |
| 水 分%           | 4.3    | 4.3    | 4.0    | 17.0     |
| コークス%          | 76.7   | 74.8   | 73.7   | 72.8     |
| ガス及損失(差)%      | 2.4    | 3.5    | 4.0    | —        |
| (2) 粗油の性状      |        |        |        |          |
| 番 號            | (1)    | (2)    | (3)    | (4)      |
| 比 重 $d_4^{50}$ | 0.8452 | 0.8495 | 0.8507 | 0.8562   |
| 凝 固 點 °C       | 30.5   | 29.9   | 30.2   | 32.5     |
| 殘溜炭素%          | 2.6    | 3.0    | 3.4    | 5.2      |
| 沃 素 價          | 87.40  | 89.08  | 90.50  | 107.88   |
| パラフィン分%        | 14.85  | 14.29  | 13.92  | 15.98    |
| 同 融 點 °C       | 60.5   | 58.3   | 56.7   | 61.7     |
| 窒 素%           | 1.56   | 1.62   | 1.76   | 1.32     |
| 硫 黄%           | 0.37   | 0.36   | 0.57   | 0.37     |
| 發 熱 量 cal      | 10503  | 10494  | 10524  | 10828    |
| (3) コークスの性状    |        |        |        |          |
| 番 號            | (1)    | (2)    | (3)    | (4)      |

|          |       |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| 水 分%     | 0.70  | 1.09  | 1.43  | 1.15  |
| 灰 分%     | 82.98 | 82.50 | 82.64 | 83.38 |
| 揮 發 分%   | 8.07  | 8.88  | 9.07  | 9.20  |
| 固 定 炭 素% | 8.25  | 7.53  | 6.86  | 6.27  |

5 油母頁岩の分別乾溜

油母頁岩の乾溜に於て乾溜温度に依る溜出油の分布並分別粗油の性状に就ては従來研究せられたるものなきを以て10°C置き分別乾溜を行ふこととせり。

1 加熱速度と溜出油の分布、油母頁岩の分別乾溜に於て乾溜温度を550°Cとせる場合、加熱速度に依り溜出油の分布は異なるやを検する爲アルミニウム装置に依り加熱速度を緩急の兩極端に於て分別乾溜を行ひたる結果第5表及第1圖の如し。

本結果に依れば加熱速度緩慢なる場合は急速なる場合に比し油分の初溜點低きのみならず油分の最大溜出温度は前者は470~480°なるに後者は510~520°Cにして著しき差異を示せり。

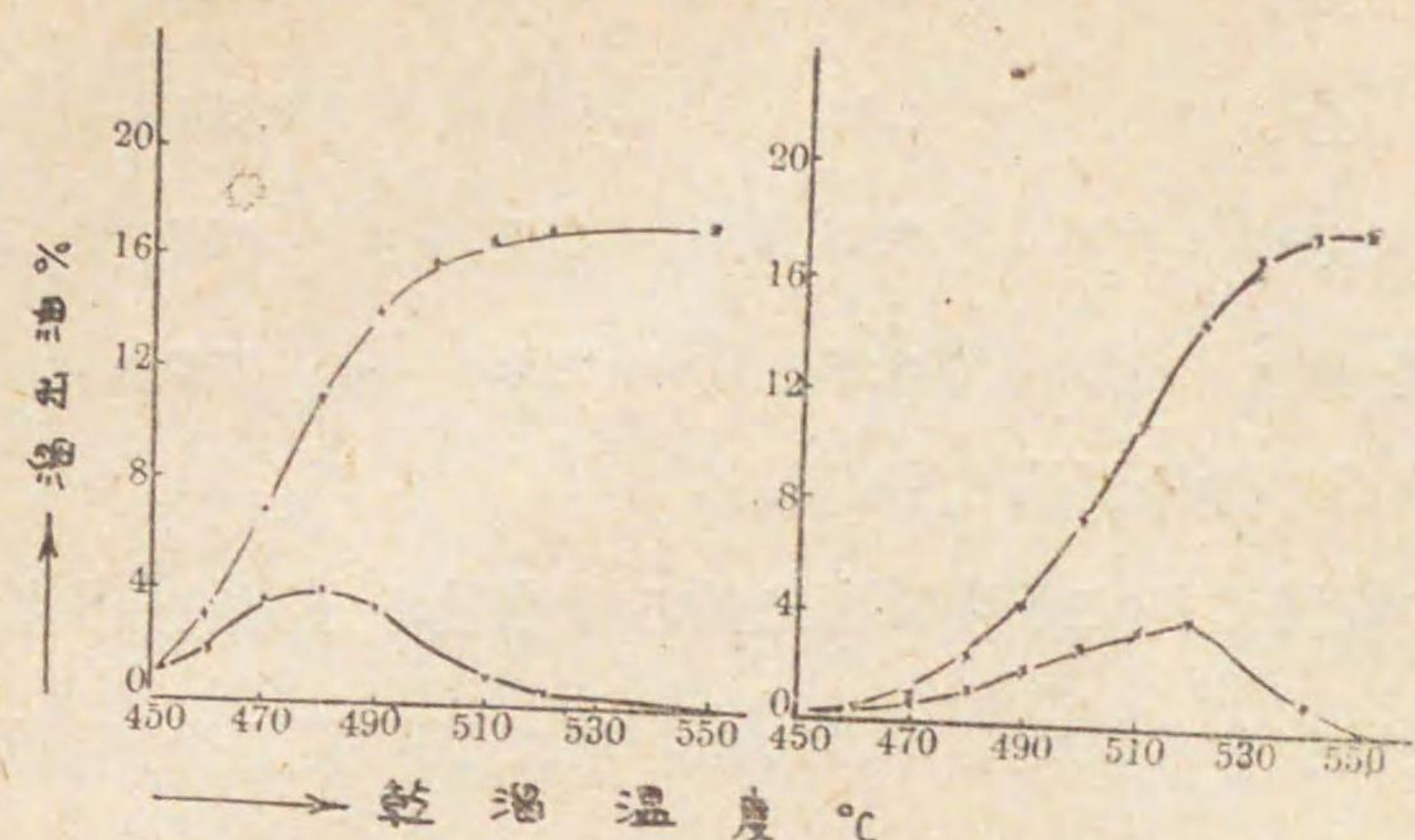
第5表 油母頁岩の加熱速度と溜出油の分布

| 加熱ノ種類   | (1) 緩速 |        | (2) 急速 |        | 分別温度 °C | (1)    |        | (2)    |        |
|---------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
|         | 水分 (%) | 油分 (%) | 水分 (%) | 油分 (%) |         | 水分 (%) | 油分 (%) | 水分 (%) | 油分 (%) |
| 乾溜温度 °C | 550    | 550    | 550    | 550    | 470~480 | 微量     | 4.0    | 微量     | 1.3    |
| 豫熱時間(分) | 60     | 60     | 60     | 60     | 480~490 | 同      | 5.3    | 同      | 2.0    |
| 溜油時間(分) | 120    | 30     | 120    | 30     | 490~500 | 同      | 1.7    | 同      | 3.0    |
| 分別乾溜結果  |        |        |        |        | 500~510 | 同      | 0.7    | 同      | 3.3    |
| 分別温度 °C | (1)    |        | (2)    |        | 510~520 | 同      | 0.3    | 同      | 4.0    |
| 初溜 °C   | 120    | 450    | 120    | 410    | 520~530 |        |        | 同      | 2.8    |
| 450°迄   | 2.5    | 1.2    | 2.8    | 0.2    | 530~540 | 0.2    | 0.2    | 0.1    | 0.9    |
| 450~460 | 0.1    | 1.8    | 微量     | 0.3    | 540~550 |        |        | 0.2    | 0.2    |
| 460~470 | 0.1    | 3.8    | 同      | 0.7    | 計       | 2.9    | 17.0   | 3.1    | 18.2   |

第1圖 油母頁岩の乾溜速度と粗油の溜出状態



(1) 緩速乾溜 (2) 急速乾溜



2 分別乾溜に依る分別粗油の性状 油母頁岩の分別乾溜に依る粗油の性状を明かならしむるため、F. Fischer 氏廻轉爐を使用し油母頁岩の装入量は毎回 5kg とし爐を毎分3~4回廻轉しつつ加熱し豫熱時間を 1 時間、溜油時間を 4 時間とせり。粗油の分別は 10°C 置とし 550°C 迄乾溜を行ひたり。分別乾溜結果の平均並分別粗油の性状は夫々第 6 及 7 表の如し。

第 6 表に依れば廻轉爐はアルミニウム装置に比し大型なるため加熱速度緩慢にして収油率の著しく減少せるは當然なるべし従て粗油の最大溜出度は更に低く 440~450° にして主要溜出温度は 430~470° の範囲にあり(第 2 圖参照)。次に第 7 表に依り分別粗油の諸性状を見るに大體に於て溜出温度の高きに從ひ比重及粘度大となる。引火點及凝固點は著しき差異を示さず。パラフィン分は最初より相當量存在し比較的含有量高きを主要溜出温度範囲に屬し、高温度に到るに從ひ減少せるは熱分解を受けたるものと考へらる。又パラフィンの融點より最初に溜出するものは軟蠟に屬することを知るべし。次に残留炭素及沃素價に依り油分の品質を判定するにパラフィン分多き主要溜出温度範囲に於ては概して良好にして、大體に於て乾溜温度に比例して不良となり特に 500° 以上に於ては最も不良なることを知るべし(第 3 圖参照)。

次に元素分析の結果に依れば乾溜温度の高きに從ひ炭素は増加し水素は減少し、窒素及硫黄は共に増加の傾向を示せり。即ち炭素水素比に於ても明かなる如く乾溜温度高きに從ひ不飽和度大にして、特に 500~550 のものは劣質油に屬することを知るべし(第 4 圖参照)

第 6 表 油母頁岩の分別乾溜結果(4 回平均)

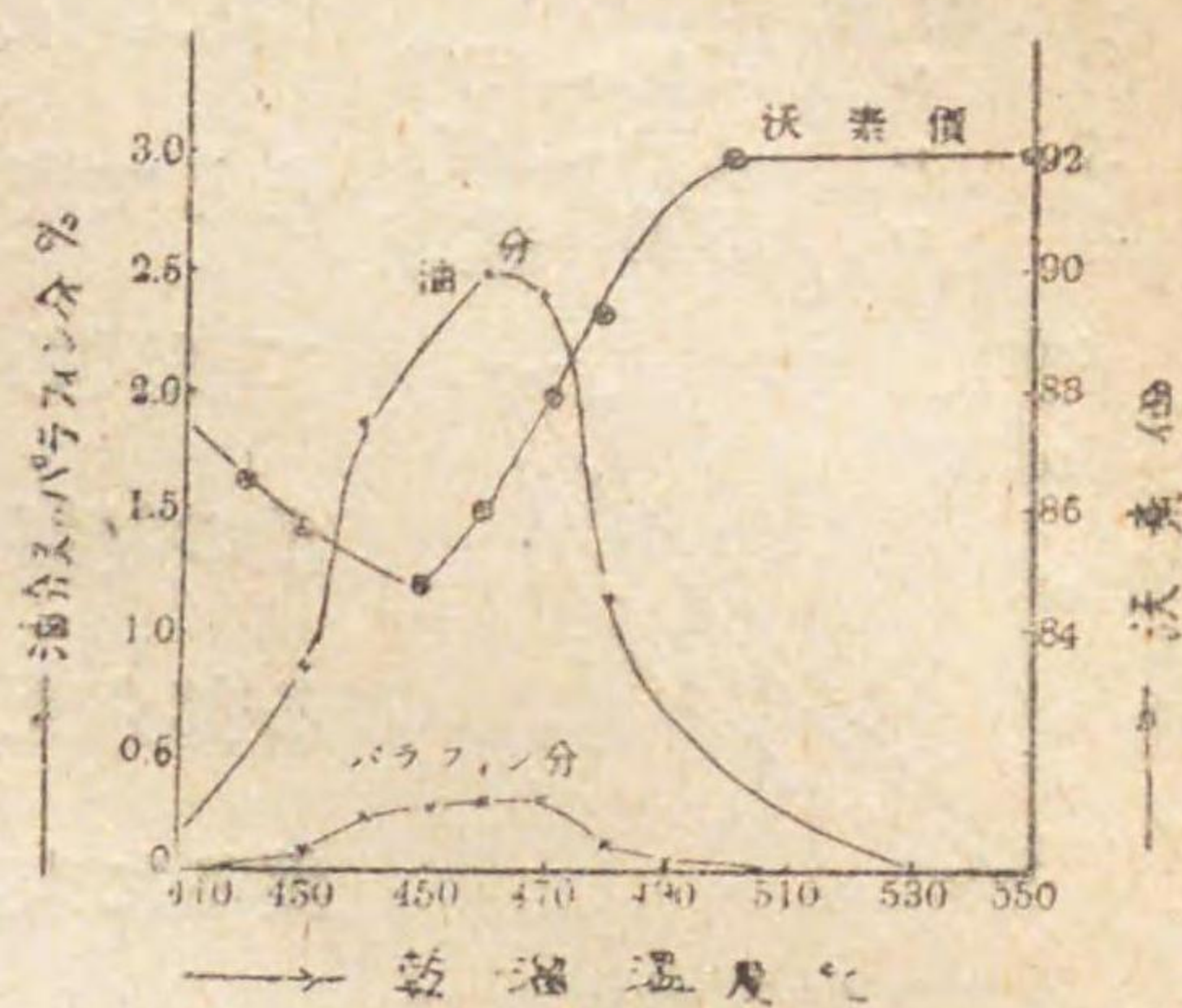
| 番号           | 溜出油 % | ガス液 % | 計    | 計    |
|--------------|-------|-------|------|------|
| (1) 420°迄    | 1.00  | 2.72  | 2.72 | 2.97 |
| (2) 420~430° | 0.96  | 0.25  | 1.21 | 3.17 |
| (3) 430~440° | 2.09  | 0.20  | 2.29 | 3.26 |
| (4) 440~450° | 2.47  | 0.09  | 2.56 | 3.38 |
| (5) 450~460° | 2.81  | 0.12  | 2.93 | 3.55 |
| (6) 460~470° | 2.70  | 0.17  | 2.87 | 3.75 |
| (7) 470~480° | 1.29  | 0.20  | 1.49 | 4.05 |
| (8) 480~500° | 1.41  | 0.30  | 1.71 | 4.39 |
| (9) 500~550° | 0.84  | 0.34  | 1.18 | 16.0 |
| (10) 分別せざるもの |       |       |      |      |

第 7 表 分別乾溜粗油の諸性状

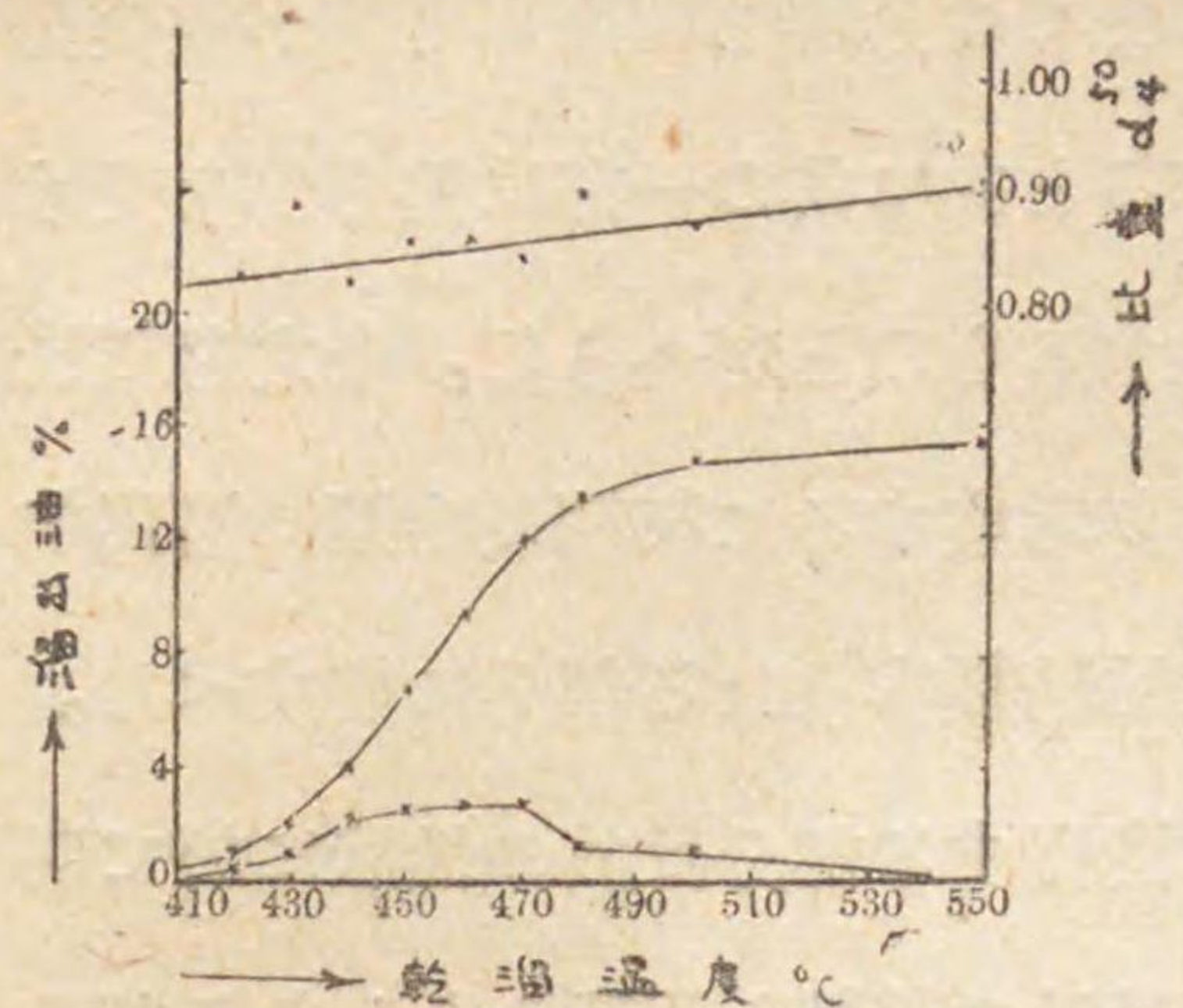
| 番号   | 比重     | 粘度 50°C 秒 | 引火點 °C | 凝固點 °C | パラフィン分 % | 同融點 °C | 残留炭素 % | 沃素價   | 發熱量 cal |
|------|--------|-----------|--------|--------|----------|--------|--------|-------|---------|
| (1)  | 0.8312 | 34.9      | 32     | 18.0   | 10.12    | 54.8   | 0.62   | 86.50 | 10640   |
| (2)  | 0.8911 | 35.7      | 29     | 19.2   | 10.93    | 55.9   | 0.82   | 85.66 | 10620   |
| (3)  | 0.8174 | 38.4      | 30     | 20.7   | 11.46    | 56.4   | 1.10   | 86.63 | 10598   |
| (4)  | 0.8599 | 39.1      | 30     | 19.4   | 11.35    | 57.0   | 1.16   | 84.82 | 10510   |
| (5)  | 0.8573 | 39.6      | 30.5   | 22.1   | 10.89    | 57.6   | 0.63   | 85.98 | 10526   |
| (6)  | 0.8428 | 39.3      | 30.5   | 20.9   | 11.57    | 55.5   | 0.70   | 88.44 | 10474   |
| (7)  | 0.8999 | 38.8      | 29.5   | 20.5   | 10.27    | 56.9   | 1.23   | 89.34 | 10555   |
| (8)  | 0.8719 | 36.4      | 29     | 20.4   | 8.92     | 57.0   | 3.59   | 91.80 | 10396   |
| (9)  | 0.9046 | 39.3      | 30     | 20.8   | 6.97     | 57.8   | 5.04   | 91.99 | 10450   |
| (10) | 0.8692 | 37.0      | 29     | 21.3   | 9.83     | 55.6   | 1.65   | 94.38 | 10459   |



第3圖 分別頁岩粗油の性状



第2圖 分別乾溜温度と溜出油量

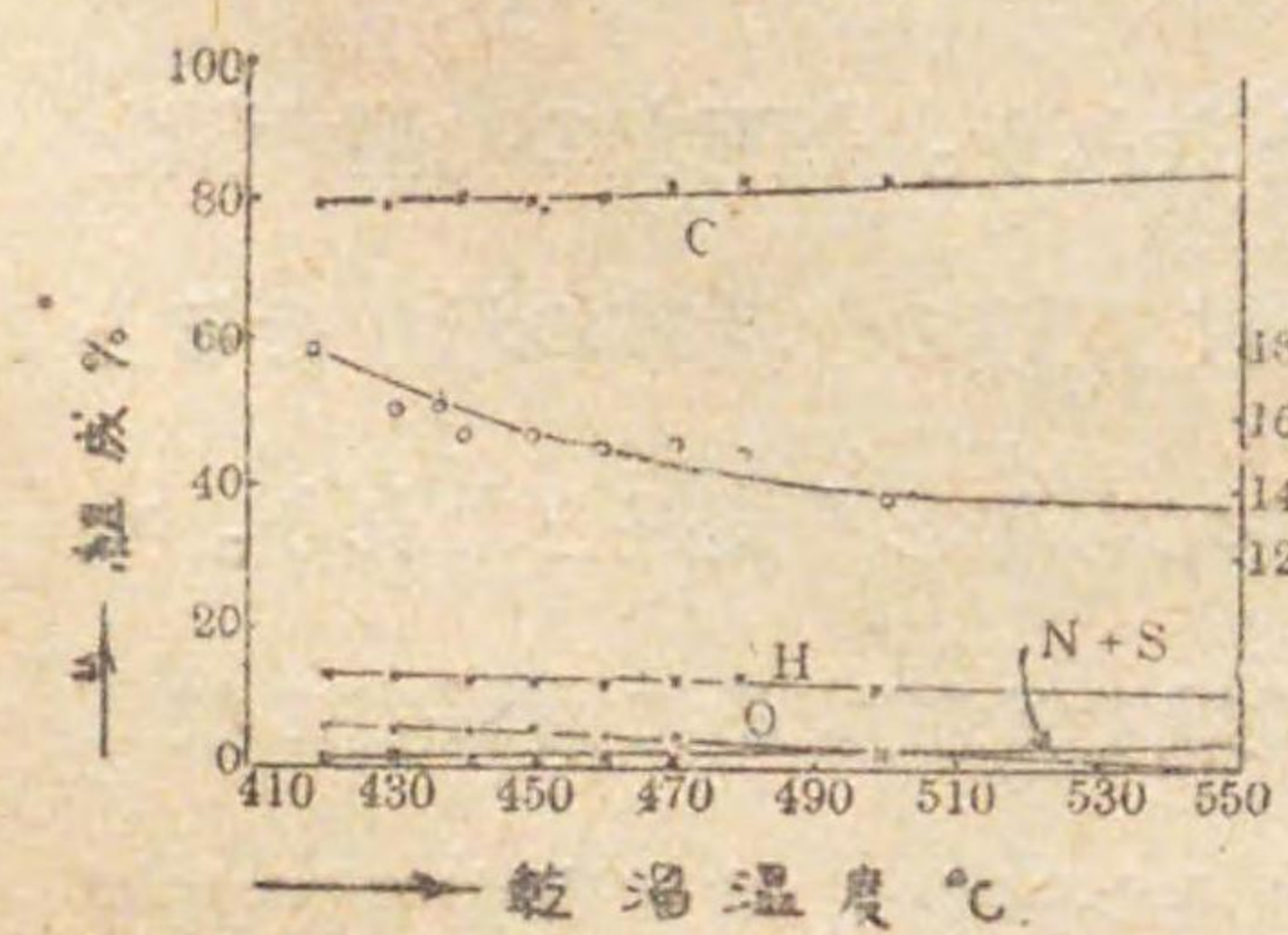


第2圖 に於て炭素水素比と炭素價との曲線一致せざる部分あるは前者はパラフィン及油分の總平均を示すものなるも、後者は油分のみ特性を示すものにしてパラフィン含有量の多寡に依り影響せらるるためなり。

次に分溜結果に依れば油母頁岩の乾溜は最初軽質分の溜出に始まり次第に重質分を溜出し残渣及損失は次第に増加の傾向あり。然るに470°以上の高温度に於ては次第に軽質分を増加せるは明かに重質分の熱分解を受けたることを示せり。特に最後のNo.9の溜分は軽質分多きのみならず、粗油中の不安定成分たる赤色油及赤色ピツチ(全粗油の約5%に當る)の多量に溜出することを認めたり(第5圖参照)

以上の分別粗油の性状に基き油母頁岩の乾溜進行状況を考察するに溜出油量の多寡に依り乾溜の時期を初期(430°迄,12.6%)中期(430~470°

第4圖 分別頁岩粗油の元素分析



64.7)及末期(470~550°,22.7%)の3期に區分することを得べし、即ち乾溜の初期に於ては油母頁岩中に存在する油母中最も分解し易き部分が油化し軽質分として溜出し、中期に於ては油母の分解最も旺盛にして最

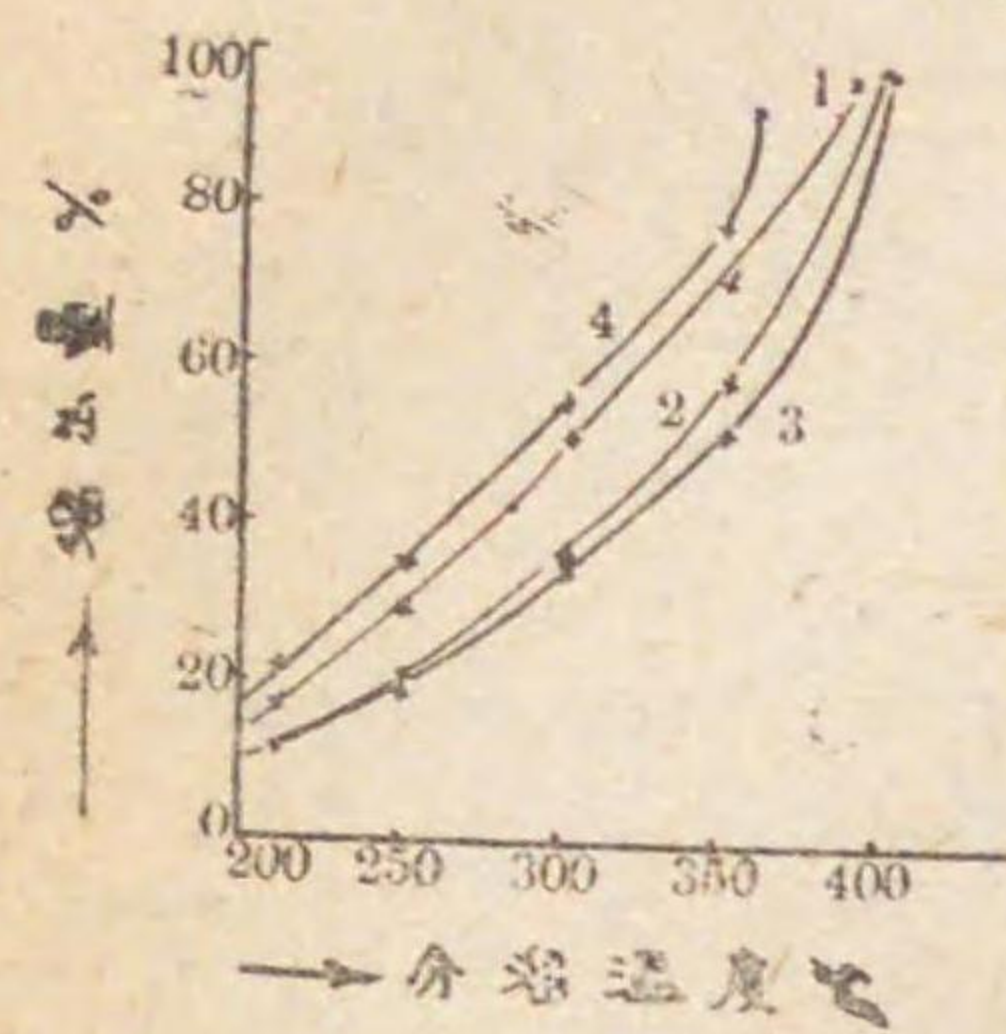
2 元素分析

| 番号           | (1)   | (2)   | (3)   | (4)   | (5)   | (6)   | (7)   | (8)   | (9)   | (10)  |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C %          | 79.42 | 79.70 | 80.73 | 79.76 | 80.92 | 82.53 | 84.66 | 84.89 | 85.26 | 81.67 |
| H %          | 13.12 | 13.00 | 12.54 | 12.34 | 12.15 | 12.50 | 12.72 | 11.50 | 11.54 | 12.59 |
| N %          | 0.78  | 0.97  | 0.73  | 0.95  | 1.30  | 1.25  | 1.35  | 1.32  | 1.71  | 1.28  |
| S %          | 0.30  | 0.27  | 0.39  | 0.37  | 0.33  | 0.33  | 0.39  | 0.37  | 0.43  | 0.41  |
| O % (差)      | 6.38  | 6.06  | 5.61  | 6.58  | 5.30  | 3.39  | 0.88  | 1.92  | 1.06  | 4.05  |
| 純CH物質として     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| C %          | 85.8  | 86.0  | 86.5  | 86.6  | 86.9  | 86.8  | 86.9  | 88.1  | 88.1  | 86.6  |
| H %          | 14.2  | 14.0  | 13.5  | 13.4  | 13.1  | 13.2  | 13.1  | 11.9  | 11.9  | 13.4  |
| H/O %        | 16.6  | 16.2  | 15.5  | 15.5  | 15.0  | 15.2  | 15.0  | 13.5  | 13.5  | 15.4  |
| 3 分溜試験(Vol%) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 溜分°/番號       | (1)   | (2)   | (3)   | (4)   | (5)   | (6)   | (7)   | (8)   | (9)   | (10)  |
| 210°迄        | 16.0  | 13.8  | 11.3  | 11.8  | 11.6  | 15.8  | 17.6  | 18.9  | 21.2  | 14.8  |
| 210~250°     | 12.9  | 9.5   | 9.7   | 8.6   | 9.0   | 10.6  | 10.2  | 10.4  | 13.6  | 9.7   |
| 250~300      | 23.3  | 14.6  | 17.2  | 17.1  | 14.6  | 13.2  | 14.2  | 17.5  | 11.8  | 12.8  |
| 300~350      | 18.8  | 19.9  | 20.6  | 19.7  | 17.9  | 21.8  | 30.4  | 28.0  | 30.7  | 20.2  |
| 350°以上       | 26.5  | 40.6  | 36.4  | 40.6  | 47.0  | 34.2  | 25.1  | 20.3  | 15.7  | 38.1  |
| 總溜出量         | 97.5  | 98.7  | 96.2  | 97.8  | 98.9  | 95.6  | 97.5  | 95.1  | 98.0  | 99.0  |
| 乾點 °C        | 388   | 397   | 400   | 400   | 396   | 389   | 387   | 373   | 360   | 394   |
| 残渣及損失        | 1.3   | 1.6   | 3.0   | 1.3   | 1.0   | 2.6   | 3.3   | 4.0   | 6.0   | 1.0   |



第5圖 分別頁岩粗油も價值ある油分及パラフィン分の主要部分を溜  
の溜分曲線

- 1 粗油 410°
- 2 " 440~450°
- 3 " 450~460°
- 4 " 500° 迄以

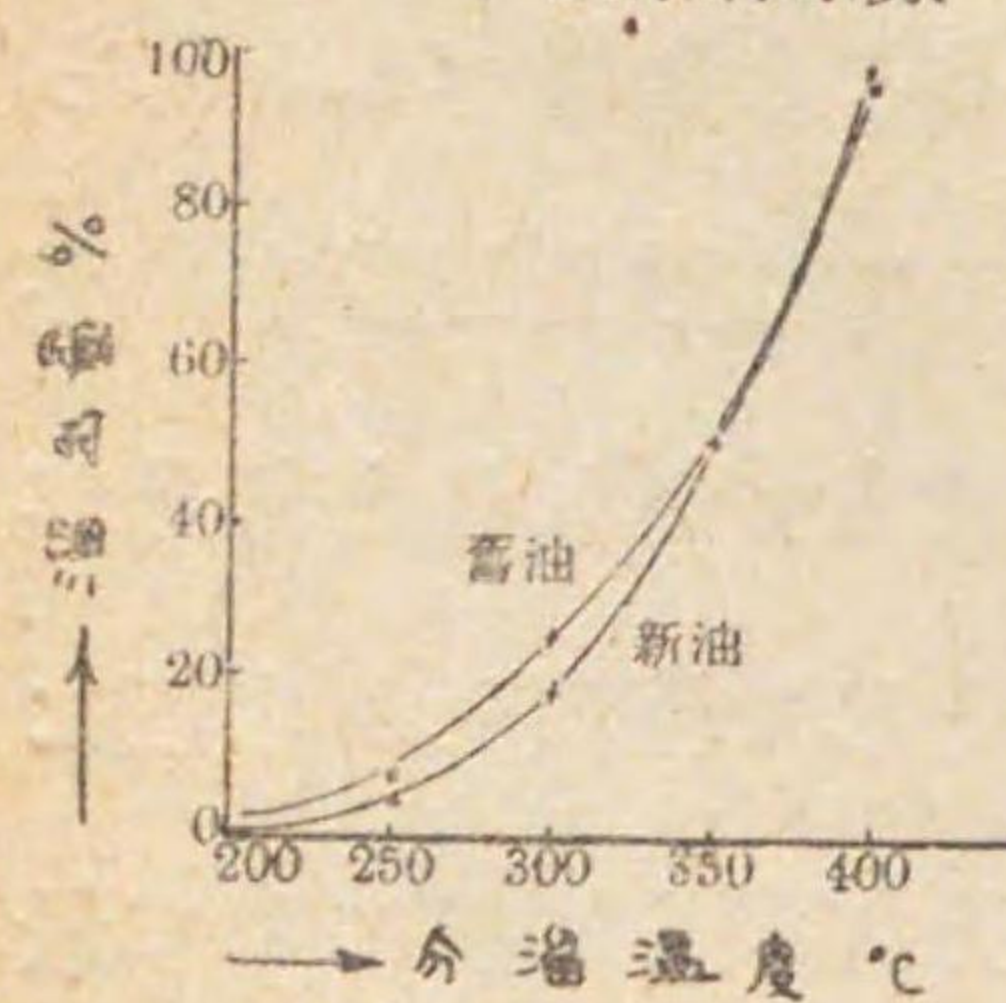


出し、末期に於ては分解温度高き残部が重質分として溜出すると共に其の一部は熱分解を受けて軽質分を生ずるものと考へらる。今之を頁岩油の精製上より考察するに初期及中期に溜出する部分は比較的精製容易なる部分に屬すべし。然るに末期に溜出する部分は其の性状に於て明かなる如く頁岩油の精製を困難ならしむる部分に屬すべし。而して末期の部分中特に 500° 以上に溜出する少量の部分 (0.84%, 全粗油に對し 5.4%) は最も不純物に富み且又最も不安定にして頁岩油の精製を最も困難ならしむる赤色油を含むを以て實際上採油價值乏しき部分に屬すべし。之が有利なる處理法としては油母頁岩の乾溜速度を早め乾溜塔に於て採油することなく、下部のガス發生爐に送りセー  
ルコークスガス化の際之が熱分解に依りガスを増熱するか若くはガソリンとして回収するも一案なるべし。斯くせば一方採油率に於て多少の減少あるも、他方乾溜速度の増加に依り採油率の増加あるべく結局採油率に著しき増減なくして、粗油の品質は向上し其の精製は比較的容易となるべし。

6 製油工場に於ける乾溜實績と粗油の性状

製油工場に於ては昭和10年より乾溜爐を1日處理量50tより一躍100tに

第6圖 新舊頁岩精油 改装し油母頁岩の處理量は2倍となり其の乾溜  
の蒸溜曲線



速度も亦約2倍となれり。今兩者の乾溜實績を示せば第10表の如く原鑛の含油率の増加せると相俟ち採油率に於ても著しく良好となれり。次に兩者の粗油の性状を比較するに第11表の如く新粗油は比重及粘度を増加し残留炭素及沃素價

を減少し居れり。而してパラフィン分、窒素及硫黄の含有量に於ける差異は原鑛の相違に基くものなり。粗油の分溜結果に依れば新粗油は舊粗油に比し輕質分に乏しく従つて乾溜の際分解程度少なきことを知るべし。

(第6圖参照)

以上の結果に依り新粗油は舊粗油に比し採油率多く且品質良好なる點より判斷するに改装爐は乾溜速度早く、従て粗油の高温度に觸るる時間短く分解を受くる程度少なきに依るものなるべし。

第10表 製油工場に於ける油母頁岩の乾溜實績

|            | 昭和9年度實績 | 昭和10年度實績 | 差 引 増 |
|------------|---------|----------|-------|
| 乾溜爐ノ容量(1日) | 50t     | 100t     | 50t   |
| 原鑛ノ含油率     | 6.01%   | 6.03%    | 0.02% |
| 採 油 率      | 4.59%   | 4.82%    | 0.23% |
| 乾 溜 效 率    | 76.50%  | 79.91%   | 3.41% |

第11表 製油工場に於ける新舊粗油の性状

(1) 一般性状

| 種 類            | (1)舊粗油 | (2)新粗油 |
|----------------|--------|--------|
| 比 重 $d_4^{50}$ | 0.8779 | 0.9082 |
| 粘 度 50°C 秒     | 54.3   | 70.1   |
| 引 火 點 °C       | 121    | 122    |
| 凝 固 點 °C       | 35.0   | 35.8   |
| パラフィン分%        | 19.00  | 16.86  |
| 同 融 點 °C       | 50.6   | 60.6   |
| 殘 留 炭 素 %      | 2.10   | 1.52   |
| 沃 素 價          | 90.44  | 85.85  |
| 發 熱 量 cal      | 10367  | 10338  |

(2) 元素分析

| 種 類 | C% | H% | N% | S% | O% |
|-----|----|----|----|----|----|
|-----|----|----|----|----|----|



|          |       |       |      |      |      |
|----------|-------|-------|------|------|------|
| (1)      | 84.39 | 12.05 | 1.20 | 0.60 | 1.76 |
| (2)      | 85.06 | 12.67 | 1.05 | 0.47 | 0.75 |
| 純CH物質として | C%    |       | H%   |      | H/C% |
| (1)      | 87.5  |       | 12.5 |      | 14.3 |
| (2)      | 87.0  |       | 13.0 |      | 14.9 |

(3) 分溜結果(Vol%)

| 種類<br>溜出温度(°C) | (1)        |             | (2)        |             |
|----------------|------------|-------------|------------|-------------|
|                | 溜出量<br>(%) | 總溜出量<br>(%) | 溜出量<br>(%) | 總溜出量<br>(%) |
| 210°迄          | 0.4        | 0.4         | 0.2        | 0.2         |
| 210~220        | 1.1        | 1.5         | 0.2        | 0.4         |
| 220~230        | 1.2        | 2.7         | 0.6        | 1.0         |
| 230~240        | 2.3        | 5.0         | 1.8        | 2.8         |
| 240~250        | 2.3        | 7.3         | 2.0        | 4.8         |
| 250~260        | 3.2        | 10.5        | 2.4        | 7.2         |
| 260~270        | 3.2        | 13.7        | 2.6        | 9.8         |
| 270~280        | 3.7        | 17.4        | 2.6        | 12.4        |
| 280~290        | 4.0        | 21.4        | 3.2        | 15.6        |
| 290~300        | 4.1        | 25.5        | 3.8        | 19.4        |
| 300~310        | 4.9        | 30.4        | 4.1        | 23.5        |
| 310~320        | 5.2        | 35.6        | 5.5        | 29.0        |
| 320~330        | 5.0        | 40.6        | 6.5        | 35.5        |
| 330~340        | 4.9        | 45.5        | 6.9        | 42.4        |
| 340~350        | 5.2        | 50.7        | 8.2        | 50.6        |
| 350~360        | 7.2        | 57.9        | 14.4       | 65.0        |
| 360~370        | 11.7       | 69.6        | 24.6       | 89.6        |
| 370~380        | 16.3       | 85.9        | 3.6        | 93.2        |
| 380~390        | 10.0       | 95.9        | 2.4        | 95.6        |
| 390~400        | 0.5        | 96.4        | 2.2        | 97.8        |

|        |      |   |      |   |
|--------|------|---|------|---|
| 残 渣 %  | 2.9  | — | 3.0  | — |
| ガス及損失% | 1.2  | — | 1.0  | — |
| 乾 點°C  | 394° | — | 398° | — |

8 總 括

撫順産頁岩油精製の立場より油母頁岩の乾溜条件と頁岩油の性状に関する実験結果を總括すれば次の如し。

1 撫順産油母頁岩試料として含油率 18.5% の特殊富鏽を使用したるが製油原料たる含油率 6.0% の貧鏽と乾溜結果を比較するに得たる粗油の性状及灰の成分に於て著しき差異を認めず。

2 乾溜温度 420~500°C に於て温度高き程溜油時間短かく採油率大となるに、粗油の品質はパラフィン分を減少し不飽和分大となる傾向あり。

3 乾溜温度を一定にし乾溜速度を變化せる場合に於ては急速加熱は採油率大となるも不飽和分を稍増加す。特に水蒸氣吹込急速加熱に於ては採油率最大となるも粗油の品質は最も不良なり。

4 油母頁岩の分別乾溜を行ひたる結果に依れば加熱の緩急に依り主要溜出範圍を異にす。加熱速度一定なる場合の分別乾溜粗油の性状を検するにパラフィン分は主溜分最も多く高温度に到るに従ひ次第に減少す。沃素價及残留炭素は分別温度高きに從ひ次第に大となる。元素分析の結果に依れば分別温度の高きに從ひ炭素を増加し水素を減少す。不純物たる窒素及硫黄は増加し酸素を減少す。分別粗油の分溜結果に依れば油母頁岩の乾溜は輕質分の溜出に始まり次第に重質分を溜出す。而して高温度に於ては重質分の一部份解を受けて再び輕質分を増加することを示せり。従て分別粗油の品質は乾溜の末期に於て最も不良なる結果を示せり。

5 最後に製油工場に於ける新舊爐に依る粗油の性状を比較するに新



、 爐は採油率多く且粗油の品質良好なるは以上の實驗結果に基き新爐は乾溜速度早く従て生成粗油の高溫度に觸るる時間短かく分解を受くる程度少なきに依るものと考へたり。

### 總 括

第1編を總括するに撫順産頁岩油は其の性状より見てパラフィン基頁岩油に屬すること明かなり。其の特性は著しく不飽和分に富み不安定にして精製困難なる點なり。

頁岩油の不安定なるは一般に不飽和分に富む分解油類の酸化重合性と同一現象ならんも、頁岩油よりの酸化又は重合生成物の組成を分析せる結果に依り、不純物就中窒素の集積著しき點は本頁岩油の特異性なることを認めたり。依つて本頁岩油の酸化重合に際しては比較的少量に存在する不安定なる窒素化合物の影響は特に著しきものなることを指摘せり。

尙頁岩油の性状は油母頁岩の乾溜條件に依り著しき影響あることは勿論なるも特に油母頁岩の分別乾溜を行ひ乾溜溫度と溜出頁岩油の性状との關係を明かにせり。

## 第2編 頁岩油の精製劑として 撫順産綠色頁岩の利用 に關する研究



## 第2編 頁岩油の精製劑として撫順 産綠色頁岩の利用に關する 研究

### 要 旨

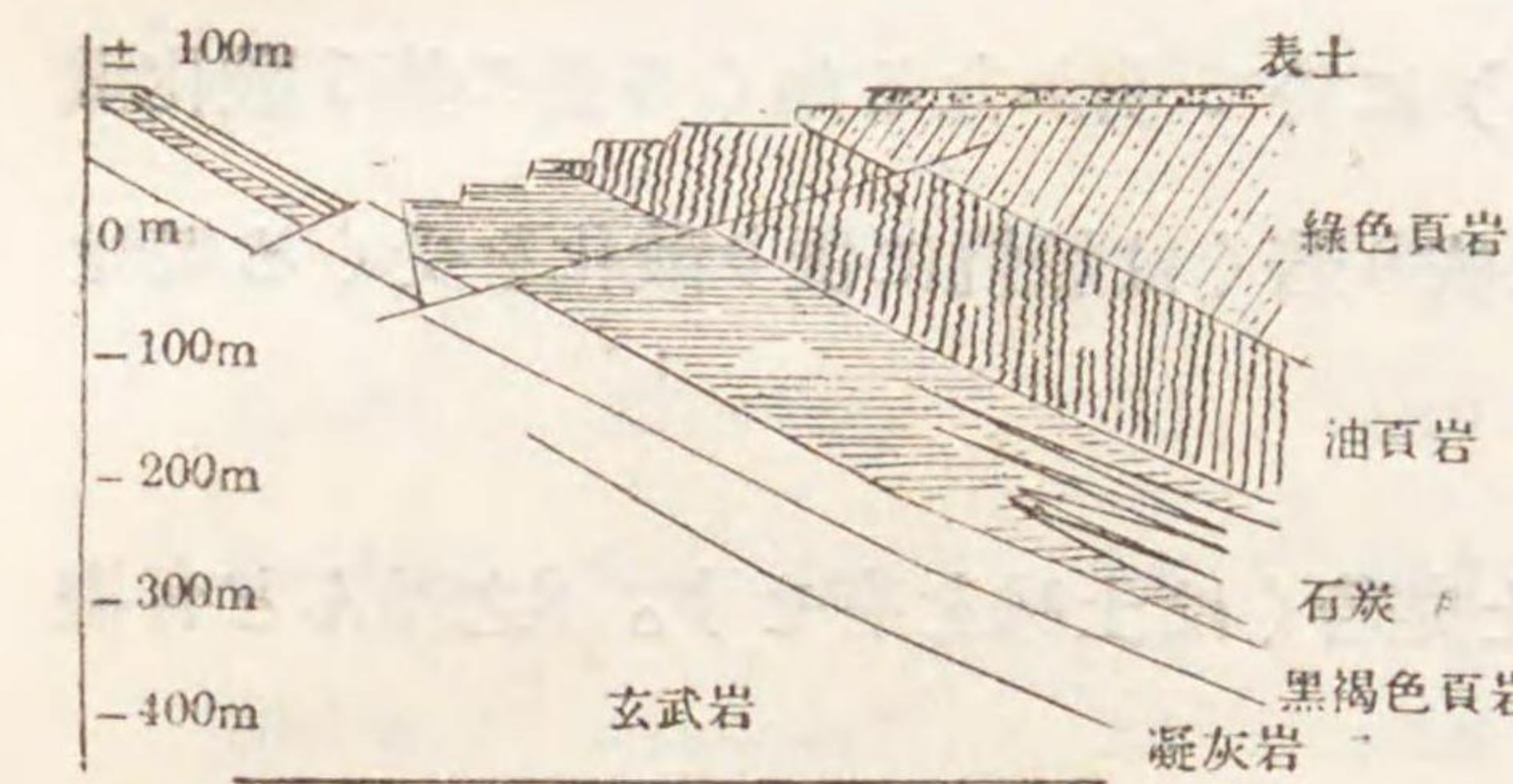
本編は第1編の頁岩油の性状に鑑み、之が精製劑として油母頁岩層の上層に存在する綠色頁岩の性状及利用に關する研究にして、第1~2章に於て綠色頁岩の物理的及化學的性質を述べ第3章に於て綠色頁岩層の調査を行ひ之と油母頁岩層、炭層下盤類との關係、成因に就て考察し且精製劑として利用し得べき部分は比較的珪酸分多く石灰分少なき部分なることを指摘し、第4章に於ては綠色頁岩の附活に依り酸性白土代用品たる活性頁岩の製造法を述べたり。

## 第1章 撫順産綠色頁岩の物理的性質

### 1 緒 言

撫順産綠色頁岩は撫順炭層に重疊する黒褐色を有する油母頁岩層の上層に東西に亘り100~200mの厚層に存在する。

第1圖 古城子露天堀地層断面圖



油母を含まざる風化に依て崩壊し易き綠色の頁岩なり。依て通常の頁岩類と區別し撫順産綠色頁岩と稱し以下略して單に綠色頁岩と稱することとせり。本層は厚さ130mの表土の下に北方に約30度の傾斜を以て石炭層及油母頁岩層に重疊し存在するを以て石炭の露天堀を爲すに際しては油母頁岩と共に剝離せざるべからず。其の量は露天堀の進展に伴ふて次第に増加すべし。(第1圖参照)然れども其の性状崩壊性にして風化し易く坑内充填用に適せざるを以て之が利用研究は重要事項の一となる。

化學的成分は鐵分多く、高級窯業原料に適せず、又熔融點低く、耐火材料に適せざるも大體に於て油頁岩灰の成分と類似せるを以てセメント、煉瓦等の製造原料として利用し得べし。

而して偶々之を當礦産頁岩油の脱色に供したるに脱色力を有し吸着性强き特性あることを發見し、更に適當なる加工に依り其の特有の吸着性を増大し酸性白土に代用し得ること明かとなり之を活性頁岩と稱し頁岩油、石油、大豆油其の他の脱色用として實用に供し得たり。

之を要するに現在廢物に屬する多量の綠色頁岩は、之を少しく加工す



ることに依り以上の如き頁岩油の精製に利用し得。

斯く油頁岩層の上層に極めて安價有效なる精製剤の綠色頁岩層が莫大に共存することは眞に天の配劑の妙と言ふべし。

## 2 物理的一般性質

1 色相 綠色頁岩は美麗なる淡綠色にして濕潤状態に於ては鮮明なる綠色を呈するも水分が發散し稍乾燥せるものは淡綠色を呈す。露頭附近若は表土に接せる部分にして著しく風化せるものは黄綠色乃至黄褐色を呈す。斯く自然に風化せるものは其の量極めて僅少なり。綠色を呈するは化學的成分(第2章)に於て明かなる如く多量の第1酸化鐵を含有する爲にして、風化に依り若くは煨焼に依り酸化を受くる時は漸次黄色となる。

臭及味 通常の粘土の如き土臭若くは土味を有せず。2之殆んど有機物を含有せざる爲なり。

3 硬度 天然の産出状態に於ては約10%内外の水分を含有し極めて脆弱なる頁岩にして油頁岩に比し粉碎極めて容易なり。

即ち濕潤状態に於ては極めて軟かく手を以て容易に碎き得るも充分乾燥せるものは硬度稍大なり。

4 風化性 綠色頁岩は採掘當初に於ては岩石状態なるも、日光及風雨に曝露さるる時は崩壊性を生じ漸次粗粉状となる。風化性は油頁岩に比し著しく大なるのみならず前者は粉状に後者は薄板状に崩壊する特性あり。乾燥せる綠色頁岩の一塊片を水中に投入する時は直ちに膨潤して崩壊す。之は綠色頁岩が氣孔率大にして吸着性を有するためなるべし。斯の如き崩壊性は從來日本酸性白土又はベントナイト類に於て認めらるるも、其の崩壊状態を著しく異にし白土類は著しく膨潤し微粉状となるも、綠色頁岩は膨潤後常に一定の粒度を有する鱗片状に崩壊する特性あり。

今綠色頁岩の崩壊性を明かならしむる爲、充分乾燥せる試料1Kgを水中に投じて崩壊せしめ、乾燥後其の粉末度を測定し之を再び水中に投じて更に崩壊せしめ、之を數回反覆せる際の粉末度を測定せる結果第1表の如し。

第1表 綠色頁岩を反覆水碎せる際の粉末度

| A.S.T.M.篩     | 粒の大きさ       | 試料        | 第1回    | 第2回    | 第3回    | 第4回    | 第5回    |
|---------------|-------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| メッシュ<br>2.5以上 | mm<br>8     | %<br>37.5 | %<br>— | %<br>— | %<br>— | %<br>— | %<br>— |
| 2.5~5         | 4~8         | 13.6      | —      | —      | —      | —      | —      |
| 5~10          | 2~4         | 21.7      | 0.2    | —      | —      | —      | —      |
| 10~24         | 2~0.71      | 12.8      | 17.0   | 0.5    | 0.2    | —      | —      |
| 24~35         | 0.71~0.50   | 1.6       | 48.0   | 10.7   | 3.7    | 1.2    | 0.3    |
| 35~60         | 0.50~0.25   | 5.6       | 25.7   | 54.5   | 40.2   | 22.2   | 18.7   |
| 60~80         | 0.25~0.177  | 3.4       | 1.8    | 7.0    | 7.2    | 6.2    | 2.5    |
| 80~100        | 0.177~0.149 | 0.2       | 3.2    | 19.0   | 37.5   | 47.5   | 53.5   |
| 100以下         | 0.149以下     | 3.6       | 4.1    | 8.3    | 11.2   | 22.9   | 25.0   |

即ち充分乾燥せる綠色頁岩は第1回の水碎に依りて2mm以下の粒状に崩壊し、之を反覆するに1回毎に大約1/3~1/2の大きさに崩壊し行くことを認め得べし。而して之を反覆する時は遂に微粉状態に達すべし。綠色頁岩露出の現場に於ては之と同様の風化作用行はるるものなるべし。綠色頁岩の此の興味ある特性は一定の粒状品の製造に向て經濟的に應用し得らる。

5 比重 氣孔中に空氣が包含したる頁岩粉末の一定容量の重量を水の同一容量を以て除したる數を頁岩の假比重とす。豫め重量を秤りたる50CC割度フラスコを取り、頁岩粉末を少量宛入れては軽く叩き終に50CCの割線に迄入る。叩く回数は最初より終り迄100回と定む。

次に空氣を全く包含せざる状態にて頁岩粉末の有する重量を同容積



の水の重量を以て除したる値を眞比重とす。寒暖計附50°C比重壺の重量を測定し置き、次に頁岩粉末10gを入れ一定量の水を注加して充分混和せしめ、其の全く沈降せる後更に水を加へ精密に50°Cの割線に充したる後秤量し、次の算式により計算す。

$$\text{眞比重} = \frac{M}{(B-A) - (C-A-M)} = \frac{M}{B-C+M}$$

|   |               |                   |
|---|---------------|-------------------|
| 但 | A             | 比重壺の重量            |
|   | B             | 水を満したる比重壺の重量      |
|   | B-A           | 比重壺中の水の重量         |
|   | M             | 使用頁岩の重量           |
|   | C             | 頁岩及水を入れたる比重壺の重量   |
|   | C-A           | 頁岩及水の重量           |
|   | C-A-M         | 頁岩と共に壺中にある水の重量    |
|   | (B-A)-(C-A-M) | Mg頁岩にて置換せられたる水の重量 |

測定の結果次の如し。

| 試料    | 風化の程度      | 假比重     | 眞比重     |       |
|-------|------------|---------|---------|-------|
| 緑色頁岩  | (1)東部(黄綠色) | 有       | 1.22    | 2.364 |
|       | (2)中央部(綠色) | 無       | 1.20    | 2.408 |
|       | (3)西部(綠色)  | ”       | 1.35    | 2.495 |
| 酸性白土類 |            | 0.8~1.4 | 2.7~2.9 |       |

即ち緑色頁岩の眞比重は大略2.4~2.5にして酸性白土類に比し稍小なり。

6 氣孔率 頁岩粉末の氣孔率算出法は土壤の夫れの如き計算法に依り次式に依り求めたり。

$$C = \left(1 - \frac{A}{B}\right) \times 100$$

但A假比重、B眞比重、C粉末100に對する氣孔率%。

本式に依り計算せる結果次の如し。

| 試料    | 氣孔率 %  |       |
|-------|--------|-------|
| 緑色頁岩  | (1)東部  | 48.22 |
|       | (2)中央部 | 50.16 |
|       | (3)西部  | 45.90 |
| 酸性白土類 | 50~65  |       |
| 粘土類   | 30     |       |

即ち氣孔率は45~50%にして酸性白土類に比し稍小なるも粘土類に比し著しく大なり。

7 可塑性 緑色頁岩は粘土類と全く異なり毫も可塑性を有せず。此の點は酸性白土類と同様なり。

8 沈澱状態 酸性白土類を色素溶液中に添加する際に其の沈澱状態を検することは實用上最も必要なるを以て、緑色頁岩に就て之を検するに酸性白土類に比し稍劣るも粘土類と明かに區別し得べし。本試験は脱色せんとする石油類若くは動植物油に對しても行ひ得べきも、比重小なるため水溶液の如く明瞭ならず。

### 3 吸着性

乾燥せる緑色頁岩は舌端を以て検するに強く吸引す。又色素其の他を溶液中より吸着する外、油類を脱色するを以て吸着性强きことを知るべし。依て緑色頁岩の使用量若くは乾燥温度との關係を知るため次の實驗を行ひたり。

緑色頁岩の使用量と吸着性との關係を知るため、小林久平氏の比較試験法(酸性白土第3版、207~210頁)に基き、貯藏中淡黄色に着色せる精製頁岩揮發油を脱色用試料とし脱色程度を比較するため次の如き標準色相を定め、割度比色筒に収めて比色計を作製せり。

### 標準色相

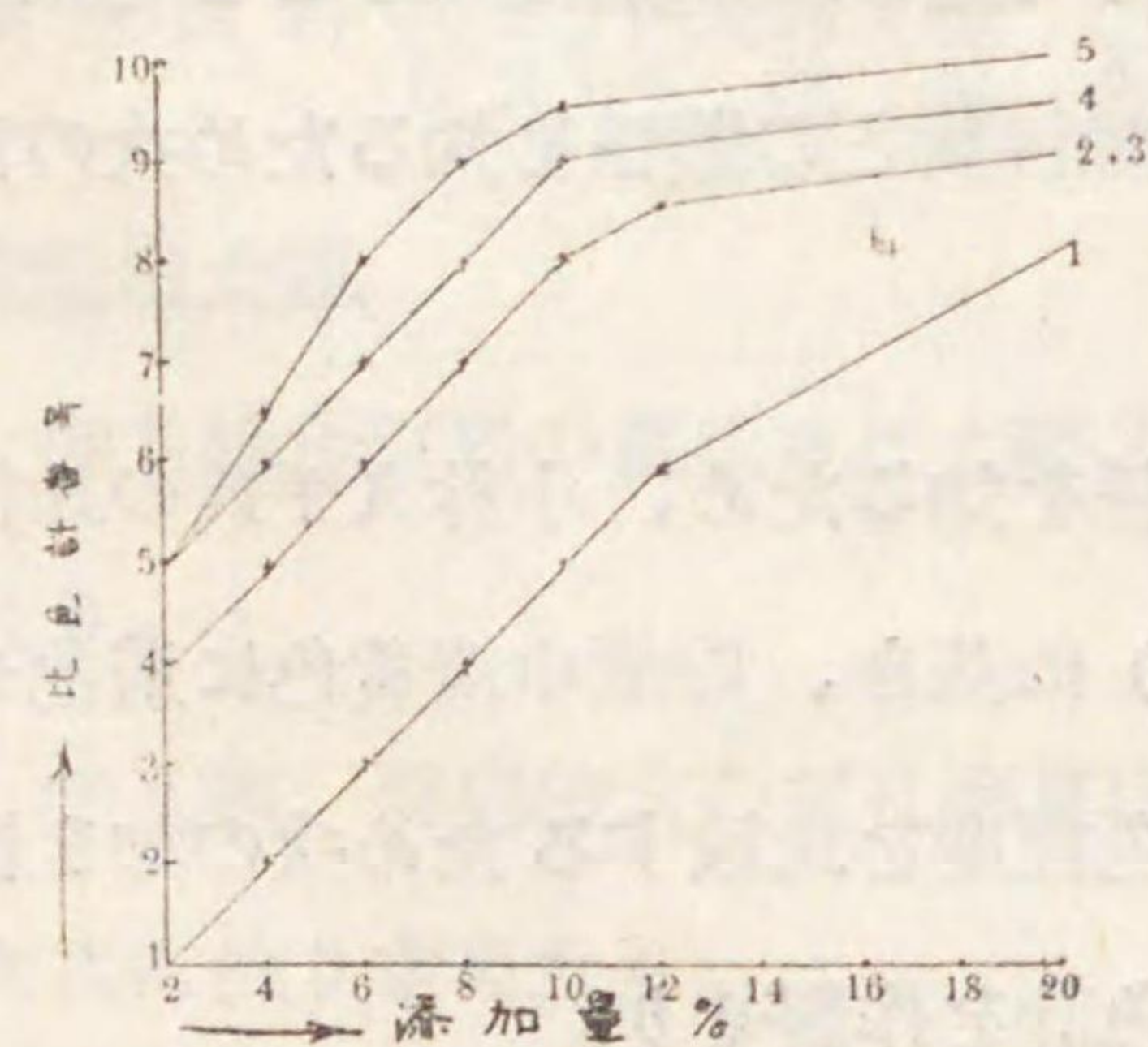
No. 0 脱色せんとする揮發油(淡色褐色)



|        |            |           |           |
|--------|------------|-----------|-----------|
| No. 1  | 同上         | 9部に石油ベンジン | 1部を加へたるもの |
| No. 2  | "          | 8部 "      | 2部 "      |
| No. 3  | "          | 7部 "      | 3部 "      |
| No. 4  | "          | 6部 "      | 4部 "      |
| No. 5  | "          | 5部 "      | 5部 "      |
| No. 6  | "          | 4部 "      | 6部 "      |
| No. 7  | "          | 3部 "      | 7部 "      |
| No. 8  | "          | 2部 "      | 8部 "      |
| No. 9  | "          | 1部 "      | 9部 "      |
| No. 10 | 石油ベンジン(無色) |           |           |

脱色用揮発油各50CCを取り之に綠色頁岩を 2,4,6,8,10,20% を夫々加へ100回振盪し静置し濾過後、其の色相を上記比色筒の標準色相に比較し第何號の色相に相當匹敵するやを檢せり。而して此の結果に依り一方に綠色頁岩使用割合を取り他方に標準色度の番號を取り何%の使用量に依りては第何號の色相に匹敵するやの點を連結する所の曲線表を作製せり。

第2圖 綠色頁岩の使用量と吸着性



綠色頁岩3種、酸性白土(產地不明)1種、煙臺粘土1種に就て粉末度100メツシユ以下、250°Cに乾燥せる際の比較結果の一例は第2表及第2圖の如し。

第2表 綠色頁岩の使用量と吸着性  
添加量 比色計番號

| %           | 1 煙臺粘土 | 綠色頁岩 |       |      | 5 酸性白土 |    |
|-------------|--------|------|-------|------|--------|----|
|             |        | 2 西部 | 3 中央部 | 4 東部 |        |    |
| 2           | 1      | 4    | 4     | 5    | 5      |    |
| 4           | 2      | 5    | 5     | 6    | 6~7    |    |
| 6           | 3      | 6    | 6     | 7    | 8      |    |
| 8           | 4      | 7    | 7     | 8    | 9      |    |
| 10          | 5      | 8    | 8     | 9    | 9~10   |    |
| 20          | 8      | 9    | 9     | 9~10 | 10     |    |
| 同一色相に達する所要量 |        | 20%  | 10%   | 10%  | 8%     | 6% |

本結果に依れば綠色頁岩の吸着性は酸性白土に劣るも煙臺粘土に比し遙かに大なり。而して採取場所に依る吸着性は風化せざる西部及中央部は共に稍弱し。

尙風化せる試料と風化せざるものとは色相に於て著しき差異ある外、風化せるものは碎け易く次の如く水分含有量稍大なるは吸着性と關係あるものの如し。

|       | 西部    | 中央部   | 東部    |
|-------|-------|-------|-------|
| 水分%   | 9.34  | 9.48  | 13.57 |
| 灼熱減量% | 13.45 | 14.11 | 11.88 |

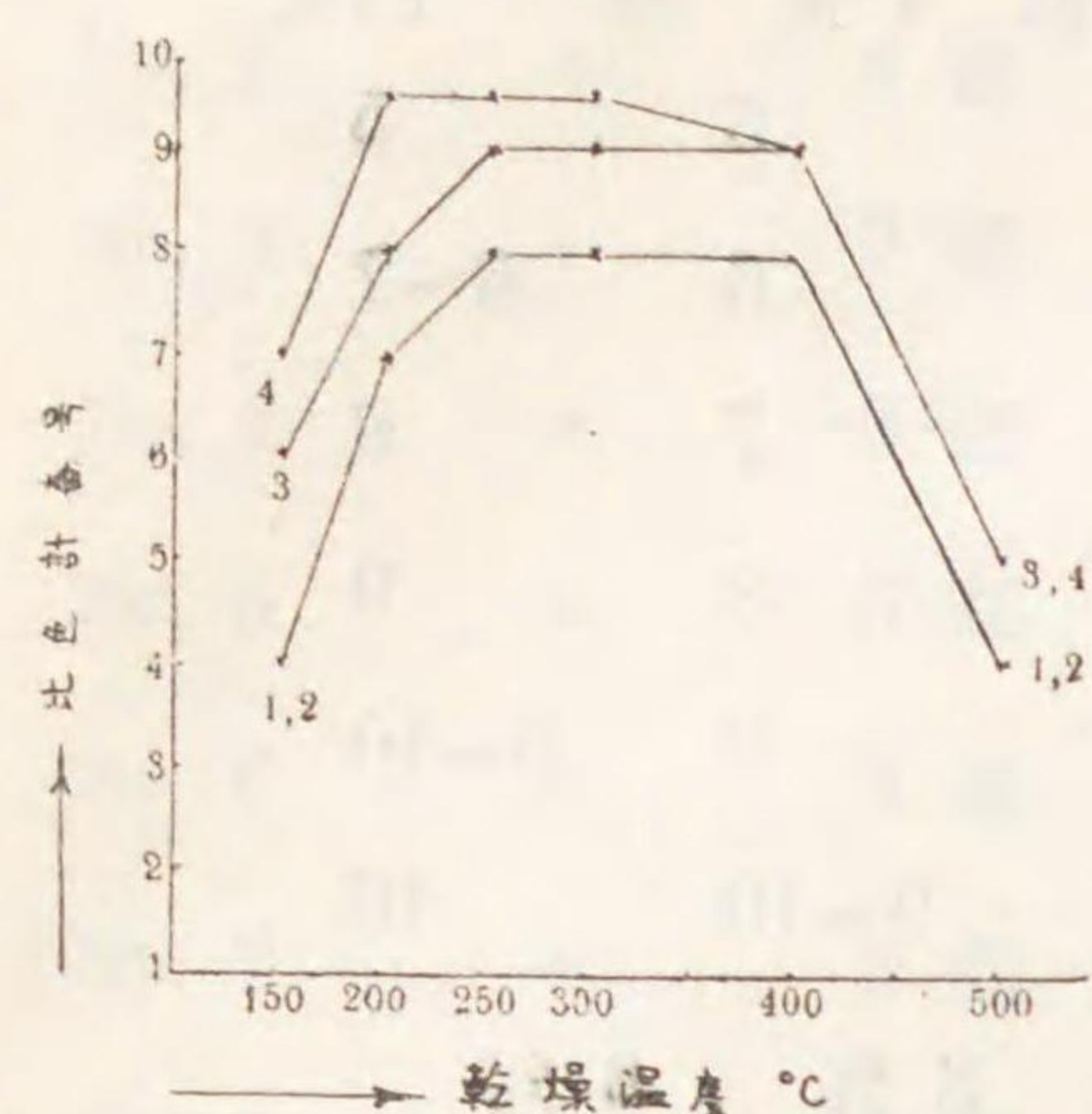
次に綠色頁岩の乾燥温度と吸着性との關係に就て酸性白土と比較するため150, 200, 250, 300, 400, 500°Cに於て1時間乾燥せる試料を10%添加し前記同様比較せる結果第3圖の如し。

第3表 綠色頁岩の乾燥温度と吸着性

| 乾燥温度°C | 色    | 綠色頁岩 |       |      | 4 酸性白土 |
|--------|------|------|-------|------|--------|
|        |      | 1 西部 | 2 中央部 | 3 東部 |        |
| 150    | 淡綠色  | 4    | 4     | 6    | 7      |
| 200    | 淡黄色  | 7    | 7     | 8    | 9~10   |
| 250    | 黄色   | 8    | 8     | 9    | 9~10   |
| 300    | "    | 8    | 8     | 9    | 9~10   |
| 400    | 淡黄赤色 | 8    | 8     | 9    | 9      |
| 500    | 黄赤色  | 4    | 4     | 5    | 5      |



第3圖 綠色頁岩の乾燥温度と吸着性



本結果に依れば綠色頁岩の乾燥温度と吸着性との關係は250~400°C 即ち300°C 附近に於て最大なることを示し、250°C 以下及400°C 以上にては低下せり。此の場合に於ても風化試料は吸着性稍大なり。

小林久平氏及山本研一氏(工化、昭和5. 33. 1265)は酸性白土の加熱度と石油に對する脱色力との關係に就て150°C迄乾燥する時は脱色力増進する傾向あるも、夫れ以上加熱する時は脱色力減退することを認めらる。本實驗に依りても酸性白土は既に200°Cに於て脱色力最大に達するを以て綠色頁岩は此の點著しく異なることを示せり。

10. 熔融點 綠色頁岩の熔融點は平均1180°Cなるは化學成分に於て明かなる如く礬土及酸化鐵の含有量比較的多きためなり。

#### 4 總 括

綠色頁岩の物理的特性として硬度低く可塑性を有せず、風化し易く崩壊性なること、氣孔率大にして吸着性を有する點等を挙げ、且酸性白土との異同を指摘せり。硬度低く可塑性を有せず崩壊性なる點は粉碎上有利に利用し得らるる所にして、相當の吸着性を有する點は石油工業等に利用せらるる重要な性質なり。

## 第2章 綠色頁岩の化學的性質

### 1 化學的一般性質

- 1 反應 綠色頁岩は酸性白土の如き酸反應なく又アルカリ反應を示さず。
- 2 化學的成分 撫順古城子露天堀に於て露出せる綠色頁岩層の東部

(露頭附近風化せるもの) 中央部及西部(何れも風化せざるもの) 3種に就て化學的成分を分析したる結果第1表の如し。

第1表 綠色頁岩の化學的成分

|                                    | 東 部    | 中 央 部  | 西 部    | 平 均    |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                   | 46.53% | 49.81% | 48.89% | 48.41% |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 20.14  | 20.14  | 16.99  | 19.09  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 9.55   | 7.66   | 9.72   | 8.98   |
| CaO                                | 2.04   | 1.57   | 4.26   | 2.62   |
| MgO                                | 2.14   | 2.47   | 2.27   | 2.97   |
| Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O | —      | —      | —      | —      |
| 灼熱減量                               | 17.74  | 15.30  | 16.20  | 16.41  |
| 合 計                                | 98.14  | 96.95  | 98.33  | 97.80  |
| 色                                  | 黃綠色    | 綠 色    | 綠 色    |        |
| FeO トシテ                            | 1.40   | 4.79   | 4.99   |        |

即ち綠色頁岩は採取場所に依り成分の著しき差異なく、其の平均成分は珪酸約50%、礬土約20%、酸化鐵約10%其の他石灰及苦土少量を含み灼熱減量約15%なり。尙含有鐵分の状態と色相との關係を見るため酸化鐵中の第一鐵分を定量せるに、風化を受けざる試料は著しく第一鐵分に富み綠色を呈する所以を明かにせり。

次に參考の爲日本酸性白土類、英國產フーラースアース類、米國產フロリダ・アース類及木節粘土の平均成分(小林久平氏著、酸性白土第3版第87~97頁に依る)を列挙すれば第2表の如し。

第2表 酸性白土類の化學的成分

|                                | フーラース・アース    | フロリダ・アース     | 酸 性 白 土      | 木 節 粘 土 |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|---------|
| SiO <sub>2</sub>               | 54.00~60.00% | 50.59~62.37% | 59.14~66.52% | 51.44%  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15.20~20.80  | 17.28~25.48  | 13.04~18.25  | 32.58   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.20~9.60    | 2.74~4.92    | 2.21~3.45    | 3.87    |



|                                    |            |             |            |        |
|------------------------------------|------------|-------------|------------|--------|
| CaO                                | 2.10~ 7.00 | 1.95~ 5.46  | 0.55~ 2.23 | —      |
| MgO                                | 1.90~ 3.30 | 0.13~ 0.76  | 0.68~ 3.53 | 0.80   |
| Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O | 0.80~ 2.50 | 0.16~ 0.66  | 0.62~ 1.74 | 2.04   |
| 灼熱減量                               | 8.40~11.90 | 11.28~22.23 | 8.70~18.14 | 9.36   |
| 合計                                 |            |             |            | 100.09 |

即ち日本酸性白土類の化學成分は珪酸約60%以上、礬土約15%以下、酸化鐵約3%以下、その他石灰、苦土、アルカリ少量、灼熱減量約15%内外を標準にして、通常の粘土と著しく相違する點は一般に珪酸含有量及灼熱減量多く礬土含有量少なきことなり。然るに綠色頁岩は灼熱減量多きも珪酸含有量稍少なく、礬土稍多くその他酸化鐵、石灰、苦土等の不純物比較的多く酸性白土の成分と著しく異なり。其れ故寧ろフーラー・アース又はフロリダ・アース類と近似成分なることを認め得べし、而して茲に注目すべき點は灼熱減量の著しく多き點にして主成分たる珪酸アルミニウム鹽が含水量多く従つて膠狀質珪酸鹽として存在するものなるべく、吸着性强き原因をなすものなるべし。

次にセメント原料として綠色頁岩を考査する爲、之をセメント製造に使用さるる普通の粘土類と比較するに、珪酸分少なく礬土及酸化鐵多く殊に酸化鐵多く従つて普通のポルトランドセメントは綠色頁岩單味を以て造る能はず、之に珪酸分を補給せざるべからず。

之を要するに綠色頁岩の化學成分は採取場所に依る相違は大差なく、殆んど均一の一定成分なるが故に各種工業原料として利用價值大なり。

3 水溶成分 綠色頁岩を水中に投ずる時は崩壊し其の際上水は永く淡綠乳白色に溷濁するを以て膠狀質其の他一部の成分が極めて少量溶出するものと認め得らる。今一例として綠色頁岩約1kgを木綿袋に入れ浴槽に於て約200lの温水(40℃の水道水)中に30分間浸出して得たる綠色頁岩鑛泉中より試料を取り水溶成分及沈澱物に就て分析せる結果第3表の如し。

第3表 綠色頁岩水溶成分の分析結果

| 清濁<br>反應<br>固形分 | 綠色頁岩鑛泉        |               | 水道水           |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|
|                 | 濁             | 淡綠色           | 透明            |
|                 | 弱アルカリ性        |               | 弱アルカリ性        |
|                 | 0.342g(檢水11中) |               | 0.142g(檢水11中) |
| 珪酸              | 上水<br>0.0092  | 沈澱物<br>0.0823 | 0.0064        |
| 酸化鐵(礬土)         | 0.028         | 0.0508        | 0.0004        |
| 石灰              | 0.042         | 0.00315       | 0.0328        |
| 苦土              | 0.016         | 0.0015        | 0.010         |
| 硫酸              |               | 0.021         | 0.021         |
| 鹽素              |               | 0.120         | 0.120         |
| 硝酸              |               | 0.0013        | 0.0013        |
| 化合炭酸            |               | 0.048         | 0.039         |
| 遊離炭酸            |               | 0.0044        | 0.0044        |
| 有機物             |               | 0.00027       | 0.00013       |
| 永久硬度            |               | 1.92          | 1.04          |
| 一時硬度            |               | 4.48          | 3.64          |

本結果に依れば水溶成分としては鐵分最も多く石灰、苦土等之に次ぐ此等は原鑛中重炭酸鹽として存在するものなるべし。珪酸は案外少量なりしも恐らく膠質状態のものなるべし。而して原鑛中には尙相當量の此等可溶性鹽類を含有するを以て浸出温度を高め長時間浸出せば更に多量の可溶性成分を得らるべし。

4 酸類及アルカリ類に對する作用 綠色頁岩は各種酸類に相當量溶解し其の際多量の炭酸ガスを發生す。ガスの發生量は頁岩1gに付平均155CC(標準状態として)にして重量にて約3%に當る。之綠色頁岩中炭酸鹽類の多量存在することを示す。稀硫酸、稀鹽酸に依る可溶成分は後者の方稍多し。可溶成分をアルカリにて中和せる黄綠色の沈澱を生ず稀硝酸を使用する時は赤褐色の沈澱を生ずるは可溶鐵



分の酸化されたるためなるべし。可溶成分としてはアルミニウム及鉄を主とし其の他少量の石灰、苦土等なり。斯る酸處理に依り綠色頁岩の吸着性は著しく増進されることを認めたり。之が應用に關しては後に報告すべし。

然るに之を濃硫酸にて約200℃に於て2~3時間處理する時は礬土の部分を硫酸礬土とし溶出するも吸着性は寧ろ減少するに到ることを認めたり。之吸着性の有效成分たる膠質珪酸鹽類が本處理に依り一部結晶性に變じたるためなるべし。

次にアルカリ類に依る綠色頁岩の可溶成分は僅少なるとも主に膠質珪酸なり。而して此の膠質珪酸は吸着性成分の重要なる一成分なり。

## 2 加熱に依る變化

綠色頁岩は加熱に依り先づ氣乾水分を失ひ更に溫度を上昇するときは結晶水、其の他を放出す。酸性白土類の吸着性は加熱溫度と密接なる關係あり。之が最適溫度は150~200℃なり。今綠色頁岩に於て吸着性の最適溫度を知ると共に之が結晶水等の放出状態を明かならしむるため、大島義清及福田義民兩氏の考察によれる熱天秤（工化、昭和5.33.733）を使用し各種粘土類と嚴密なる比較を行ひたり。測定に當り試料は200メツシユ以下に粉砕しデシゲーター中に於て充分乾燥せるものを各0.2g取り10℃置き重量を測り重量減の百分率を求めたり。試料申ベントナイトは滿洲奶子山炭礦産の一種にして滿鐵地質調査所の寄贈に係る。凝灰岩風化物は撫順露天掘炭層下盤凝灰岩層の風化せるものを採取す。此等試料の測定結果は次の第4. 5. 6. 表及第12圖に示したり。

第4表 綠色頁岩(原鑛)

| 溫度<br>°C | 重量<br>g | 減量<br>% | 溫度<br>°C | 重量<br>g | 減量<br>% | 溫度<br>°C | 重量<br>g | 減量<br>% |
|----------|---------|---------|----------|---------|---------|----------|---------|---------|
| 50       | 0.1970  | 1.5     | 310      | 0.1870  | 6.5     | 560      | 0.1740  | 13.0    |
| 60       | 0.1945  | 2.75    | 320      | ”       | ”       | 570      | 0.1730  | 13.5    |
| 70       | 0.1930  | 3.5     | 330      | 0.1860  | 7.0     | 580      | 0.1725  | 13.75   |
| 80       | 0.1910  | 4.5     | 340      | ”       | ”       | 590      | 0.1720  | 14.0    |
| 90       | ”       | ”       | 350      | 0.1855  | 7.25    | 600      | 0.1700  | 15.0    |
| 100      | 0.1900  | 5.0     | 360      | ”       | ”       | 610      | 0.1695  | 15.25   |
| 110      | ”       | ”       | 370      | 0.1852  | 7.4     | 620      | 0.1685  | 15.75   |
| 120      | ”       | ”       | 380      | 0.1840  | 8.0     | 630      | 0.1680  | 16.0    |
| 130      | 0.1890  | 5.5     | 390      | 0.1835  | 8.25    | 640      | 0.1670  | 16.5    |
| 140      | ”       | ”       | 400      | 0.1830  | 8.5     | 650      | ”       | ”       |
| 150      | ”       | ”       | 410      | 0.1825  | 8.75    | 660      | 0.1660  | 17.0    |
| 160      | ”       | ”       | 420      | 0.1815  | 9.25    | 670      | 0.1650  | 17.5    |
| 170      | 0.1885  | 5.75    | 430      | 0.1805  | 9.75    | 680      | ”       | ”       |
| 180      | ”       | ”       | 440      | 0.1795  | 10.25   | 690      | 0.1580  | 21.0    |
| 190      | ”       | ”       | 450      | ”       | ”       | 700      | 0.1550  | 22.5    |
| 200      | ”       | ”       | 460      | 0.1790  | 10.5    | 710      | ”       | ”       |
| 210      | ”       | ”       | 470      | ”       | ”       | 720      | ”       | ”       |
| 220      | 0.1880  | 6.0     | 480      | 0.1780  | 11.0    | 730      | 0.1540  | 23.0    |
| 230      | ”       | ”       | 490      | ”       | ”       | 740      | ”       | ”       |
| 240      | ”       | ”       | 500      | 0.1775  | 11.25   | 750      | ”       | ”       |
| 250      | ”       | ”       | 510      | ”       | ”       | 760      | ”       | ”       |
| 260      | 0.1875  | 6.25    | 520      | 0.1770  | 11.5    | 770      | ”       | ”       |
| 270      | ”       | ”       | 530      | 0.1760  | 12.0    | 780      | ”       | ”       |
| 280      | ”       | ”       | 540      | ”       | ”       | 790      | ”       | ”       |
| 290      | ”       | ”       | 550      | 0.1750  | 12.5    | 800      | ”       | ”       |
| 300      | ”       | ”       |          |         |         |          |         |         |



第5表 酸性白土(原鑛)

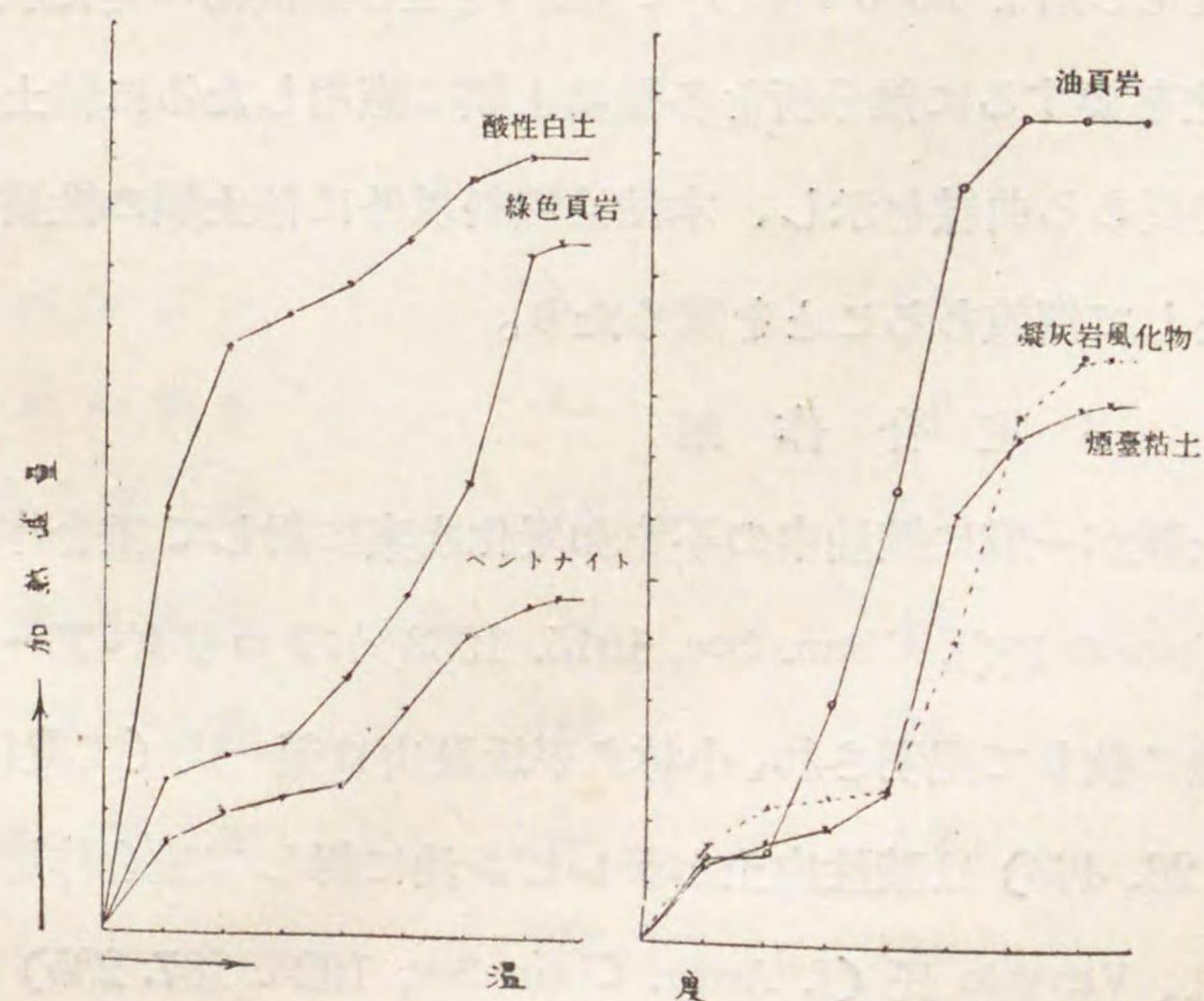
| 温度<br>°C | 重量<br>g | 減量<br>% | 温度<br>°C | 重量<br>g | 減量<br>% | 温度<br>°C | 重量<br>g | 減量<br>% |
|----------|---------|---------|----------|---------|---------|----------|---------|---------|
| 50       | 0.1935  | 3.25    | 310      | 0.1590  | 20.0    | 570      | 0.1515  | 24.25   |
| 60       | 0.1890  | 5.5     | 320      | ”       | ”       | 580      | ”       | ”       |
| 70       | 0.1830  | 8.5     | 330      | ”       | ”       | 590      | 0.1510  | 24.5    |
| 80       | 0.1780  | 11.0    | 340      | 0.1585  | 20.75   | 600      | 0.1500  | 25.0    |
| 90       | 0.1750  | 12.5    | 350      | 0.1580  | 21.0    | 610      | ”       | ”       |
| 100      | 0.1720  | 14.0    | 360      | ”       | ”       | 620      | ”       | ”       |
| 110      | 0.1670  | 16.5    | 370      | ”       | ”       | 630      | 0.1495  | 25.25   |
| 120      | 0.1645  | 17.75   | 380      | 0.1575  | 21.25   | 640      | ”       | ”       |
| 130      | 0.1630  | 18.5    | 390      | 0.1570  | 21.5    | 650      | 0.1490  | 25.5    |
| 140      | 0.1620  | 19.0    | 400      | ”       | ”       | 660      | ”       | ”       |
| 150      | ”       | ”       | 410      | 0.1565  | 21.75   | 670      | 0.1490  | 25.5    |
| 160      | 0.1615  | 19.25   | 420      | ”       | ”       | 680      | ”       | ”       |
| 170      | ”       | ”       | 430      | ”       | ”       | 690      | ”       | ”       |
| 180      | ”       | ”       | 440      | 0.1560  | 22.0    | 700      | 0.1485  | 25.75   |
| 190      | ”       | ”       | 450      | ”       | ”       | 710      | ”       | ”       |
| 200      | 0.1610  | 19.5    | 460      | ”       | ”       | 720      | ”       | ”       |
| 210      | 0.1600  | 20.0    | 470      | ”       | ”       | 730      | ”       | ”       |
| 220      | ”       | ”       | 480      | 0.1540  | 23.0    | 740      | 0.1485  | 25.75   |
| 230      | 0.1600  | 20.0    | 490      | ”       | ”       | 750      | ”       | ”       |
| 240      | ”       | ”       | 500      | ”       | ”       | 760      | ”       | ”       |
| 250      | 0.1595  | 20.25   | 510      | 0.1535  | 23.2    | 770      | ”       | ”       |
| 260      | ”       | ”       | 520      | ”       | ”       | 780      | ”       | ”       |
| 270      | ”       | ”       | 530      | 0.1530  | 23.5    | 790      | ”       | ”       |
| 280      | ”       | ”       | 540      | ”       | ”       | 800      | ”       | ”       |
| 290      | 0.1590  | 20.5    | 550      | ”       | ”       |          |         |         |
| 300      | ”       | ”       | 560      | 0.1525  | 23.75   |          |         |         |

第6表 各種粘土類

| 温度<br>°C | ベントナイト |       | 凝灰岩風化物 |       | 煙台粘土   |       | 油頁岩    |       |
|----------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
|          | 重量g    | 減量%   | 重量g    | 減量%   | 重量g    | 減量%   | 重量g    | 減量%   |
| 50       | 0.1975 | 1.25  | 0.1960 | 2.0   | 0.1975 | 1.25  | 0.1970 | 1.5   |
| 100      | 0.1940 | 3.0   | 0.1935 | 3.25  | 0.1950 | 2.5   | 0.1945 | 2.75  |
| 150      | 0.1925 | 3.7   | 0.1915 | 4.25  | 0.1940 | 3.0   | ”      | ”     |
| 200      | 0.1920 | 4.0   | 0.1910 | 4.5   | 0.1935 | 3.25  | 0.1940 | 3.0   |
| 250      | 0.1915 | 4.25  | ”      | ”     | 0.1930 | 3.5   | 0.1905 | 4.75  |
| 300      | 0.1910 | 4.5   | 0.1905 | 4.75  | 0.1925 | 3.75  | 0.1840 | 8.0   |
| 350      | ”      | ”     | ”      | ”     | 0.1920 | 4.0   | 0.1785 | 10.75 |
| 400      | 0.1900 | 5.0   | 0.1900 | 5.0   | 0.1900 | 5.0   | 0.1700 | 15.0  |
| 450      | 0.1880 | 6.0   | 0.1880 | 6.0   | 0.1835 | 8.25  | 0.1580 | 21.0  |
| 500      | 0.1850 | 7.5   | 0.1800 | 10.0  | 0.1715 | 14.25 | 0.1500 | 25.0  |
| 550      | 0.1825 | 8.75  | 0.1690 | 15.5  | 0.1675 | 16.25 | 0.1470 | 26.5  |
| 600      | 0.1800 | 10.0  | 0.1650 | 17.5  | 0.1665 | 16.75 | 0.1455 | 27.25 |
| 650      | 0.1780 | 11.0  | 0.1630 | 18.5  | 0.1650 | 17.5  | ”      | ”     |
| 700      | ”      | ”     | 0.1615 | 19.25 | 0.1645 | 17.75 | ”      | ”     |
| 750      | 0.1775 | 11.25 | 0.1610 | 19.5  | 0.1640 | 18.0  | ”      | ”     |
| 800      | ”      | ”     | ”      | ”     | ”      | ”     | ”      | ”     |

第1圖 綠色頁岩類の熱分析

第2圖 粘土類の熱分析





本結果に依れば油頁岩を除き加熱減量最も大なるは酸性白土にして綠色頁岩之に次ぎ、凝灰岩風化物、煙臺粘土之に次ぎベントナイトは最少なり。一般的に灼熱減量多きもの程吸着性大なる關係を示す。酸性白土の吸着性は普通150~200°Cの乾燥溫度に於て最も強く、水分は200°C迄に過半脱水せらる。然るに綠色頁岩の吸着性は實驗の結果に徴するに150°C附近にては未だ不充分にして300~350°Cに於て強大となる。此の點ベントナイトに於ても同様にして一部結晶水を除きたる程度を良とし其れ以上の溫度に於ては却て吸着性を低下するものにして、此の點酸性白土と著しく異なる點なり。

次に結晶水の放出は300°C附近より始まり700°Cに於て終り700~800°Cに於ては重量殆んど一定となる點は凡ての試料に於て認められ、結晶水其の他の放出が完了せることを示せり。而して綠色頁岩が650~700°Cに於て著しき減量あるは綠色頁岩に比較的少量に存在する炭酸鹽の分解に依る炭酸ガスの放出に基づくためなり。尙興味ある點は凝灰岩風化物が煙臺粘土と類似の曲線を示し、従つて略類似の組成なることを暗示す。尙又油頁岩は油母の如き多量の有機物を含有するため、揮發物は200°C附近より發生し始まり600°Cに於て完了す。但し無機物の變化状態は明かならず。之を要するに熱分析を各種粘土類に應用したるに粘土の種類に依り夫々特長ある曲線を示し、本法は燃料以外に粘土類の性質、組成等の判定法として價値あることを認めたり。

### 3 重 合 作 用

酸性白土類が一般に鑛油中の不飽和炭化水素に對して重合作用を呈することは Gurwith 氏(J. Chem. Soc, 1915. 1933)がフロリダ・アースに就て行へる實驗に依りて證明され、小林久平氏及山口榮一氏(工業化學雜誌、大正 12. 26. 463)は酸性白土がテレピン油に對して重合作用あることを述べられ、Venable 氏(J. Amer. Chem Soc, 1923. 107. 235)はピネン

等に對するフーラーズ・アースの重合作用に就て研究し、川合誠治氏(工業化學雜誌大正 13. 27. 455)は酸性白土を添加したる石油を數時間150°C内外に於て加熱する時は重質油及硫黄化合物等は吸着せらるのみならず著しく其の不飽和度を減少する現象は不飽和物に對する酸性白土の重合作用に歸することを得べしとの報告あり。今鑛油類に對する綠色頁岩類の重合作用ありやを知るため次の如き實驗を行ひたり。鑛油類に脱水頁岩類を添加せる際の上昇溫度を見るため、100gの頁岩粉を200ccのガラス圓筒に取り頁岩粉の中心に0.1°Cを讀み得る寒暖計を装入し之に鑛油試料50ccを靜かに注入し最高上昇溫度を讀み室溫を減じたるものを上昇溫度とせり。綠色頁岩、活性頁岩(綠色頁岩を酸處理し活性化せるもの)及酸性白土に就て多數の鑛油類に就て上昇溫度を測定したる結果第7表のし。

第7表 鑛油類に對する綠色頁岩の重合作用

|                        | 上昇溫度 °C (平均) |      |      |
|------------------------|--------------|------|------|
|                        | 綠色頁岩         | 活性頁岩 | 酸性白土 |
| 、 テレピン油 沸騰 (140~150°C) |              | ”    | ”    |
| 粗製頁岩揮發油                | 15.8         | 12.2 | 9.4  |
| 精製 ”                   | 10.0         | 10.4 | 10.4 |
| 粗製鞍山ベンゾール              | 19.5         | 17.2 | 16.8 |
| 化學用純ベンゾール              | 4.8          | 4.9  | 5.0  |
| 石油ベンジン                 | 5.3          | 5.0  | 5.8  |
| 石油エーテル                 | 3.1          | 4.0  | 4.1  |
| 頁岩重油                   | 7.0          | 6.7  | 6.3  |
| タラカン重油                 | 4.4          | 4.3  | 4.5  |
| アルコール                  | 12.5         | 12.4 | 20.3 |
| エーテル                   | 8.7          | 7.8  | 18.8 |
| 水                      | 10.3         | 10.8 | 11.2 |



本結果に依れば**テレピン**油の場合は發熱猛烈にして遂に沸騰し綠色頁岩類は酸性白土と同様に著しき重合作用あることを知れり。次に鑛油類に於ては粗製輕質油類最も上昇温度多く特に頁岩類は粗製頁岩揮發油に對して著しく重合作用あることを示せり。尙頁岩重油を**タラカン**重油に比較したるに不飽和分に富める頁岩重油は温度上昇大なり。依て此の場合に於ても頁岩類の方重合作用稍強きことを示せり。

次に参考のため脱水作用に就て**アルコール**、**エーテル**及水に就て測定せる結果は、何れも酸性白土は頁岩類に比し作用大なることを示せり。之を要するに綠色頁岩類は酸性白土に比し吸着、脱水作用劣るも重合作用は大差なきことを示せり。此は綠色頁岩が酸性白土に比し化學成分中礬土及酸化鐵(第1酸化鐵)に富めるためなるべし。斯く綠色頁岩は不飽和分に富める粗製頁岩油に對し重合作用顯著なる特性は頁岩油の精製及安定化に利用上極めて有效なることを示すものなり。

#### 4 總括

撫順產綠色頁岩は反應中性、化學的成分、吸着性に對する最適乾燥温度著しく高きこと、鑛油中の不飽和物に對する重合作用著しく大なること等に於て酸性白土と著しく異なる。

化學的成分が均一にして粉碎極めて容易なる點は**セメント**、煉瓦等の原料として利用し得べく、又鑛油類に對する脱色重合作用強き點は頁岩精製上重要な性質にして本研究の主眼とする點なり。

### 第3章 撫順に於ける綠色頁岩層と油母頁岩層及炭層下盤類との關係

#### 1 緒言

綠色頁岩の物理的並化學的性質に引續き、本章に於ては綠色頁岩層と下

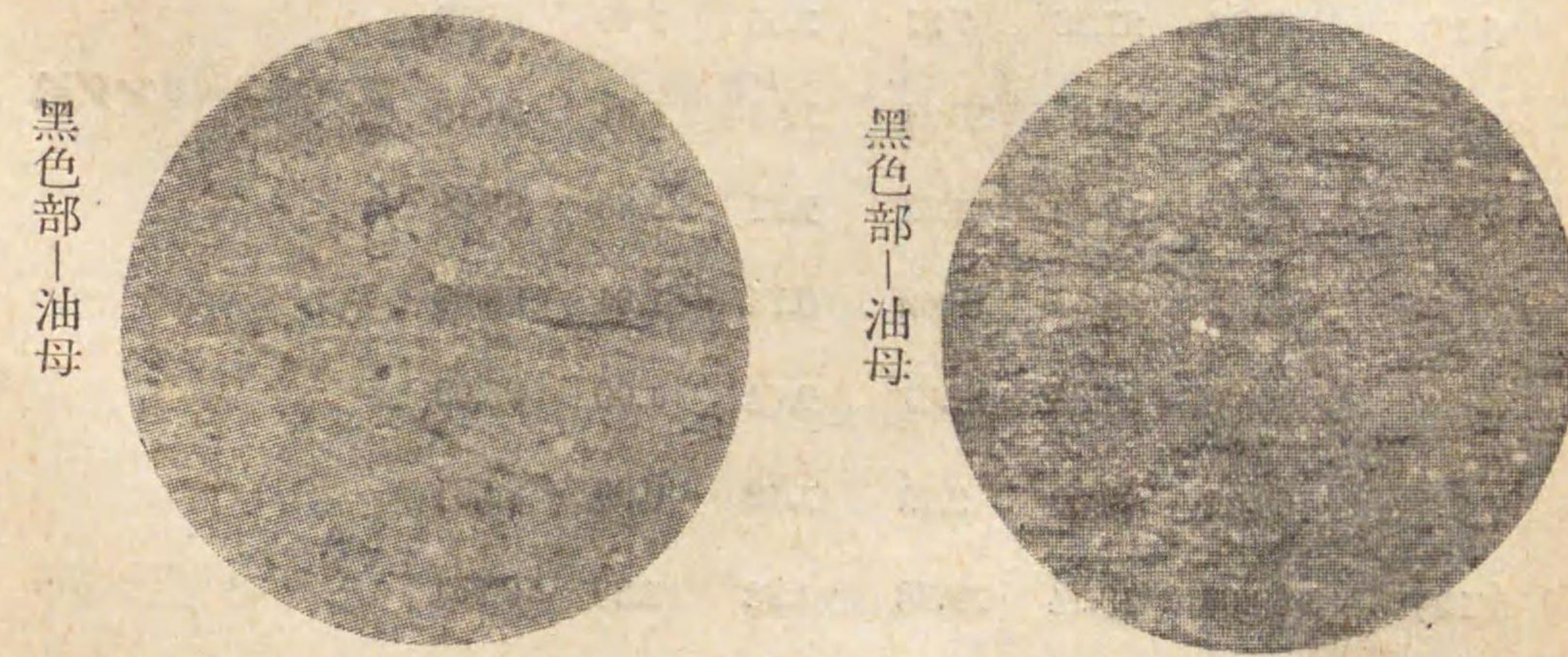
部に存在する油母頁岩層及炭層下盤類との關係に就て化學的調査を行ひたるものなり。撫順炭田に於ては綠色頁岩は油母頁岩と共産するのみならず最近綠色頁岩層中に薄き油母頁岩の薄層を發見し且又下部油母頁岩層と接する地點に於ては判然たる境界を認めず兩者の互層存在することを認めたり。又油母頁岩層の下部に接する炭層の下盤類たる黒褐色頁岩層及凝灰岩層に就ても調査したり。而して綠色頁岩の利用上此等各種頁岩類の化學成分との異同を比較し且此等の關係、成因等に就て考察せり。

#### 2 油母頁岩層

定義に依れば油母頁岩とは硬質の沈積性層狀岩にして、多量の灰分を有し其の内に石油溶劑にては殆んど不溶解なるも乾溜する時は石油を生ずる如き有機物質即ち油母(Kerogen)を含有するものなり。撫順產油母頁岩は多量の粘土質中に比較的少量の油母を含有する貧鑛にして、撫順炭礦研究所岡新六氏の顯微鏡的研究に依れば綠色頁岩は油母を認めざるも油母頁岩は明かに黄褐色の油母の點在なるを認め且該油母は主として水棲植物の變化せるものなりといふ(第1圖参照)

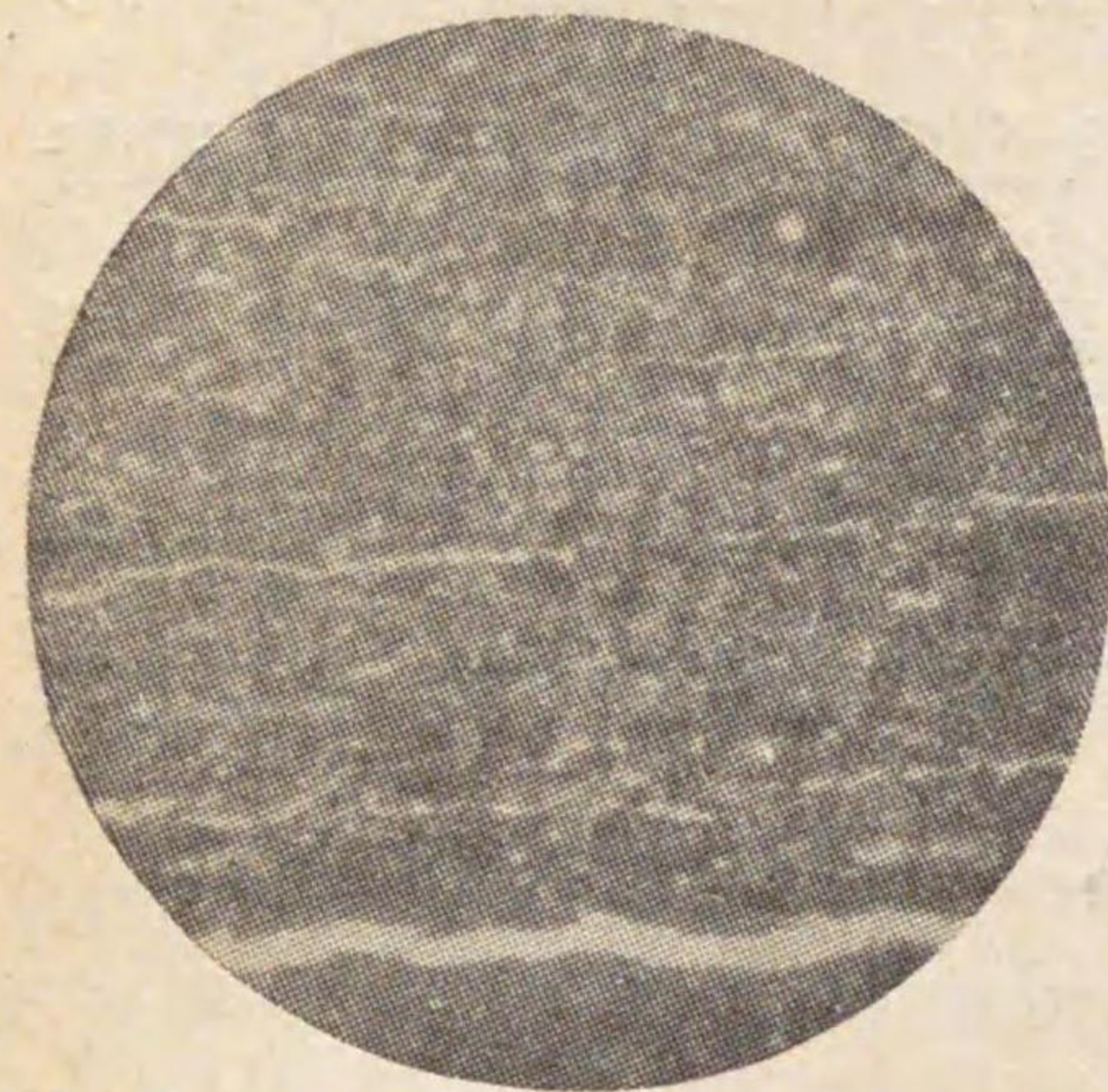
第1圖 頁岩顯微鏡寫眞

- (1) 撫順產油母頁岩(斷面) 含油率5%約60倍  
(2) 撫順產油母頁岩(斷面) 含油率16%約60倍



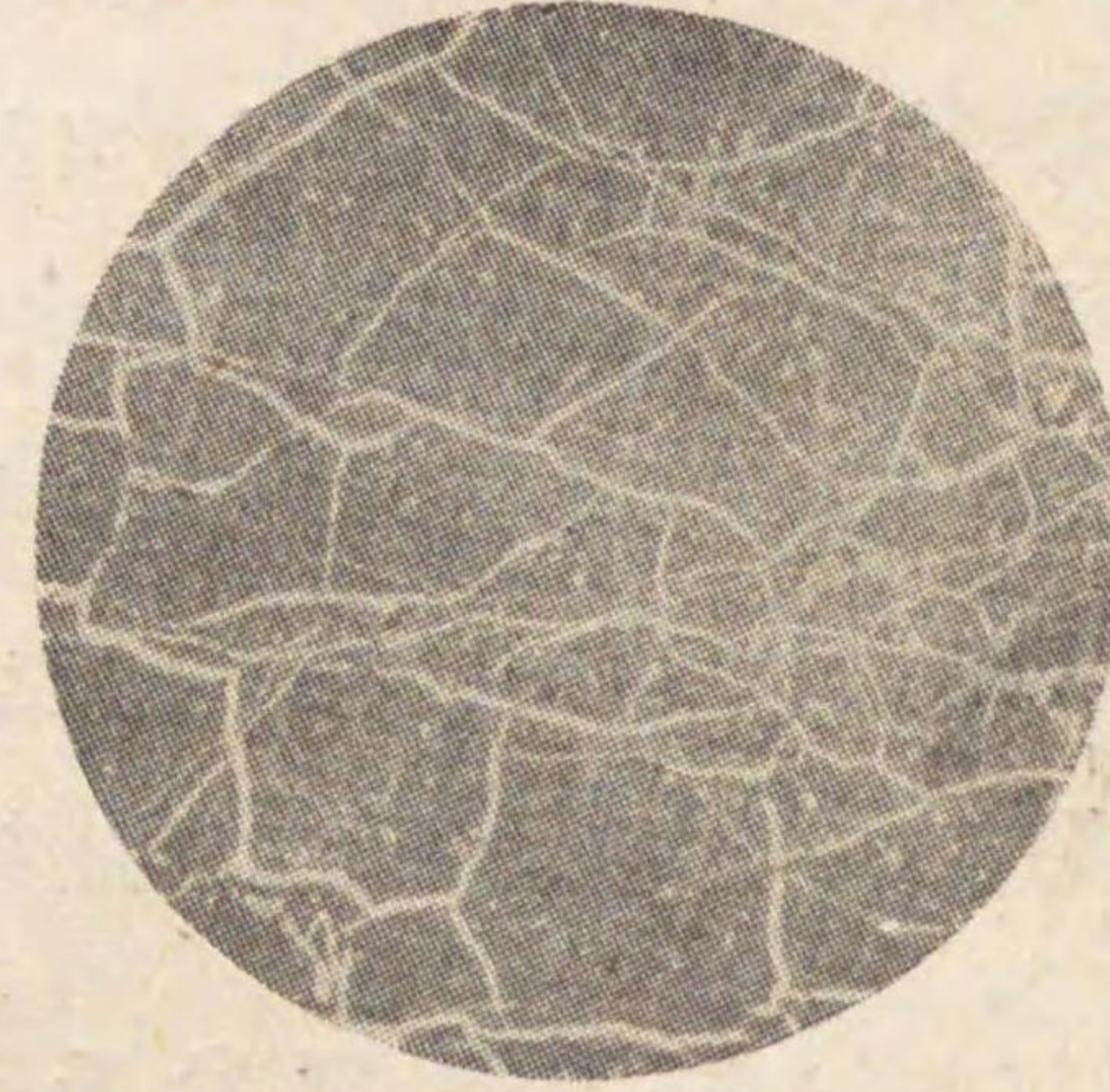


(3) 同上油母頁岩灰(断面)  
(含油率5%)約60倍



白色部  
油母存在せる所

(4) 撫順産綠色頁岩(断面)  
約60倍



白色部  
龜裂箇所

次に撫順産油母頁岩の工業分析(平均)に依れば水分3.04%灰分71.44%、揮発分21.05%、固定炭素4.47%、發熱量1,460calにして、即ち70%内外の多量の灰分を含み製油工場に於ける採油率は平均5%なり。今此の灰分即ち無機物の化學成分に就て從來の多數の報告に基き平均成分を求めたる結果第1表の如し。

第1表 油母頁岩灰分の分析表

| 試料   | SiO <sub>2</sub> % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | CaO% | MgO% | 計%    | 備考              |
|------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|------|------|-------|-----------------|
| (1)  | 62.23              | 23.45                            | 9.70                             | 1.78 | 1.91 | 99.07 | 露天堀11箇平均        |
| (2)  | 56.40              | 27.71                            | 12.18                            | 1.14 | 2.30 | 99.73 | 各採炭所15箇平均       |
| (3)  | 61.18              | 24.65                            | 10.19                            | 1.28 | 0.67 | 97.97 |                 |
| (4)  | 61.59              | 23.36                            | 7.91                             | 1.60 | 1.27 | 95.73 |                 |
| (5)  | 62.47              | 22.08                            | 10.84                            | 1.26 | 1.65 | 98.10 | 露天堀ボーリング試料49箇平均 |
| (6)  | 63.77              | 19.63                            | 11.51                            | 2.11 | 1.36 | 98.38 |                 |
| (7)  | 63.21              | 22.57                            | 10.42                            | 0.74 | 1.34 | 98.28 |                 |
| (8)  | 63.22              | 16.66                            | 11.61                            | 2.54 | 1.90 | 95.93 |                 |
| (9)  | 63.92              | 20.89                            | 9.22                             | 1.19 | 0.99 | 96.21 |                 |
| (10) | 62.08              | 19.14                            | 12.78                            | 1.13 | 1.38 | 96.51 |                 |
| 平均   | 62.01              | 22.01                            | 10.61                            | 1.48 | 1.49 | 97.60 |                 |

- (1)(2)金子吉三郎氏(海軍燃料廠、撫順油母頁岩研究報告、大正11)
- (3)栗原鑑司、上原惠道兩氏(燃料協會誌、大正12.2.340)
- (4)木村忠雄氏(滿鐵中央試驗所報告第8輯大正12)
- (5)水内昇一氏(同上 第10輯大正14)
- (6)(7)(8)大島義清、内田正次郎兩氏(燃料協會誌大正15.5.300)
- (9)(10)永井彰一郎氏(工業化學雜誌昭和5.33.279)

即ち油母頁岩灰の成分は珪酸約60% 礬土約20% 酸化鐵約10%其の他1%内外の石灰、苦土を含有し殆んど一定成分たることを知るべし。C. F. Thiele氏(Petroleum age, 1920.7.45)はスコットランド産油母頁岩の無機成分はフーラス・アースの成分と頗る類似せるを見、油母頁岩の乾溜に際し生成頁岩油に對する含有無機成分の影響に就て報告し、フーラス・アースは重大なる任務をなすものと考へたり。撫順に於ては綠色頁岩がフーラス・アース類似の成分にして且油母頁岩と共産するを以て一層斯くの如き關係ありやは興味ある問題なり。

### 3 綠色頁岩層

綠色頁岩層の灰分の分析に就ては水内氏(前出)が露天堀に於ける深さ10m置きダイヤモンド・ボーリング・コア試料の分析として油母頁岩層に近接せる綠色頁岩層の分析を行ひたる結果を引用すれば第2表の如し。

第2表 露天堀ボーリング、コア試料の分析

| ボーリング番号 | 試料番号    | SiO <sub>2</sub> % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | CaO% | MgO% | 計%    | 收油量% |
|---------|---------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|------|------|-------|------|
| 15      | 綠色頁岩(1) | 51.75              | 20.72                            | 9.59                             | 7.00 | 4.85 | 93.91 | 0.5  |
| 15      | ” (2)   | 51.77              | 25.31                            | 10.12                            | 7.28 | 1.04 | 95.52 | 微量   |
| 15      | ” (3)   | 51.11              | 23.02                            | 10.83                            | 8.21 | 1.56 | 94.73 | ”    |
| 15      | 油母頁岩(4) | 59.48              | 18.66                            | 10.83                            | 5.39 | 1.64 | 96.00 | 7.0  |
| 15      | ” (5)   | 65.53              | 19.93                            | 7.90                             | 1.06 | 1.47 | 95.89 | 8.0  |



|    |   |        |       |       |       |      |      |       |     |
|----|---|--------|-------|-------|-------|------|------|-------|-----|
| 15 | ” | (6)    | 63.19 | 21.77 | 9.34  | 0.99 | 1.13 | 96.42 | 5.5 |
|    |   | 綠色頁岩平均 | 51.54 | 23.01 | 10.14 | 7.49 | 2.48 | 94.66 | 微量  |
|    |   | 油母頁岩平均 | 62.73 | 20.12 | 9.35  | 2.48 | 1.41 | 96.09 | 6.8 |

同氏に依れば油母頁岩灰の成分は著しき差異なきも、之と共産する綠色頁岩は珪酸著しく少なく、礬土及酸化鐵は差異なきも石灰及苦土類著しく多く特殊のものとせり。而して收油量に於て望なき綠色頁岩と油母頁岩との灰の成分より油母頁岩の收油量と其の灰成分間に何等かの關係あるに非らずやと思惟し濃硫酸に依る示性分析を行ひたるに寧ろ綠色頁岩の方可溶性珪酸著しく多き結果を得、油母頁岩中の有機物と無機物との關係は油母頁岩沈積の際の偶然性に左右せられたるものと見るの外なかるべしと述べたり。

第3表 綠色頁岩分析表

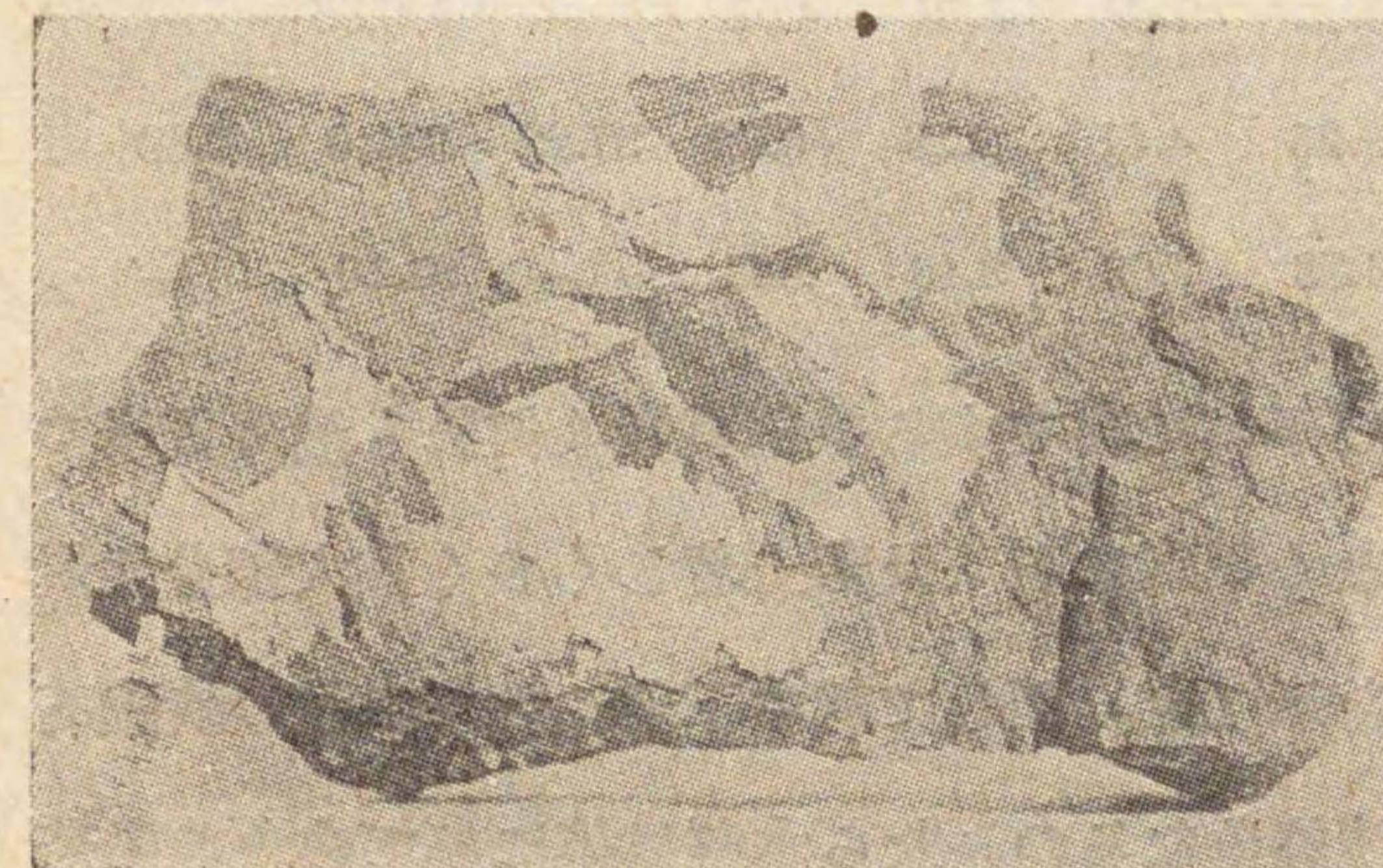
| 試料  | 色相     | SiO <sub>2</sub> % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | CaO%  | MgO% | 計%    | 備考<br>風化セル<br>モノ |
|-----|--------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------|------|-------|------------------|
| (1) | 上部 黄綠色 | 56.56              | 24.49                            | 11.60                            | 2.48  | 2.60 | 97.73 |                  |
| (2) | ” 濃綠色  | 59.77              | 24.07                            | 9.19                             | 1.88  | 2.96 | 97.87 |                  |
| (3) | ” ”    | 58.34              | 20.27                            | 11.58                            | 5.08  | 2.70 | 97.97 |                  |
| (4) | 下部 淡綠色 | 51.53              | 23.59                            | 8.61                             | 9.23  | 2.91 | 95.87 |                  |
| (6) | ” ”    | 51.04              | 20.79                            | 9.52                             | 10.64 | 5.74 | 97.73 |                  |
| (6) | ” ”    | 50.70              | 21.61                            | 8.48                             | 12.34 | 6.13 | 99.26 |                  |
|     | 上部平均   | 58.22              | 22.94                            | 10.79                            | 3.14  | 2.75 | 97.84 |                  |
|     | 下部平均   | 51.09              | 21.99                            | 8.87                             | 10.73 | 4.92 | 97.60 |                  |
|     | 總平均    | 54.65              | 22.46                            | 9.83                             | 6.93  | 3.83 | 97.70 |                  |

次に著者が最近露天堀剝離附近に於て綠色頁岩の上部及下部より採取せる代表的試料に就て分析したる結果第3表の如し。

本結果に依れば下部は上部に比して石灰及苦土に著しく富むも、珪酸著しく少なく且礬土及酸化鐵は稍少なき點は前記水内氏の結果と能く一致し居れり。尙下部の概して石灰及苦土に富む部分は層中に厚さ50cm

内外の石灰石或は油母頁岩の夾層存在する附近若くは下層大油母頁岩層に接する部分なり。下部試料は淡綠色にして比較的堅く割目に沿ひて多數の白色結晶質斑點若くは薄層(第2圖参照)存在するを認め、之に稀鹽酸を滴下するに炭酸ガスを發生し分析の結果主としては炭酸石灰及苦土よりなることを認めたり。依て次に石灰石夾層附近及油母頁岩層に接する附近の2箇所の共産試料を接取し、無機成分及炭酸ガス量を定量せる結果第4表及第5表の如し。但し炭酸ガスの定量法は石炭中の炭酸鹽の定量法(Hingworth, Analysis of Coal and its Byproducts. 1921, 70)に

第2圖 下部綠色頁岩の外観(白色の部分は石灰石夾層)



依り炭酸鹽を分解し次に加熱に依り炭酸ガスを逐出し石炭の元素分析に用ふると同様なる吸着装置に依り定量したるに能く一致の結果を得たり。

第4表 石灰岩及油母頁岩夾層附近の綠色頁岩(下層)分析表

| 試料          | SiO <sub>2</sub> % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | CaO%  | MgO%  | 灼熱減量% | 計%    | CO <sub>2</sub> % |
|-------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|
| (1) 上部綠色頁岩層 | 43.61              | 19.96                            | 7.29                             | 7.81  | 2.46  | 15.38 | 96.51 | 7.93              |
| 同 煅燒物       | 51.53              | 23.59                            | 8.61                             | 9.23  | 2.91  | —     | 95.87 |                   |
| (2) 石灰石夾層   | 6.62               | —                                | 11.38                            | 23.90 | 15.98 | 40.73 | 98.61 | 36.67             |
| 同 煅燒物       | 11.17              | —                                | 19.20                            | 40.32 | 26.96 | —     | 97.65 |                   |
| (3) 油母頁岩夾層  | 44.94              | 16.97                            | 7.26                             | 7.20  | 0.98  | 22.34 | 99.64 | 2.58              |
| 同 煅燒物       | 53.00              | 21.91                            | 9.37                             | 9.29  | 1.27  | —     | 99.84 |                   |
| (4) 下部綠色頁岩層 | 44.70              | 18.21                            | 8.34                             | 9.32  | 5.04  | 12.42 | 98.53 | 6.58              |



同 煨燒物 51.04 20.79 9.52 10.64 5.74 — 97.73

第5表 油母頁岩層の近接附近の綠色頁岩分析  
表

| 試料        | SiO <sub>2</sub><br>% | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | CaO<br>% | MgO<br>% | 灼熱減<br>量 % | 計 %    | CO <sub>2</sub><br>% |
|-----------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------|----------|------------|--------|----------------------|
| (1) 綠色頁岩層 | 43.34                 | 18.47                               | 7.25                                | 10.55    | 5.24     | 14.52      | 99.37  | 8.41                 |
| 同 煨燒物     | 5.070                 | 21.61                               | 8.48                                | 12.34    | 6.13     | —          | 99.26  | —                    |
| (2) 中間層   | 49.50                 | 17.10                               | 8.52                                | 3.78     | 1.48     | 17.28      | 97.66  | 2.14                 |
| 同 煨燒物     | 59.84                 | 20.67                               | 10.30                               | 4.57     | 1.79     | —          | 97.17  | —                    |
| (3) 油母頁岩層 | 47.99                 | 19.89                               | 8.24                                | 3.76     | 4.10     | 16.50      | 100.48 | 1.97                 |
| 同 煨燒物     | 57.46                 | 23.82                               | 9.87                                | 4.50     | 4.91     | —          | 100.56 | —                    |
| (4) 油母頁岩層 | 40.51                 | 9.25                                | 4.41                                | 2.19     | 0.82     | 37.22      | 94.40  | 0.80                 |
| 同 煨燒物     | 64.54                 | 14.73                               | 7.03                                | 3.49     | 1.31     | —          | 91.10  | —                    |

此等の分析結果に依れば下部に存在する綠色頁岩は何れも油母頁岩の灰分に比し、常に珪酸少なく反對に石灰及苦土著しく多く且大部分は炭酸鹽として存在することを示せり。而して就中下部に於て多量の炭酸石灰類の存在に就ては色相淡綠色なるのみならず割目等に於て白色斑點若くは薄層として明かに認め得たるを以て恐らく漂積粘土層に第2次的に沈積せるものなるべし。

即ち綠色頁岩は油母頁岩に比し有機物を殆んど含まず多孔性なると、且地表に近きため地下水の浸潤に依り石灰苦土等の炭酸鹽を折出せるものと考へられ之が一證左として下部に石灰分多く且又石灰石夾層の如きものを存在する事實を擧ぐることを得べし。依て綠色頁岩層中に第2次的に沈積せりと考へらるる炭酸鹽類を引去りたる成分に就て見るに、珪酸、礬土及酸化鐵の諸成分を増加し殆んど油母頁岩の灰分と一致するに到るべし。

斯く考察する時は綠色頁岩と油母頁岩とは母岩を共通とする漂積粘土

の硬化により生成せるものなるべく、綠色頁岩は油母等の有機物を含まざる代りに石灰、苦土の炭酸鹽を含みたるものと見做し得べし。依てシーレ氏の指摘したると同様に撫順油母頁岩の灰分と綠色頁岩とは頗る類似の無機成分を有する事實を認め、且又兩者は撫順に於ては共産するを以て油母頁岩の成因乾溜等に綠色頁岩は一層密接の關係あるものなるべし。従來石炭の乾溜に際し石炭中の灰分の影響に就ては古く Lessing 氏 (Fuel, 1928, 1.6) の報告ある外、最近炭素質の反應に於ける灰分の作用に就ては大島義清及福田義民兩氏 (燃料協會誌昭和10.14. 1061~1071) の報告あり。従つて石炭類に比し極めて多量の灰分を均一に含有する油母頁岩に於ては其の乾溜若くはガス化に際し灰分は著しき影響あるべく、且又生成頁岩油の精製に綠色頁岩を利用して有效なるは偶然に非らざるべし。

尙綠色頁岩及油母頁岩の層厚に就ては従來の調査に依れば油母頁岩は130~150m にして東西殆んど同一なるも、綠色頁岩は西部より東部に行くに従ひ次第に厚く西部400mに於ては最厚部なるに東部に於ては800mの厚層に達すと稱せらる。従つて綠色頁岩の層厚は東西兩部に於ける炭層の傾斜、炭質の差異に地質的にも著しき影響を及ぼしたるものと考へらる。

#### 4 炭層下盤類

既に綠色頁岩層及油母頁岩層の無機成分に就て詳細調査したる結果、兩頁岩は各比較的均一の成分より成る漂積粘土にして且兩者極めて類似せることを認めたり。此等頁岩の埋藏量は各數十億噸にして斯る莫大量の均一頁岩が漂積するためには炭田附近に一定の母岩の存在を必要とすべし。フーラーズ、アース類の母岩は従來の文獻 (Dana, The system of mineralogy, 1914) に依れば概ね玄武岩の如き火山岩の分解生成物なりといふ。今撫順炭田の地質 (撫順炭の性質と用途、大正14.6) に就て之



を見るに夾炭層は露天堀の西部に於て基岩の片麻岩に直ちに接する外は東部塔連に到る迄凝灰岩及玄武岩を夾む。而して玄武岩のみは炭田南に於て露出して堅き高地をなすも凝灰岩は存在せず恐らく風化に依り消失せるものなるべし。此の凝灰岩は夾炭層生成以前に玄武岩の噴出に依り其の岩漿が水中に溶解し更に沈澱せるものにして炭田下層に於てのみ厚さ20m内外の下盤として完全に現在し更に下層の玄武岩と共に莫大に存在す。

現在露天堀に依りて凝灰岩層の一部は露出され居り、其の性状極めて風化し易く雨水に依り多量に採炭面に流下する恐ある外露出せざる部分に於ても地下水の流入する部分（下層玄武岩に到る試掘坑道に於て明かに認めらる）は軟化し屢大地沈の原因をなす等厄介物にして、之が防止若くは利用は露天堀の擴張に伴ひ考慮さるべき重要問題なり。凝灰岩の外観は概ね灰白色なるも一部赤褐色を呈する部分ありて此の部分の風化は稍遅し。又風化崩解し既に漂流堆積せる部分は灰白粘土状にして所謂漂積粘土をなし居れり。尙凝灰岩層と炭層との中間には黒褐色頁岩と稱せらるる下盤ありて厚さ30m内外にして多少の炭質分を含有す。

此等現場より採取せる炭層下盤類の代表的試料に就て分析したる結果第6表の如し。

第6表 炭層下盤類の分析表

| 試料        | SiO <sub>2</sub> % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | CaO% | MgO% | 計%     |
|-----------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|------|------|--------|
| (1)炭層平均灰分 | 52.66              | 31.84                            | 11.01                            | 1.42 | 0.64 | 97.57  |
| (2)黒褐色頁岩  | 63.24              | 34.21                            | 2.00                             | 0.58 | 0.02 | 100.05 |
| (3)同上     | 62.43              | 29.02                            | 6.62                             | 1.01 | 0.88 | 99.96  |
| (4)白色凝灰岩  | 64.24              | 26.97                            | 1.69                             | 4.46 | 0.38 | 97.74  |
| (5)赤褐色凝灰岩 | 53.26              | 16.74                            | 24.78                            | 2.39 | 3.19 | 100.36 |
| (6)凝灰岩風化物 | 54.23              | 27.29                            | 11.99                            | 3.02 | 1.53 | 98.06  |

|           |       |       |       |      |      |       |
|-----------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| (7)凝灰岩風化物 | 55.94 | 19.88 | 12.40 | 4.35 | 4.56 | 97.13 |
| (8)凝灰岩平均  | 58.75 | 21.85 | 13.23 | 3.42 | 1.78 | 99.03 |
| (9)同風化物平均 | 55.68 | 23.58 | 12.19 | 3.45 | 3.04 | 96.34 |
| (10)玄武岩平均 | 49.65 | 16.13 | 11.92 | 9.07 | 6.14 | 92.91 |
| (11)花崗岩平均 | 70.47 | 14.90 | 3.31  | 2.17 | 0.98 | 91.83 |

備考 (1)は撫順炭礦調査資料による。

(2)は凝灰岩試料(4)(5)の平均。

(9)は凝灰岩風化物試料(6)(7)の平均。

(10)及(11)は火山岩の平均成分 (Leih, C. K, and W. J. Mead:

Metamorphic geology) に依る。

本結果に依れば黒褐色頁岩は炭層灰分と類似し居り礬土多く石灰及苦土極めて少き特徴を有す。是は一般に炭田生成當時に於けるフミン酸の無機物に對する作用 (Strache Lant, Kohlen chemie, 10, 1924, 204) に依り粘土中のアルカリ成分の大部がフミン酸鹽として水中に溶解し従つて珪酸、礬土類の増加せし爲なるべし。黒褐色頁岩は其の成分より見て耐火度高く測定の結果SK28~32番の範圍にして、就中炭層直下に位し鐵分最も少なき白色層は SK32番内外にして耐火材料として利用價值大なるべし。次に凝灰岩層は礬土及酸化鐵含有量に著しき差異あるも之が風化物たる漂積粘土は概して均一成分となれることを示し参考として掲げたる花崗岩(酸性岩)の平均成分よりも寧ろ玄武岩(鹽基性岩)のそれに近似せることを示せり。依て之を先に求めたる油母頁岩層及綠色頁岩層の平均成分と比較するに第7表の如く極めて能く類似し居り此等頁岩類の母岩は恐らく凝灰岩即ち玄武岩質の分解生成物なることを推定し得べし。

第7表 頁岩類の平均分析表

| SiO <sub>2</sub> % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | CaO% | MgO% | 計% |
|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|------|------|----|
|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|------|------|----|



|              |       |       |       |      |      |       |
|--------------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| (1) 綠色頁岩層平均  | 54.65 | 22.46 | 9.83  | 6.93 | 3.83 | 97.70 |
| (2) 油母頁岩層平均  | 62.01 | 22.01 | 10.61 | 1.48 | 1.49 | 97.60 |
| (3) 凝灰岩風化物平均 | 55.68 | 23.58 | 12.19 | 3.45 | 3.04 | 96.34 |

依て次に凝灰岩風化物、油母頁岩及綠色頁岩の3試料に就て火山灰に對する可溶分析（永井彰一郎氏、珪酸鹽工業要覽、昭和8 366）を行ひたる結果は第8表の如く何れも可溶性珪酸、礬土類に富めることを示せり。

第8表 頁岩類の可溶分析

|            | 不溶部分% | 可溶部分               |                                  |                                |      |      |
|------------|-------|--------------------|----------------------------------|--------------------------------|------|------|
|            |       | SiO <sub>2</sub> % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO% | MgO% |
| (1) 凝灰岩風化物 | 41.24 | 30.76              | 16.02                            | 3.66                           | 2.92 | 0.12 |
| (2) 油母頁岩   | 40.49 | 22.60              | 12.42                            | 3.30                           | 0.72 | 0.18 |
| (3) 綠色頁岩   | 55.52 | 25.25              | 9.55                             | 4.15                           | 4.81 | 0.72 |

尙油母頁岩は吸着性弱きも硫酸等に依りて含有有機物を破壊する時は強き吸着性を發揮し頁岩油の脱色精製に使用し得ることは島津春雄氏の研究（特許第108793號）に明かなり。此の事實は油母頁岩は潜在吸着性を有するものと考へられ適當の方法に依り有機物を除去する時は固有の吸着性を發揮するものと考へ得べし。

尙加藤多喜雄氏が撫順産油母頁岩及近接地層中の稀有金屬含有量を調査したる結果（滿洲産業建設學徒研究團報告第4編、昭和8）は第9表の如く此等は母岩の共通なることを示すものとして興味あり。

第9表 撫順炭田に於ける各地層の稀有金屬含有量

| 採取試料         | 有量     |           |            |          |          |
|--------------|--------|-----------|------------|----------|----------|
|              | トリウム % | チタン %     | ニオブ及タンタル % | モリブデン %  | タングステン % |
| (1) 綠色頁岩     | 1      | 1.0       | —          | 0.002    | —        |
| (2) 油母頁岩(上層) | 48     | 0.01~0.02 | —          | 0.001    | —        |
| (3) 〃 (下層)   |        | 0.2       | 0.01~0.5   | 0.02~0.3 | 0.001    |

|          |   |         |       |      |       |
|----------|---|---------|-------|------|-------|
| (4) 石炭夾層 | 3 | 1.0~1.5 | —     | —    | —     |
| (5) 凝灰岩  | 1 | 2.0     | 0.001 | 0.01 | 0.002 |

以上の調査に依り考察するに油母頁岩及綠色頁岩の母岩は玄武岩系統のものにして、之が風化に依る吸着性を有する漂積粘土が湖水中の炭層上に特殊水棲植物を吸着堆積して厚き油母頁岩層を形成し、其の後状況の變化に依り該植物存在せざるに到り單に吸着性粘土を漂積して厚き綠色頁岩層を形成次で鑛水の浸入を受けて石灰質頁岩に變成せるものなるべし。而して兩者の互層ある附近は一時的に状況に交代の生じたるためなるべし。

5 總括

撫順炭田に於ける綠色頁岩層と油母頁岩層との關係に就て化學的に調査したる結果、兩者の平均無機成分はシーレ氏の指摘したる如く著しく類似し居ることを認め、撫順に於ては互層として存在する點に於て母岩は共通なるべきことを推定せり。

次に之が母岩として炭層下盤に多量に現存する玄武岩質凝灰岩に就て調査したる結果、其の風化状態及風化物の平均成分の頁岩類と類似せることを認め、炭層上盤を形成する頁岩類の母岩は主として撫順炭田附近一帯に存在する玄武岩の分解生成物と考へたり。

而して之に依りて撫順に於ける油母頁岩層及綠色頁岩層の成因には吸着性を有する漂積粘土及特殊水棲植物の有無が密接の關係あるべきものなるべし。

本調査に依り綠色頁岩層中珪酸分比較的多く石灰分少なき上部は油母頁岩の乾溜に依り得たる頁岩油類の脱色精製用に供し得べく、又石灰分に富める下部は石灰質頁岩なるを以てセメント人造石等の製造原料として適當とすべし。



## 第4章 頁岩油精製劑として綠色頁

### 岩の加工に就て

#### 1 緒 言

従來滿洲に於て酸性白土の産出なく、最近滿鐵地質調査所坂本俊雄氏の報告に依れば北滿奶子山炭坑にてベントナイトより變成せる天然酸性白土存在すること發見せられたるも極めて薄層にして實用に供し得ざる状態なり。著者は夙に酸性白土代用品を得る目的を以て綠色頁岩を活性化したるに撫順産頁岩油製品を始めとし其の他石油及大豆油製品類の極めて安價なる脱色精製劑として實用に供し得たり。粘土類を原料とする活性化に就ては歐洲特に獨逸に於て古くより行はれ、近時本邦に於ても酸性白土類の活性化に就ては數種の特許ありて既に一昨年頃より活性白土製品の市販を見るに到り、最近活性白土に關する研究としては小林久平及山本研一兩氏の報告が發表されたり。活性白土製造法に關する本邦特許としては主要なるものを見るに鹽酸又は硫酸を使用する山本研一氏の特許第97688號及第110919號アルカリ及酸類を併用する理化學研究所の特許第10153號食鹽又は硝酸ソーダを混和し加熱蒸氣吹込に依る發生鑛酸を利用する大島恭平氏の特許第110302號等ありて何れも酸性白土類を原料とするものなり。

鑛酸類を使用し且活性化の際の廢酸より副産物を回収することを特徴とする綠色頁岩より活性頁岩製造法に關しては南滿洲鐵道株式會社の特許第110900號あり。著者は數年來主として硫酸法に依る綠色頁岩の活性化に關する研究並製造試験を行ひたる結果に就き茲に大略報告せんとす。

#### 2 原料の粉碎及乾燥

原料の綠色頁岩は古城子露天掘削の際に於ける多量の廢物として極めて安價に得らるるものにして、之が原料の選擇に當りては土砂其の他の混入の恐れなき部分にして且珪酸多く石灰及苦土少なき上部を可とすべく、下部は石灰分に富めるを以てセメント原料等として有利に利用し得らるるものなり。参考のため綠色頁岩の上部及下部の平均分析を示せば次の如し。

#### 綠色頁岩の化學成分

|      | 珪酸     | 礬土     | 酸化鐵   | 石灰    | 苦土    | 灼熱減量   | 計      |
|------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 上部平均 | 48.41% | 19.09% | 8.98% | 2.62% | 2.29% | 16.41% | 97.80% |
| 下部平均 | 43.88  | 18.88  | 7.62  | 9.23  | 4.25  | 14.11  | 97.43  |

綠色頁岩は採掘當初に於ては約10%の水分を含むに過ぎざるを以て乾燥することなく直ちに粗碎することを得べし。先づ綠色頁岩原鑛の乾燥及活性化を容易ならしむるため適當なる粗碎機に附し5~10メッシュ以下の粗粉となす。次に之を回轉乾燥爐に装入し300°C附近即ち綠色頁岩として吸着性の最大なる溫度に充分乾燥し次の活性化操作を容易ならしむ。尙粗碎に就ては綠色頁岩の特性たる崩解性を利用し採掘後露天に數箇月間放置風化せしむる時は自然に粉狀に崩壊するを以て粗碎の必要なし。

綠色頁岩は試験粉碎機としては東京奈良製作所の製作に係る特小型2馬力のものを使用せり。本機は回轉衝擊式にして回轉粉碎盤上に於ける衝擊柱及固定粉碎盤相互の作用に依り粉碎の目的を達するものなり。附屬品として篩、粉碎輪及空氣分離裝置(風車、空氣分離器、微粉收集器)を有す。粉碎程度に依りて篩を用ひて粉末を篩別することを得べく、又は空氣分離裝置を用ひて微粉のみを採取することを得べく、一基兩様に供し得らるる裝置なり。即ち粗粉の分離は風車風力の調整により任意の粉末を採取し得べし。所要動力は2馬力なるも同電動機なきため3馬力



(1200rev/min) のものを使用し粉碎機の高轉數は滑車の取換に依り任意に変更したり。氣乾綠色頁岩に就て各種粉碎試験を行ひたる結果第1表の如し。

第1表 綠色頁岩の粉碎試験

|        | A篩使用の場合                         | B空氣分離装置併用の場合                |         |
|--------|---------------------------------|-----------------------------|---------|
| 製品の粉末度 | 30メッシュ以下                        | 200メッシュ以下                   |         |
| 粉碎機回轉數 | 4500rev/min                     | 5500rev/min                 |         |
| 推定生産量  | 50kg/hr                         | 25kg/hr                     |         |
| 粉末純度標準 |                                 | 95%                         |         |
| 粉碎結果   |                                 | (1)風車全開                     | (2)風車半開 |
| 平均生産量  | 54kg/hr                         | 15kg/hr                     | 11kg/hr |
| 粉末度    | 30~60メッシュ56.0%<br>60メッシュ以下44.0% | 200メッシュ以上1.05%<br>” 以下98.5% |         |

本結果に依ればAの場合は毎時54kgにして略推定生産量の能力を示し粉狀品(30~60メッシュ)毎時約30kgを得たり。然るにBの場合は風車全開に於ても推定生産量に達せず即ち能力約4割劣るも粉末純度は標準の95%に達せることを示せり。而して風車半開の場合は更に一層生産能力を低下せるも粉末純度は一層良好なり。要するに本機は硬度低く崩壊性に富む綠色頁岩の粉碎用に適當なるも、微粉の製造に必要な附屬空氣分離装置は推定生産量の能力なきことを認めたり。

次に綠色頁岩の乾燥は工業的には回轉乾燥爐に依り連続的に作業する式を有利とすべきは勿論なるも、本試験に使用したる乾燥爐としては極めて簡單なる鐵板製箱(2m×1m×10cm)をガス爐上に設置せるもの2基を使用し8時間作業にて約100kgの乾燥能力を有す。1回各約30kgを装入し攪拌しつつ300°C附近に於て3~4時間乾燥せり。此の乾燥に依て綠色頁岩は氣乾水分の外化合水の一部除去せらるるを以て次の活性化に

當り使用酸の濃度を薄むる事なく、又微量に含有する有機物等も亦除去せらるる故に活性化作業容易にして活性頁岩の品質は良好なるものを得たり。

### 3 活性化

従來粘土類の活性化方法としては水蒸氣、亞硫酸ガス、鹽素ガス、稀薄酸類等を以て常溫若くは加熱状態にて處理するにあるも、最も有効にして且經濟的方法は鑛酸就中鹽酸又は硫酸を使用する方法なり。而して概して鹽酸を使用する方有効にして現在市販品にして活性白土と稱せらるるものは酸性白土を約10%鹽酸を以て活性化せるものなり。現在滿洲に於ては鹽酸は安價に入手し難きを以て、綠色頁岩の活性化は主として硫酸を使用し之が製品を活性頁岩と稱することとせり。活性化の理論は要するに原料中の不純物と考へらるる礬土、酸化鐵、石灰苦土の一部を除去し含水珪酸、含水珪酸アルミニウムの有效成分の量を増加せしむるにあり。従來一般に活性化の効果に就ては同一粘土層中風化せざる部分は風化せる部分に比し適當なること認めらるる所にして、是は風化せざる試料は除去さるる不純物多く従つて活性化に當り新活性面をより多く増加するためなるべく、綠色頁岩に於ても此の關係を認めたり。

今酸類にて原料中の不純物を適當に除去するには一般に酸の濃度、處理時間及處理溫度を適當に選定し最も經濟的條件を求めざるべからず。次に綠色頁岩に就て硫酸を使用したる際、此等の活岩化の條件に就て實驗したる結果次の如し。

- 1 硫酸の濃度 試料は風化せざる上部綠色頁岩を200メッシュ以下に粉碎し之を300°Cに乾燥せるもの100gを用ひ處理溫度を100°C處理時間を2時間として硫酸の濃度を10~60%として各100°C加へ處理し次に之を殆んど中性となる迄水洗し100ccに充分乾燥することに依りて得たる活性頁岩の脱色力を比較せり。簡單なる試験法として第1



章に用ひたる比色計に依り頁岩揮發油に夫々10%の活性頁岩を添加せる際の試験結果は第2表の如し。

第2表 活性化と酸の濃度

| 試料      | 硫酸の濃度 | 比色計番號 |       |
|---------|-------|-------|-------|
|         |       | %硫酸   | 15%硫酸 |
| (1)原料頁岩 | —     | 7     |       |
| (2)活性頁岩 | 10%   | 8~9   |       |
| (3) ”   | 15    | 9     |       |
| (4) ”   | 20    | 9~10  |       |
| (5) ”   | 30    | 10    |       |
| (6) ”   | 40    | 9~10  |       |
| (7) ”   | 50    | 9     |       |
| (8) ”   | 60    | 8~9   |       |

即ち活性頁岩は何れも原料頁岩に比し15~30%脱色力を増加せること竝硫酸の濃度は30%前後を最良とし其れ以上に於ては低下する結果を示せり。

2 處理時間 同上綠色頁岩試料に就て處理溫度を100°C硫酸の濃度を夫々10及15%とし處理時間を變更せる際得たる活性頁岩に就て同様脱色力を比較せる結果第3表の如し。

第3表 活性化と處理時間

| 試料      | 處理時間(時) | 比色計番號 |       |
|---------|---------|-------|-------|
|         |         | %硫酸   | 15%硫酸 |
| (1)試料活性 | 2       | 8~9   | 9     |
| (2) ”   | 4       | 8~9   | 9     |
| (3) ”   | 6       | 9     | 9~10  |
| (4) ”   | 8       | 9~10  | 10    |
| (5) ”   | 10      | 9     | 9~10  |

即ち硫酸の濃度を10%15%なる際何れも8時間處理せる場合脱色力最

大にして其れ以上にては却つて低下することを示せり。依て餘り長時間加熱する時は頁岩の性質に變化を與へ有效成分を減少するためなるべし

3 處理溫度 同上綠色頁岩試料に就て硫酸の濃度を15%處理時間を3時間とし處理溫度を變更せる際、得たる活性頁岩に就て同様脱色力を比較せる結果第4表の如し。

第4表 活性化と處理溫度

| 試料      | 處理溫度°C | 比色計番號 |
|---------|--------|-------|
| (1)活性頁岩 | 20     | 8     |
| (2) ”   | 40     | 8     |
| (3) ”   | 60     | 8~9   |
| (4) ”   | 80     | 9     |
| (5) ”   | 100    | 9     |

即ち活性化の際の處理溫度は高き程良好にして80~100°Cを適當とすへし。

以上の結果に基づき工業的に活性化を行はんには可及的硫酸の濃度を低くし、處理溫度を高く處理時間を適當に長く保つこと肝要なるべし。

次に活性頁岩の半工業的製造を行ひたる一例に就て述べんに活性化槽として内部鉛張せる容量2tの鑛油洗滌槽を使用し乾燥綠色頁岩粉1tを装入し之に濃度10%硫酸1kl加へ壓搾空氣を吹込攪拌しつつ蛇管に水蒸氣を通じ約100°C附近に8時間加熱し1夜放置す。次に水を加へて數回水洗し殆んど中性となし水を切り蒸氣乾燥爐にて充分乾燥せり。之を篩別に依り30~60メッシュの粒狀製品を得。60メッシュ以下は粉粹機に附し空氣分離装置に依り200メッシュ以下の製品となせり。製品の收率は原鑛に對し80%内外なり。一般に吸着劑の粉末度は製品の品質に影響大なるを以て篩別、粉粹に際し粉末度を一定にすることは極めて重要なり。参考として活性化製品に非らざるも風化せる綠色頁岩及酸性白土に就て



粉末度と脱色力との関係を比較実験したる結果を示せば第5表の如し。

第5表 粉末度と脱色力との関係

| 試料          | 比 色 計 番 號 |       |      |       |       |
|-------------|-----------|-------|------|-------|-------|
|             | (1)       | (2)   | (3)  | (4)   | (5)   |
| 試料          | 綠色頁岩      | 同     | 同    | 酸性白土  | 同     |
| 粉末度メッシュ     | 100以下     | 15~35 | 5~10 | 100以下 | 15~35 |
| 添加量         | 2%        | 5     | 3    | 2     | 5     |
|             | 6,,       | 7     | 4    | 3     | 8     |
|             | 15,,      | 8~9   | 5    | 4     | 9~10  |
|             | 20,,      | 9~10  | 7    | 6     | 10    |
| 同一色相=達スル所要量 | 2%        | 10%   | 15%  | 2%    | 8%    |

即ち綠色頁岩及酸性白土共粉末製品は粒狀製品に比し脱色力著しく大にして、粉狀品は粒狀品の4~5倍の效力を有することを知るべし。

活性頁岩製品の試験法としては通常水分、酸度、吸油價(供試量100gに對する油のcc數)脱色效力、粉末度を見るものとす。製品の色相は淡黄色にして吸着脱色力強く鑛油類脱色の際の沈降速度は原鑛に比し著しく良好となれり。製品の化學成分の一例を擧ぐれば第6表の如し。

第6表 活性頁岩の化學成分

| 使用酸の種類 | 硅 %   | 酸 礬 % | 土 酸 鐵 % | 石灰 % | 苦土 % | 無 水 硫酸 % | 灼 熱 減量 % |
|--------|-------|-------|---------|------|------|----------|----------|
| (1) 硫酸 | 47.80 | 20.60 | 6.66    | 5.64 | 1.17 | 7.82     | 9.03     |
| (2) 鹽酸 | 62.70 | 16.50 | 10.92   | 0.67 | —    | —        | 6.70     |

本表に依れば活性頁岩は原鑛に比し礬土、酸化鐵等を減少し反對に有效珪酸を増加すること明かにして就中高度活性化には鹽酸法の有效なることを知るべし。

活性頁岩に依り頁岩油製品たる揮發油、燈油、潤滑油、パラフィン類並石油及大豆油製品等の仕上脱色用に供したるに酸性白土代用品として

充分使用に供し得たり。尚頁岩油に對する特殊の應用方面としては重合作用強き特性を利用し、不飽和分に富める頁岩油の安定化法として綠色頁岩又は活性頁岩の添加に依り適當溫度に於て熱處理することの有効なることを認めたるが、此等の應用方面に關しては第3編に於て述べんとす。

#### 4 活性化の際に於ける廢酸の利用

綠色頁岩を酸類にて活性化する際可溶成分たる礬土及酸化鐵等は硫酸使用の場合は硫酸礬土及硫酸鐵として、又鹽酸使用の場合は其等の鹽化礬として廢酸中に存在するを以て大量活性化の際は回収するを有利とすべし。今活性化せる際の廢硫酸を煮詰めたるものに就て分析せる結果次の如し。

硫酸可溶物の分析結果

| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | CaSO <sub>4</sub> | MgSO <sub>4</sub> | SO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | 計      |
|---|---|-------------------|-------------------|-----------------|------------------|--------|
| %   | %   | %                 | %                 | %               | %                | %      |
| 16.18   | 8.71  | 1.04              | 3.67              | 46.65           | 23.75            | 100.00 |

即ち硫酸可溶物は多量の遊離硫酸の外硫酸礬土多く硫酸鐵之に次ぎ大體に於て鐵明礬(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>FeSO<sub>4</sub>·24H<sub>2</sub>O)として存在せり。従つて廢酸中にアルカリ類を加へて各種明礬類を製造し得べく、例へば苛性カリを加ふる時はカリ明礬(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>KSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)をアンモニアを加ふる時はアンモニア明礬(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>·24H<sub>2</sub>O)を得るが如し。而して此の際の母液は多量の硫酸を含むを以て新しき硫酸に添加して再び活性化に使用することを得べし。次に參考として廢酸に計算量の苛性カリを加へて煮詰めカリ明礬の結晶を生ぜしめ、之を母液より分離して更に再結晶せしめたる際の明礬の分析結果は次の如く純度極めて高きことを示せり。

廢酸より得たる精製明礬の分析表

|                                |        |                |
|--------------------------------|--------|----------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11.03% | } 98.83% 明礬の純度 |
| K <sub>2</sub> O               | 10.17% |                |
| SO <sub>3</sub>                | 34.57% |                |
| H <sub>2</sub> O               | 44.06% |                |



|                                |         |               |
|--------------------------------|---------|---------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 0.0028% | } 0.186%(不純物) |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.12 %  |               |
| CaO                            | 0.02 %  |               |
| MgO                            | 微量      |               |

將來撫順に於て鹽酸を安く得らるるに到らば活性頁岩の製造は鹽酸處理に依るを有利とすべく、此際には廢酸より副産物として多量の鹽化アルミニウム及鹽化鐵を得べく、此等の金屬鹽化物は頁岩油の精製に利用し得らるる見込あり。

#### 5 總 括

石油、頁岩油、大豆油類の脱色精製用に供する目的を以て吸着並脱色力を有する撫順産綠色頁岩の一加工法として稀硫酸に依る活性化を行ひたる結果、極めて安價なる酸性白土代用品として實用に供し得たり。活性化の條件としては硫酸の濃度10~30%處理溫度80~100°C處理時間6~8時間を適當とすることを認め、尙一定品質の活性頁岩を得るには此の外適當なる粉碎及乾燥を必要とすることを認めたり。次に活性化の際の廢酸の利用法に就ては各種礬土化合物の製造並硫酸の回收の可能なることを述べたり。

近時石油の精製法は各種製品共藥品洗滌に依る化學的精製法に加ふるに吸着劑等の使用に依る物理的精製法次第に重要視せられつつあるを以て撫順製油工業に於ても今後頁岩油より分解揮發油、燈油、ディーゼル油、潤滑油等の各種石油製品製造に着手されんとする際、活性頁岩は酸性白土と同様此等製品の精製劑として多方面に利用し得らるべし。

#### 總 括

第2編を總括するに撫順油母頁岩層の上層に莫大に存在する綠色頁岩層の物理的及化學的性質を研究せる結果相當の吸着性を有することを發見し、其の附活に依り活性頁岩を製造せり。活性頁岩は酸性白土代用品として頁岩油其の他の精製劑に充分利用し得るものなり。

## 第3編 綠色頁岩に依る頁岩の精製に關する研究



### 第3編 綠色頁岩に依る頁岩油の精製に關する研究

#### 要 旨

本編は第1~2編の應用にして綠色頁岩又は活性頁岩に依り頁岩重質油並頁岩揮發油類の特殊精製に關する研究を收録せるものなり。

第1~2章に於ては頁岩重質油、第3~4章に於ては分解頁岩揮發油の各種精製法に關し述べたるものなり。

### 第1章 撫順産綠色頁岩に依る撫順産頁岩油の各種精製法

#### 1 緒 言

本章は綠色頁岩に依る頁岩油の品質改善法に就て行ひたる豫備實驗にして加壓加熱法、高温濾過法及工業的實施容易なる方法として綠色頁岩添加再蒸溜法を擧げ、且綠色頁岩の熱分解作用に就ても附記せり。

#### 2 綠色頁岩添加加壓加熱法

頁岩油を安定化するため頁岩粗油試料 500g を内容 1.5l の耐壓釜に装入し之に約300°C乾燥せる綠色頁岩粉 (150メツシュ以下) を少量加へ一定温度に數時間保ちつつ加壓加熱せり。壓力は特別に加ふることなく加熱の際の上昇壓力に依れり。此の際供試油は充分脱水し且綠色頁岩は充分乾燥して使用すること肝要にして、綠色頁岩は一般吸着性物質と同様水分に依り效力を減少する點は注意すべき點なり。加壓加熱處理後は濾過に依り殘渣を除去し處理油に就て分析せり。第1表は最適條件として綠色頁岩10%添加し温度 300°Cに於て5時間耐壓釜中に於て加熱せる際の結果の一例にして、壓力は5~10kg/cm<sup>2</sup> の範圍なりき。又第1圖は加壓加熱の時間壓力曲線を示せるものなり。

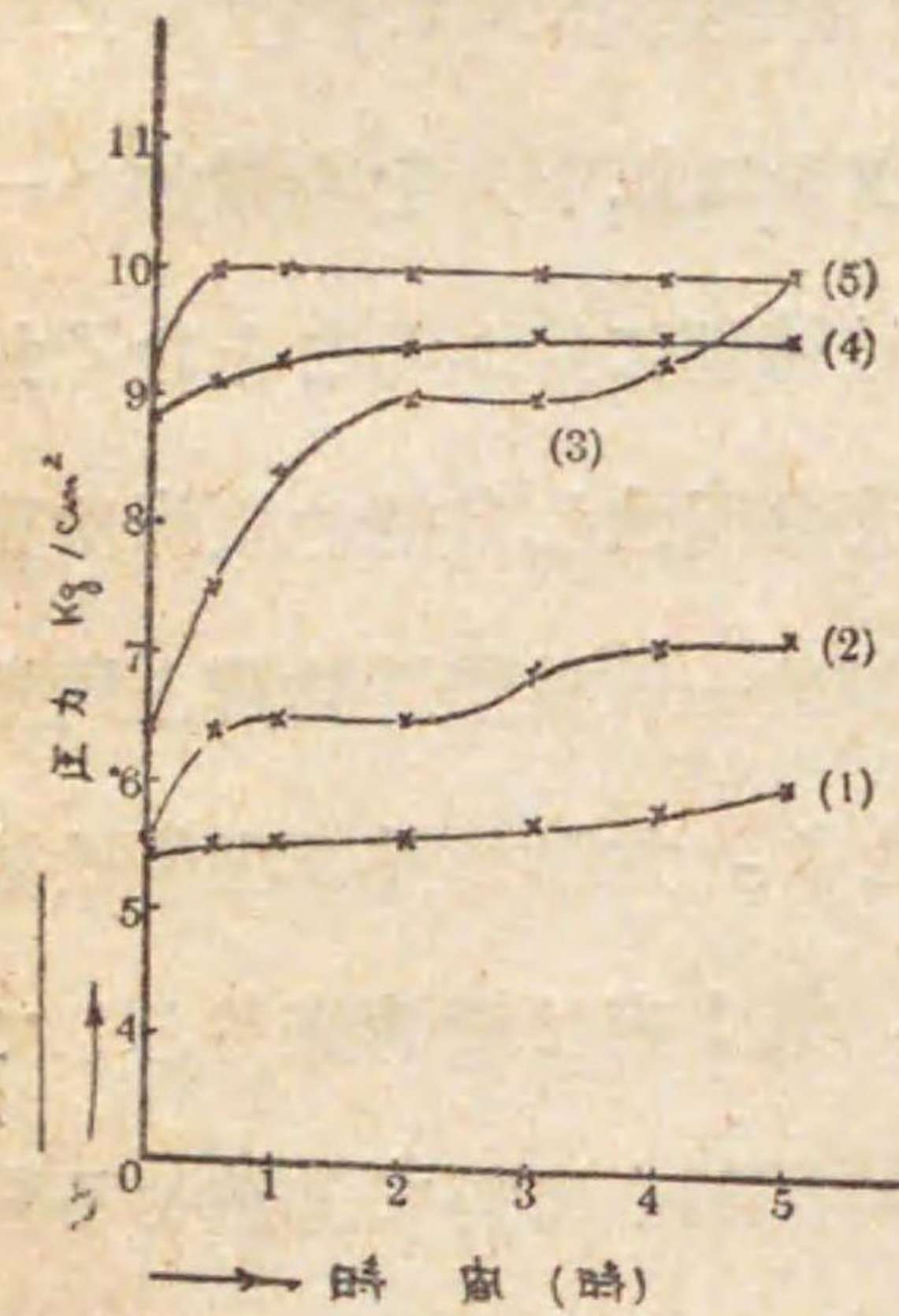
第1表 加壓加熱頁岩粗油の性状

| 實驗番號                               | 原試料    | (1)    | (2)    | (3)    | (4)    | (5)    |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 添加物                                |        | 綠色頁岩   | 同      | 同      | 活性頁岩   | 酸性白土   |
| 量%                                 |        | 0      | 10     | 20     | 10     | 10     |
| 壓力 (kg/cm <sup>2</sup> )           | 初壓     | 5.4    | 5.5    | 6.4    | 8.8    | 9.0    |
|                                    | 終壓     | 6.0    | 7.2    | 10.0   | 9.5    | 10.0   |
| 處理油の性状                             |        |        |        |        |        |        |
| 比重 (d <sub>4</sub> <sup>50</sup> ) | 0.8800 | 0.8845 | 0.8835 | 0.8830 | 0.8845 | 0.8805 |



|                       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 粘(Redwood) 秒<br>度(°C) | 54.3  | 61.4  | 65.4  | 68.5  | 63.7  | 63.0  |
| パラフィン分                | 26.70 | 26.32 | 25.55 | 25.98 | 26.69 | 24.97 |
| 同 融 點 °C              | 50.6  | 50.9  | 45.1  | 47.6  | 48.4  | 47.0  |
| 沃素價(Hanus)            | 90.44 | 86.62 | 83.44 | 82.16 | 80.25 | 80.78 |
| 硫黄含有量%                | 0.59  | 0.59  | 0.50  | 0.49  | 0.49  | —     |
| 發 熱 量 Cal             | 10367 | 10315 | 10408 | 10434 | 10402 | 10421 |

第1圖 頁岩粗油を 300°C に加圧加熱の際に於ける時間と壓力との關係



本結果に依れば單に加壓加熱せる粗油に於ても比重、粘度を稍増加し沃素價を稍減少せる程度なりしも、色相及臭氣は著しく良好なり。而して綠色頁岩、活性頁岩又は酸性白土を添加せる場合は一層粗油の品質を良好ならしむる効果あることを明かに示せり。處理油の比重及粘度の増加は加壓加熱に依り不飽和化合物が一部重合せるためなるべし。沃素價の減少は活性頁岩又は酸性白土の場合最大にして吸着性大なるもの程有效なることを示せり。尙粗油の處理時間と沃素價との關係は原試料の沃素價 90.44

なるものを綠色頁岩添加10%、300°C に於て加壓加熱せる際20分後に88.54、2時間後に 85.98、5時間後に83.44に減少し處理時間に比例し處理油の品質良好となれり。パラフィン含有量は稍減少し且其の融點を稍低下せる程度にて著しき分解を生ぜざることを示せり。本法に依る油分の損失は約3~4%なり。

尙頁岩粗油を300°C に於て加壓加熱せる際に於ける時間と壓力との關係は第1圖の如く、加熱時間の進むに従ひ壓力を増加し吸着劑を添加せるものは初壓並終壓共大にして壓力は酸性白土最大にして活性頁岩之に

次ぎ20%綠色頁岩、10%綠色頁岩、添加せざるものの順序となる。即ち吸着力の大なるもの程又添加量の多き程壓力の上昇大なる關係あることを示す。加熱時間を一定に保ちたるに拘らず壓力の上昇を見たるは頁岩粗油の一部熱分解に依り輕質油を生じ蒸氣壓の大となれるためなり。之に依りて吸着劑の種類に依る吸着性並熱分解作用の強弱を比較し得て興味あり。

次に綠色頁岩 10% 添加し粗油を加壓加熱せる際の瀘過殘渣は灰分63.72 %揮發分 28.66%、固定炭素 7.62% にして粘結劑を加ふることなく加壓に依り容易に煉炭に成型することを得べし。尙殘渣を Fischer 氏アルミニウム・レトルトにて 500°C に於て乾溜せるに水分15%、油分21.2% (200°C以下5.0%、200°C以上16.2%) 殘渣70%にして油分として殘渣に對し約20%を回収することを得たり。

### 3 綠色頁岩瀘過法

吸着劑に依る石油の瀘過試験に關しては小林久平氏は其著、酸性白土 (第3版、大正14. 242~251) に於て石油瀘別試験と題し内外の多數の文獻の大要を報告せられたり。瀘過に依り吸着除去さるる物質に就ては原油中の高次不飽和化合物、硫黄化合物、鹽基性及酸性物質アスファルト質等にして瀘過油は色相及臭氣良好となり不飽和度、硫黄、窒素を減少する傾向あり。

撫順産頁岩油に比し一層不純物に富むを以て吸着劑に依る瀘過効果は一層大なるべし。今瀘過装置として長さ約1m直徑2.5 cm のガス管に35~60メッシュの粒狀綠色頁岩 (300°C に乾燥せるもの) を充填し外部を電熱にて一定溫度に加熱し得る如くし瀘過油は冷却器を通じ捕集せり。今供試油に對し10%の綠色頁岩を使用せる際瀘過溫度と瀘過油の性状との關係を求めたる結果第2表の如し。

第2表 瀘過溫度と處理頁岩油の性状



1 試料 頁岩粗油

|                    | (1)<br>原油 | (2)<br>150 | (3)<br>200 | (4)<br>250 | (5)<br>300 | (6)<br>350 |
|--------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 濃過温度°C             |           |            |            |            |            |            |
| 比重( $d_4^{50}$ )   | 0.8810    | 0.8810     | 0.8835     | 0.8735     | 0.8785     | 0.8800     |
| 粘(Redwood)度(50°C)秒 | 58.6      | 60.2       | 57.6       | 55.6       | 56.4       | 59.0       |
| パラフィン分%            | 15.45     | 16.15      | 16.28      | 15.08      | 15.97      | 16.40      |
| 同融點°C              | 52.8      | 52.5       | 54.2       | 53.9       | 55.2       | 54.0       |
| 沃素價(Hanus)         | 88.21     | 87.73      | 87.42      | 85.53      | 85.53      | 85.53      |
| 硫黄含有量%             | 0.62      | 0.60       | 0.54       | 0.55       | 0.54       | 0.56       |
| 窒素 ” %             | 1.41      | 1.19(?)    | 1.42       | 1.46       | 1.28       | 1.24       |
| 發熱量cal             | 10304     | 10315      | 10324      | 10330      | 10320      | 10365      |

2 試料 頁岩重油

|                     | (1)<br>原油 | (2)<br>150 | (3)<br>200 | (4)<br>250 | (5)<br>300 | (6)<br>340 |
|---------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 濃過温度°C              |           |            |            |            |            |            |
| 比重( $d_4^{15}$ )    | 0.8930    | 0.8930     | 0.8930     | 0.8930     | 0.8860     | 0.8870     |
| 粘(Redwood)度(10°C)秒  | 288.4     | 294.2      | 266.0      | 252.4      | 256.0      | 272.0      |
| 引火點Pensky-Marten °C | 93        | 91         | 91         | 89         | 70         | 62         |
| 沃素價(Hanus)          | 88.16     | 87.11      | 86.79      | 87.11      | 87.11      | 83.02      |
| 硫黄含有量%              | 0.52      | 0.47       | 0.50       | 0.56       | 0.52       | 0.53       |
| 窒素 ” %              | 1.19      | 1.29       | 1.30       | 1.23       | 1.05       | 1.12       |
| 發熱量cal              | 10364     | 10343      | 10346      | 10392      | 10394      | 10406      |

本結果に依れば粗油及重油共濾過油の性状は濾過温度高きに従ひ漸次品質良好となることを示せり。大體に於て250°C以下に於ては効果少なく300~350°に於て効果著しきことを示せり。濾過油の性状は比重、粘度パラフィン分に於ては大差を認めず沃素價、硫黄、窒素は減少の傾向を示し、發熱量は増加の傾向あり。概して粗油は重油に比し効果大なることを示せり。濾過油が加壓加熱處理油に比し効果少なきは濾過時間2~8時間にして終り、供試油と綠色頁岩との接觸時間著しく短きためなるべし。色相及臭氣は濾過温度の高きに従ひ良好なるも350°の場合に

於ては稍分解を生ずる傾向を認めたり。供試油の分解を避くる場合には濾過温度は300°内外を適當とすべし。

次に粗油及重油試料に就て各々綠色頁岩300gを使用し350°Cに於て連續濾過を行ひたる際、濾過油1l毎に就て其の性状を分析したる結果第3表の如し。

本結果に依れば粗油に於ては沃素價、硫黄、窒素の減少、發熱量の増加の點より第3回目迄は品質良好にして第4回目には低下することを示せり。又重油の品質に於ては同様第5回目迄は良好なるも第6回目に於ては稍低下することを示せり。即ち供試油に對する綠色頁岩の最適使用量の限度は粗油に於ては10%、重油に於ては6%にして同一量の綠色頁岩に對し重油は粗油に比し約2倍濾過し得ることを示せり。之重油は粗油に比し不純物著しく少なきためなり。尙本實驗に於て綠色頁岩の代りに活性頁岩を使用する時は處理を更に増加することを得べし。

第3表 350°Cに於ける連續濾過油の性状

1 試料粗油

|                    | 原油     | 第1回    | 第2回    | 第3回    | 第4回    |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 濃過回数               |        |        |        |        |        |
| 濃過油量L              |        | 1      | 1      | 1      | 1      |
| 比重( $d_4^{50}$ )   | 0.8810 | 0.8810 | 0.8810 | 0.8820 | 0.8810 |
| 粘(Redwood)度(50°C)秒 | 58.6   | 58.6   | 60.0   | 58.0   | 61.0   |
| パラフィン分%            | 15.45  | 15.66  | 16.47  | 16.47  | 16.41  |
| 同融點°C              | 52.8   | 53.5   | 55.5   | 54.5   | 56.0   |
| 沃素價(Hanus)         | 88.21  | 86.79  | 87.42  | 86.79  | 91.51  |
| 硫黄含有量%             | 0.62   | 0.52   | 0.50   | 0.48   | 0.58   |
| 窒素 ” %             | 1.41   | 1.31   | 1.35   | 1.30   | 1.32   |
| 發熱量cal             | 10304  | 10303  | 10355  | 10368  | 10278  |

2 試料重油



| 濾過回数                    | 原油     | 第1回    | 第2回    | 第3回    | 第4回    | 第5回    | 第6回    |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 濾過油量L                   |        | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      |
| 比重( $d_4^{15}$ )        | 0.8930 | 0.8896 | 0.8906 | 0.8906 | 0.8896 | 0.8906 | 0.8906 |
| 粘度(Redwood<br>0°C)      | 288.4  | 266.2  | 290.0  | 244.0  | 255.2  | 256.6  | 244.2  |
| 引火(Pinsky-<br>Marten°C) | 93     | 81     | 81     | 82     | 81     | 82     | 82     |
| 沃素價(Hanus)              | 88.16  | 85.22  | 85.22  | 85.53  | 85.66  | 86.79  | 87.11  |
| 硫黄含有量%                  | 0.52   | 0.52   | 0.49   | 0.57   | 0.53   | 0.53   | 0.44   |
| 窒素含有量%                  | 1.19   | 1.15   | 1.13   | 1.17   | 1.21   | 1.11   | 1.35   |
| 發熱量 cal                 | 10364  | 10371  | 10374  | 10353  | 10369  | 10372  | 10365  |

#### 4 綠色頁岩添加蒸溜法

以上の加壓加熱法及濾過法に就て考察するに前者は後者に比し處理油の品質良好なるも處理に時間を要し残渣は工業的に濾過困難にして連続的に作業し得ざる缺點あり。即ち吸着劑に依る頁岩油の處理には吸着劑の種類及使用量、處理の溫度及時間等に於て適當なる條件あることを知るべく特に處理時間の長短は處理油の品質に著しき影響あることを知るべし。

依つて以上の綠色頁岩に依る頁岩油の熱處理を工業的に實施容易ならしむるため蒸溜罐中に頁岩油並適當量の綠色頁岩を装入し適當溫度に於て適當時間熱處理を行ひたる後處理油と残渣を分離せしむる方法として水蒸氣吹込蒸溜に依り精製油を溜出せしむる方法を案出せり。水蒸氣吹込は精製油の分解を防止し且蒸溜時間を短縮し得ると共に、添加綠色頁岩の水分吸着に依り高溫度に於ける分解作用を防止せしむる利點あり。本法は蒸溜罐中に相當残渣を生ずる迄數回蒸溜を繼續し得るを以て或る程度連続作業を行ふことも可能なるべし。本法の缺點としては利用價值大なる蒸溜残渣の灰分を増加する點並パラフィンを多少分解せしむる點にして、粗油よりもピッチ並パラフィン抜の重油に應用せば蒸溜残渣は

僅少にして此等の缺點を除き得べし。本法の詳細なる實驗に關しては次章に報告すべし。

#### 5 頁岩油に對する綠色頁岩の熱分解作用に就て

高溫度に於ける綠色頁岩の油に對する熱分解作用は頁岩油中の重質成分に働く事大なるを以て、重質成分中の油分及パラフィン分の熱分解行はる。今熱分解作用は油分とパラフィン分と何れに強きかを知らんが爲、頁岩粗油の重質分溜油たる赤色試料に就てアセトンに依り油分とパラフィン分とに分ち、10%綠色頁岩を添加し水蒸氣を吹込むことなく分解蒸溜を行ひたる結果第4表の如し。但し供試赤色油の性状次の如し。

赤色油の性状

|                   |          |
|-------------------|----------|
| 比 重( $d_4^{50}$ ) | 0.915    |
| 粘度(Redwood, 50°C) | 100.2秒   |
| パラフィン分            | 21.55%   |
| 同 融 點°C           | 56.5     |
| 沃 素 價(Hanus)      | 114.04   |
| 硫 黄 含 有 量         | 0.42%    |
| 發 熱 量             | 10324cal |

第4表 綠色頁岩添加分解蒸溜結果

| 試料の種類    | (1) 赤色油 | (2) 赤色油 | (3) パラフィン<br>抜 赤色油 | (4) 赤色油より<br>の パラフィン |
|----------|---------|---------|--------------------|----------------------|
| 頁岩添加量    | 0 %     | 10 %    | 10 %               | 10 %                 |
| 水 分      | 0.3,,   | 1.2,,   | 0.8,,              | 0.5,,                |
| 200 °C以下 | 1.0,,   | 1.6,,   | 1.0,,              | 0.5,,                |
| 200~300° | 11.5,,  | 10.5,,  | 19.0,,             | 1.0,,                |
| 300~350° | 12.5,,  | 22.5,,  | 34.5,,             | 7.8,,                |
| 350~400° | 47.0,,  | 46.2,,  | 23.7,,             | 85.0,,               |
| 總溜出油     | 72.0,,  | 82.0,,  | 78.5,,             | 94.3,,               |



|          |      |      |      |      |
|----------|------|------|------|------|
| コークス     | 24.0 | 25.0 | 28.5 | 12.0 |
| ”(無灰として) | 24.0 | 15.0 | 18.5 | 2.0  |
| ガス及損失(差) | 4.0  | 3.0  | 2.5  | 3.2  |

分解油の性状

|                        |     |       |       |       |       |
|------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|
| 比重<br>( $d_{4}^{50}$ ) | 蒸溜前 | 0.915 | 0.915 | 0.956 | 0.885 |
|                        | 同後  | 0.885 | 0.869 | 0.851 | 0.815 |
| 硫黄<br>含有量              | 蒸溜前 | 0.42% | 0.42% |       |       |
|                        | 同後  | 0.33% | 0.31% |       |       |

本結果に依れば赤色油は再蒸溜に依り分解しコークスの生成量大なるも、緑色頁岩10%を添加蒸溜せるものはコークスの生成量を著しく減少し總溜出油量を10%増加せることを知るべし。而して赤色油より分離せる油分及パラフィン分に就て緑色頁岩10%を添加蒸溜せる結果は分溜結果並分解油の比重に依りて明かなる如く、油分はパラフィン分に比し軽質油及コークスを生成すること著しく大なり。即ち頁岩油に對する緑色頁岩の熱分解作用は不飽和の油分に強く、飽和のパラフィン分に弱きことを示せり。之に依りて一般に頁岩油に對する緑色頁岩の熱分解作用は高温度に於て頁岩油中の高次不飽和化合物に選擇的に作用し安定なる輕質油分に變じコークスの生成を減少せしめること明かなり。

6 總括

緑色頁岩に依る頁岩油の品質改善法として加壓加熱法、濾過法及再蒸溜法を挙げ、且頁岩油に對する緑色頁岩の熱分解作用を明かにせり。此等の結果を總括すれば次の如し。

- 1 頁岩油に適當量の緑色頁岩を添加し適當温度に一定時間加壓加熱する時は頁岩油の不飽和度、不純物含有量を減少し品質良好となることを認めたり。
- 2 頁岩油を適當温度に加熱せる緑色頁岩層を濾過せしむる時は頁岩

中の不純物を或る程度除去せしむることを得るも處理時間短き爲加壓加熱法に比し有效ならず。

- 3 以上の豫備實驗に依り工業的實施容易なる方法として適當量の緑色頁岩添加再蒸溜法を案出せり。
- 4 最後に緑色頁岩に依る頁岩油熱處理の際に於ける熱分解作用を検したるに、緑色頁岩の作用は油分に強くパラフィン分に弱く、分解作用に於ても高次不飽和化合物に選擇的作用あることを明かにせり。

## 第2章 撫順産緑色頁岩添加蒸溜に依る撫順産頁岩油の精製

### 1 緒言

前報に擧げたる緑色頁岩に依る品質改善法の一たる緑色頁岩添加頁岩油の蒸溜法に關し述べたるものなり。頁岩油に微量の吸着物質を加ふる蒸溜法に關しては既に田中芳雄及小林良之助兩氏の研究報告(燃料協會誌、昭和4.8, 983)あり。吸着性物質として主として酸性白土を微量に使用するものにして著者は之に代ふるに緑色頁岩を多量に加ふる蒸溜法の有效なることを發見せるものなり。酸性白土と緑色頁岩とは吸着性に於て著しき差異あるのみならず、物理的及化學的性質に於ても種々差異あることは既に第2編に報告せり。例へば頁岩油に加へて蒸溜する際酸性白土は多量に加ふる時は分解を生ずるも、緑色頁岩は多量に加ふるも比較的分解を生ぜざる點に於て著しく異なる。

### 2 緑色頁岩添加粗油蒸溜試験

緑色頁岩は150メツシユ以下に粉粹し豫め300°Cに乾燥脱水せる粉狀品を使用す。今頁岩粗油に前記緑色頁岩粉を種々の割合に添加し蒸溜せ



る結果第1表の如し。但し蒸溜時間は何れも2.5時間とせり。油分の不飽和度は80%硫酸に依る減量を示す。

第1表 綠色頁岩添加粗油の蒸溜結果(容量%)

| 添加量            | 綠色頁岩 0%     | 2%   | 4%   | 6%   | 8%   | 10%  | 酸性白土 6% |
|----------------|-------------|------|------|------|------|------|---------|
| 初溜 °C          | 170°        | 160° | 160° | 160° | 160° | 160° | 90°     |
| 水分及200°C以下     | 0.4%        | 0.8% | 0.6% | 1.2% | 0.8% | 1.1% | 4.0%    |
| 200~300°       | 16.4        | 20.6 | 25.2 | 19.9 | 25.0 | 28.5 | 19.0    |
| 300~350°       | 18.4        | 24.6 | 23.4 | 27.9 | 21.4 | 40.0 | 33.8    |
| 350~400°       | 46.0        | 39.6 | 39.0 | 36.8 | 41.4 | 11.4 | 25.2    |
| 計              | 81.2        | 85.6 | 88.2 | 85.8 | 88.6 | 81.4 | 82.0    |
| 残渣及損失(差)       | 18.8        | 14.4 | 11.8 | 14.2 | 11.4 | 19.0 | 18.0    |
| 乾點 °C          | 400         | 390  | 378  | 390  | 370  | 378  | 376     |
| 同上溜出油ノ性狀       |             |      |      |      |      |      |         |
| 溜分 °C          |             |      |      |      |      |      |         |
| 200~300° 不飽和度% | 27          | 27   | 29   | 27   | 28   | 27   | 30      |
| 300~350°       | パラフィン分%14.1 | 15.0 | 15.1 | 14.8 | 14.7 | 28.7 | 18.6    |
|                | 同融點°C 40.5  | 41.4 | 42.0 | 42.0 | 40.6 | 44.4 | 38.8    |
| 350~400°       | 油分、不飽和度% 70 | 64   | 57   | 59   | 55   | 62   | 42      |
|                | パラフィン分%25.9 | 25.4 | 24.8 | 25.1 | 25.3 | —    | —       |
|                | 同融點°C 52.0  | 51.7 | 47.9 | 52.4 | 52.7 | —    | —       |
| 總油分%           | 67.2        | 72.0 | 75.0 | 72.5 | 75.0 | —    | —       |
| 總パラフィン分%       | 14.6        | 13.6 | 13.2 | 13.3 | 13.6 | —    | —       |

蒸溜結果に就て見るに綠色頁岩を適當量添加せるものは溜出量を増加し残渣(無灰として)及ガス損失を減少することを示せり。溜出油の増加は主として輕質油分の増加に基づくためなり。而して溜出油の性狀に就て見るに油分は不飽和度を減少せる爲色相並臭氣共良好にして且著しく油の安定度を増加せり。不飽和度は300°C以下のものは大差なきも350

~400°のものは相當に減少せり。即ち綠色頁岩添加蒸溜に依る不飽和度の減少は主として分子量高き高次不飽和化合物の除去せられたることを示せり。パラフィン分は輕微の分解を受けたるのみにて其の結晶を妨げる成分の除去に依り其の精製は容易となれることを示せり。但し綠色頁岩10%以上を添加せるものは硬パラフィン分の著しき分解を來たす缺點あり。

次に酸性白土を添加せるものは既に6%の添加に於ても著しき分解を示し、油分の不飽和度は350~400°溜分は特に著しく減少せるも200~300°溜分は稍増加を示せり。

之を要するに綠色頁岩添加粗油の蒸溜法は酸性白土に比し比較的多量に加ふるも著しき分解を生ずることなく、油分を安定化し且パラフィンの精製を容易ならしむることを認めたり。而して其の添加量は粗油に對して6~8%を適當とすべし。

次に本實驗に於て蒸溜時間の短縮並にパラフィンの分解を防ぐことは實際上必要なるを以て水蒸氣吹込の影響を検したり。今粗油500ccに綠色頁岩6%を添加反應せしむるため200°C迄豫熱したる後10%水蒸氣を吹込み蒸氣蒸溜を行ひたる結果第2表の如し。

第2表 綠色頁岩添加蒸溜の際に於ける水蒸氣

吹込の影響

| 蒸溜時間(時)    | (1)普通蒸溜 |      | (2)蒸氣蒸溜 |      |
|------------|---------|------|---------|------|
|            | 2.5     | 2.5  | 1.5     | 1.5  |
| 頁岩添加量      | 0%      | 6%   | 0%      | 6%   |
| 初溜 °C      | 170°    | 160° | 170°    | 160° |
| 水分及200°C以下 | 0.4%    | 1.2% | 0.4%    | 1.2% |
| 200~300°   | 18.4    | 19.9 | 21.6    | 19.2 |
| 300~350°   | 68.4    | 27.9 | 22.0    | 27.0 |



|                  |          |       |       |      |       |
|------------------|----------|-------|-------|------|-------|
| 350~400°         | 46.0     | 36.8  | 42.0  | 40.0 |       |
| 計                | 81.2     | 85.8  | 86.0  | 87.4 |       |
| 残渣及損失(差)         | 18.8     | 14.2  | 14.0  | 12.6 |       |
| 乾 點 °C           | 400°     | 390°  | 300°  | 280° |       |
| 同上溜出油の性状         |          |       |       |      |       |
| 溜 分 °C           |          |       |       |      |       |
| 200~300° 油分不飽和度% | 27       | 27    | 26    | 26   |       |
| 300~<br>350°     | パラフィン分%  | 14.1  | 14.8  | 18.5 | 22.4  |
|                  | 同上融點 °C  | 40.5  | 42.0  | 46.0 | 38.0° |
| 350~<br>400°     | 油分不飽和度%  | 70    | 59    | 65   | 88    |
|                  | パラフィン分%  | 25.9  | 25.1  | 定量   | 37.8  |
|                  | 同 融 點 °C | 52.0° | 52.4° | 不能   | 47.0° |

備考 パラフィンの定量不能なるは水蒸氣に依りアスファルト分を多量に溜出せるためなり。

本結果に依れば蒸氣蒸溜に比し蒸溜時間を短縮し溜出量を更に増加せるも、之は蒸氣吹込に依り熱分解の行はれざるためと考へらる。溜出油の色相及臭氣は200°以上蒸氣吹込のものは何れも不良にして油分不飽和度は寧ろ大にして油質は何等改善せられず。之が原因は蒸氣吹込に依り一方綠色頁岩の效力減少せると他方蒸氣に依る不飽和炭化水素を多量に溜出せしめたるものと考へらる。之を要するに綠色頁岩を添加し200°に於て蒸氣を吹込み、蒸溜の際は單に溜出量を増加するに止り何等油質の改善を認めず。

### 3 綠色頁岩添加頁岩重油蒸溜の條件

次に頁岩粗油に綠色頁岩添加蒸溜の際はパラフィンを多少分解する恐ありしを以て脱臘せる頁岩重油に就て實驗せり。而して蒸溜條件として處理溫度、綠色頁岩添加量及豫熱時間の影響を検したる結果次の如し。

#### 1 處理溫度

既に頁岩油の濾過試験に於て270~280°Cの濾過溫度に於て有效なることを認めたり。依て重油に5%綠色頁岩を添加蒸溜せる際の處理溫度の影響を検したり。重油に綠色頁岩を添加蒸溜の際の豫備試験に依れば300°C附近に於ては油分の分解を生ずる恐ありしを以て300°C下に於て處理し、後蒸氣蒸溜に依り精製油を分離することとせり。蒸溜結果第3表の如し。

第3表 綠色頁岩添加蒸溜の際に於ける蒸氣吹込溫度の影響

|                    | (1)    | (2)    | (3)    | (4)    |      |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|------|
| 蒸氣吹込溫度°C           | 280    | 260    | 270    | 280    |      |
| 頁岩添加量%             | 0      | 5      | 5      | 5      |      |
| 水 分                | 0.4    | 0.6    | 0.4    | 0.4    |      |
| 溜出油分%              | 蒸氣吹込前  | 29.6   | 13.4   | 23.2   | 30.3 |
|                    | 同 後    | 69.6   | 78.6   | 73.6   | 64.2 |
|                    | 計      | 97.0   | 97.0   | 96.8   | 94.5 |
| 残渣(無灰として)%         | 2.0    | 1.8    | 2.2    | 5.9    |      |
| 油 分 減%             | 3.0    | 3.0    | 3.2    | 5.5    |      |
| 溜出油の性状             |        |        |        |        |      |
| 比 重 ( $d_4^{15}$ ) | 0.8950 | 0.8973 | 0.8963 | 0.8958 |      |
| 粘度(Redwood, 0°C)秒  | 170.5  | 185.6  | 188.4  | 171.6  |      |
| 沃素價(CHann)         | 86.00  | 80.06  | 79.18  | 79.24  |      |
| 安定度 g/100cc        | 1.54   | 1.23   | 1.15   | 1.06   |      |

備考 安定度は供試油100ccを潤滑油安定度試験器中100°Cに保ち6時間加熱せる際のスラッチ生成量なり。

本結果に依れば蒸氣吹込溫度の高きに從ひ残渣を増加し溜出油分を減少す。溜出油の性状は比重、粘度及沃素價を減少す。沃素價減少の差は僅少なるも、溫度高きに從ひ安定度を著しく増加することを示せり。即ち蒸氣吹込溫度は270~280°を適當とすることを知るべし。



2 綠色頁岩添加量

次に蒸氣吹込温度 280°C に於て綠色頁岩添加量の影響を検したる結果第4表の如し。

第4表 綠色頁岩添加量の影響

| 蒸溜結果                              | (1)    | (2)    | (3)    | (4)    | (5)    | (6)    |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 頁岩添加量%                            | 0      | 1      | 3      | 5      | 7      | 10     |
| 水分%                               | 0.4    | 0.4    | 0.4    | 0.4    | 0.4    | 0.4    |
| 溜出油%                              | 280°迄  | 29.6   | 27.2   | 29.1   | 30.3   | 30.4   |
|                                   | 280°以上 | 69.6   | 70.4   | 68.4   | 64.2   | 64.8   |
|                                   | 計      | 97.0   | 97.6   | 97.5   | 94.5   | 95.2   |
| 残渣(無灰として%)                        | 2.0    | 2.6    | 2.7    | 5.9    | 4.7    | 5.3    |
| 油分減%                              | 3.0    | 2.4    | 2.5    | 5.5    | 4.8    | 4.8    |
| 溜出油の性状                            |        |        |        |        |        |        |
| 比重(d <sub>4</sub> <sup>15</sup> ) | 0.8960 | 0.8968 | 0.8968 | 0.8958 | 0.8923 | 0.8928 |
| 粘度(Redwood 0°C)秒                  | 170.5  | 121.1  | 111.7  | 171.5  | 135.0  | 122.1  |
| 沃素價(Hanus)                        | 86.00  | 80.38  | 80.19  | 79.24  | 78.74  | 79.56  |
| 安定度g/100cc                        | 1.54   | 1.26   | 1.15   | 1.06   | 1.04   | 1.05   |

本結果に依れば綠色頁岩添加量の増加に従ひ残渣を増加し溜出油分を減少す。溜出油の性状は比重及粘度に減少の傾向あり、沃素價は添加せるものは何れも明かに減少を示し、添加量の増加に従ひ減少の傾向あるも其の差僅少なり。然れども安定度試験の結果に於ては添加量の増加に従ひ漸次良好となる結果を示せり。故に頁岩重油に對する綠色頁岩の添加量は 5~10%を適當とすべし。

3 蒸溜の際の豫熱時間の影響

次に同様に綠色頁岩 5%添加し蒸氣吹込温度 280°C に於て豫熱せざる場合、一定時間豫熱せる場合とを比較したる結果第5表の如し。

第5表 綠色頁岩添加蒸溜の際の豫熱時間の影響

| 蒸溜結果                              | (1)    | (2)    | (3)    |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|
| 豫熱時間(分)                           | 0      | 30     | 60     |
| 水分%                               | 0.4    | 0.2    | 0.4    |
| 溜出油%                              | 280°   | 30.3   | 32.1   |
|                                   | 280°以上 | 64.2   | 64.4   |
|                                   | 計      | 94.5   | 96.5   |
| 残渣(無灰として)%                        | 5.9    | 3.9    | 1.7    |
| 油分減%                              | 5.5    | 3.5    | 2.5    |
| 溜出油の性状                            |        |        |        |
| 比重(d <sub>4</sub> <sup>15</sup> ) | 0.8958 | 0.8903 | 0.8928 |
| 粘度(Redwood 0cc)秒                  | 171.5  | 174.0  | 170.6  |
| 沃素價(Hanus)                        | 79.24  | 78.48  | 78.29  |
| 安定度g/100cc                        | 1.06   | 0.93   | 0.94   |

本結果に依れば豫熱せる場合は豫熱せざる場合に比し残渣を減少し溜出油分を増加することを示せり。而して溜出油の性状に於ても比重及粘度は大差を認めざるも沃素價を減少し安定度良好となることを認めたり豫熱時間を30分と1時間とに於ては後者の方稍々良好なるも其の差僅少にして、本實驗に於ては豫熱時間30分にて充分なるべし。

4 活性頁岩と酸性白土との比較

本法に於て綠色頁岩に比し活性頁岩の使用は一層有効にして、前記最適條件に於て活性頁岩と酸性白土を種々の割合に添加蒸溜せる結果第6表及第7表の如し。但し蒸氣吹込温度は 280°C にして同温度に30分間豫熱せり。

第6表 活性頁岩添加蒸溜結果

| 蒸溜結果 | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 添加量% | 1   | 3   | 5   | 7   | 10  | 15  |
| 水分%  | 微量  | 0.2 | 0.8 | 1.4 | 1.0 | 1.2 |



|                  |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 溜出油%             | 280°迄  | 37.4   | 40.0   | 44.6   | 44.0   | 40.8   | 42.4   |
|                  | 280°以上 | 59.4   | 56.2   | 52.6   | 52.4   | 55.0   | 51.8   |
|                  | 計      | 96.8   | 96.2   | 97.2   | 96.4   | 95.8   | 94.2   |
| 残渣(無灰として)%       |        | 4.0    | 2.6    | 2.8    | 2.6    | 2.8    | 2.8    |
| 油分減%             |        | 3.2    | 3.8    | 2.8    | 3.6    | 4.2    | 5.8    |
| 溜出油の性状           |        |        |        |        |        |        |        |
| 比重( $d_4^{15}$ ) |        | 0.8888 | 0.8928 | 0.8933 | 0.8928 | 0.8893 | 0.8928 |
| 粘度(Redwood 0°C)  |        | 133.8  | 152.7  | 189.7  | 167.6  | 125.2  | 117.0  |
| 沃素價(Hanus)       |        | 80.06  | 80.06  | 79.93  | 79.55  | 79.11  | 79.74  |
| 安定度g/100cc       |        | 1.14   | 0.94   | 0.91   | 0.88   | 0.71   | 0.72   |

第6表に依れば活性頁岩の添加量の増加に従ひ残渣は大差なきも溜出油分を稍々減少する傾向あり。溜出油の性状に就て見るに比重は減少し

第7表 酸性白土添加蒸溜結果

|                  |        |        |        |        |        |        |      |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| 蒸溜結果             | (1)    | (2)    | (3)    | (4)    | (5)    | (6)    |      |
| 添加量%             | 1      | 3      | 5      | 7      | 10     | 15     |      |
| 水分%              | 0.8    | 0.8    | 0.8    | 0.8    | 1.2    | 1.2    |      |
| 溜出油%             | 280°迄  | 45.6   | 49.2   | 48.8   | 37.2   | 33.2   | 50.8 |
|                  | 280°以上 | 51.4   | 48.0   | 48.0   | 58.0   | 61.8   | 43.8 |
|                  | 計      | 97.0   | 97.2   | 96.8   | 95.6   | 95.0   | 94.6 |
| 残渣(無灰として)%       | 2.0    | 1.0    | 2.6    | 2.4    | 3.8    | 3.2    |      |
| 油分減%             | 3.0    | 2.8    | 3.2    | 4.4    | 5.0    | 5.4    |      |
| 溜出油の性状           |        |        |        |        |        |        |      |
| 比重( $d_4^{15}$ ) | 0.8823 | 0.8933 | 0.8823 | 0.8928 | 0.8908 | 0.8863 |      |
| 粘度(Redwood 0°C)秒 | 158.2  | 177.3  | 145.0  | 172.5  | 103.4  | 120.8  |      |
| 沃素價(Hanus)       | 80.82  | 80.57  | 80.19  | 78.30  | 77.86  | 79.43  |      |
| 安定度g/100cc       | 1.49   | 1.22   | 1.01   | 1.91   | 0.82   | 0.73   |      |

粘度は不規則なるも減少の傾向あり。沃素價は減少の傾向あるも著しき差異を示さず。安定度は漸次良好となる傾向あり。之を活性化せざる緑

色頁岩を5%添加同条件の場合と比較するに活性頁岩の方溜出油多く安定度良好なる結果を示せり。

次に第7表に依れば酸性白土添加量の増加に従ひ残渣を稍々増加し溜出油分を減少す。溜出油の性状は比重及粘度は減少の傾向ありて特に1~15%添加の場合は分解に依り粘度著しく低し。又沃素價は減少し、安定度は漸次良好となれり。次に第6表及第7表に依り兩者を比較するに溜出油量には大差なきも溜出油の性状に於ては酸性白土の方比重及粘度共稍々低く添加量5%以上に於ては稍々分解を生じたることを示す。沃素價に於ては大差なきも安定度に於ては活性頁岩の方稍々良好なる結果を示せり。

5 綠色頁岩に依る精製の理論的考察

今頁岩油に綠色頁岩を添加し蒸溜せる場合の精製の理論に就て考察するに、一般吸着の作用に基き分子量にして且不飽和度高き物質、樹脂化し易き鹽基性及酸性物質等が最も吸着され易きことを推定し得べし。斯の如き物質は熱處理の場合高温度に於て重合又は分解を起しピッチ又はガス等を生成す。實驗に依れば綠色頁岩の如き吸着剤を加へたる蒸溜の場合に於てはピッチ及ガスの生成量を減少し且油分を増加せる事實より高次不飽和物質が吸着せられ高温度に於て容易に熱分解を受け、従つてピッチ及ガスの生成量を減少し安定なる油分を増加し又パラフィンの結晶を容易ならしむるものなるべし。次に頁岩油に對する綠色頁岩の熱處理作用を明かならしむるため次の諸實驗を行ひたり。

頁岩油各成分に對する綠色頁岩の作用

頁岩重油を10%硫酸及10%苛性ソーダにて洗滌するに中性油90%、鹽基性油5.1%酸性油1.7%、洗滌損失3.2%にして、此等の5成分に就て各3%活性頁岩を添加し頁岩重油の場合と同様280°Cに於て30分間保ちたる後水蒸氣を吹込み再蒸溜せる結果を示せば第8表の如し。



本結果に依れば活性頁岩を添加蒸溜せるものは添加せざるものに比し各成分共異なる蒸溜結果を示せり。大體に於て中性油の場合に於ては頁岩重油の蒸溜結果と殆ど差異を認めざるも、鹽基性油及酸性油の場合に於ては溜出油分は著しく増加し残渣及損失は著しく減少し特に酸性油の

第8表 頁岩油各成分に活性頁岩添加蒸溜結果

| 添加量%           | (1)<br>中性油                            |      | (2)<br>鹽基性油                          |        | (3)<br>酸性油                            |        |
|----------------|---------------------------------------|------|--------------------------------------|--------|---------------------------------------|--------|
|                | 0                                     | 5    | 0                                    | 5      | 0                                     | 5      |
| 水分%            | 1.0                                   | 1.0  | —                                    | 0.5    | 2.0                                   | 2.5    |
| 200°迄%         | —                                     | —    | —                                    | 1.0    | 1.5                                   | 2.5    |
| 200~220°%      | 1.0                                   | 2.0  | 1.0                                  | 0.5    | 1.5                                   | 5.0    |
| 220~240°%      | 2.0                                   | 2.0  | 4.0                                  | 5.0    | 5.0                                   | 5.0    |
| 240~260°%      | 7.0                                   | 4.0  | 9.0                                  | 6.5    | 17.0                                  | 15.0   |
| 260~280°%      | 13.0                                  | 14.0 | 11.0                                 | 22.5   | 9.0                                   | 20.0   |
| 280°以上蒸氣蒸溜%    | 48.0                                  | 49.0 | 55.0                                 | 60.0   | 39.5                                  | 32.5   |
| 總溜出量%          | 96.0                                  | 97.0 | 92.0                                 | 95.0   | 73.5                                  | 82.5   |
| 残渣及損失%         | 4.0                                   | 8.0  | 8.0                                  | 5.0    | 26.5                                  | 17.5   |
| 溜出油の性状         |                                       |      |                                      |        |                                       |        |
| 比重             | 蒸溜前                                   |      | 1.065(d <sub>4</sub> <sup>50</sup> ) |        | 0.9987(d <sub>4</sub> <sup>50</sup> ) |        |
|                | 0.8879(d <sub>4</sub> <sup>15</sup> ) |      | 0.8314                               | 0.8335 | 0.8878                                | 0.8591 |
| 沃素價<br>(Hanus) | 蒸溜前                                   |      | 85.80                                |        | 85.17                                 |        |
|                | 95.87                                 |      | 53.10                                | 51.88  | 82.62                                 | 81.78  |

場合に於て最も著し。

次に溜出油の性状として比重及沃素價を検するに比重は蒸溜に依り何れも著しく低下し、活性頁岩を加へたるものと加へざるものを比較するに中性油及鹽基性油に於ては大差なきも酸性油に於ては加へたる場合著しく低下し分解を受けることを示せり。而して沃素價は何れも低下し鹽基性油の場合特に著し。活性頁岩を加へて蒸溜せる場合の沃素價に及ぼ

す影響を見るに中性油は殆んど差異なきも、鹽基性油及酸性油は稍々低下し居ることを示せり。

本結果に依りて一般に綠色頁岩に依る頁岩油の熱處理の際には綠色頁岩は頁岩油中の不純成分たる鹽基性油及酸性油に強く中性油に弱く作用し、全體として頁岩油の品質を向上することを確め得たり。即ち從來吸着性物質の特性として油類中の不純成分に對し選擇的作用あることを證するものといふべし。

## 2 綠色頁岩濾過の際に於ける吸着物質

一般に吸着劑に依り吸着されたる物質を溶劑に依り完全に回収することは不可能なるも吸着作用を推定する參考として、前に頁岩重油を綠色頁岩にて濾過せる際重油中の如何なる成分が頁岩に吸着除去せらるるかを知らんがため、350°Cに於て濾過に供したる廢頁岩を温アルコールにて抽出し抽出物よりアルコールを逐出し得るに重質油を、次に石油エーテルにて油分を除きて得たる少量の黑色固形物質に就て元素分析を行ひたる結果次の如し。

| 吸着物質の化學的組成 |      |      |      |       |  |
|------------|------|------|------|-------|--|
| C%         | H%   | N%   | S%   | O%(差) |  |
| 76.89      | 5.12 | 3.71 | 1.21 | 13.07 |  |
| 純CH物質として   |      |      |      |       |  |
| C%         | H%   | C/H  | H/C% |       |  |
| 93.7       | 6.3  | 14.9 | 6.7  |       |  |

本結果に依れば綠色頁岩に依る吸着物質は自然酸化生成物若しくは蒸溜ピッチと同様炭素に富み水素に乏しく窒素、硫黄及酸素の不純物に富み著しく不飽和度大なる成分なることを示せり。尙綠色頁岩添加加壓加熱の際の残渣より得たる油分(石油エーテル可溶分)及固形物質(石油エーテル不溶にてアルコール可溶分)に就て窒素を定量せるに、前者は10.8



%、後者は4.50%にして、固形吸着物質は同様窒素分に富める結果を得たり。即ち本結果は頁岩油の各成分に対する綠色頁岩の作用と極めて能く符合することを知るべし。

### 3 綠色頁岩添加蒸溜の際の吸着物質

頁岩重油に綠色頁岩5%添加蒸溜せる際に得たる生成ピッチのアルコール抽出物(収量約6.5%)及アルコール抽出残渣に就て同様元素分析を行ひたる結果第9表の如し。

第9表 綠色頁岩添加蒸溜ピッチの化學的組成

|               | C%    | H%   | N%   | S%   | O%(差) | 灰分%   |
|---------------|-------|------|------|------|-------|-------|
| (1) 蒸溜ピッチ     | 33.84 | 3.10 | 0.48 | 0.46 | 1.45  | 60.67 |
| (2) 同アルコール抽出物 | 89.11 | 8.21 | 0.41 | 0.63 | 1.64  | —     |
| (3) ” 残渣      | 27.45 | 2.34 | 0.83 | 0.51 | 0.07  | 68.80 |
| 無灰物質として       |       |      |      |      |       |       |
| (1)           | 86.04 | 7.88 | 1.22 | 1.44 | 3.42  |       |
| (2)           | 89.11 | 8.21 | 0.41 | 0.63 | 1.64  |       |
| (3)           | 87.98 | 7.50 | 2.66 | 1.63 | 0.23  |       |
| 純CH物質として      |       |      |      |      |       |       |
|               | C%    | H%   | C/H  | H/C% |       |       |
| (1)           | 91.7  | 8.3  | 11.0 | 9.1  |       |       |
| (2)           | 91.6  | 8.4  | 10.9 | 9.2  |       |       |
| (3)           | 92.2  | 7.8  | 11.7 | 8.5  |       |       |

本結果に依れば生成ピッチ中には多量の綠色頁岩を含む外少量の油分及パラフィン分も吸着され居るを以て吸着物質を正確に評價し難きも、無灰物質に換算せる化學的組成に依れば何れも炭素に富み水素に乏しく窒素及硫黄の不純物を含む成分なることを知るべし。而してアルコール抽出物と残渣とを比較するに残渣の方不純物多く且純炭化水素に換算せる結果に依り明かなる如く不飽和度更に大なることを示せり。即ち本結

果も亦頁岩油の各成分に対する綠色頁岩の作用と極めて能く符合することを知るべし。

以上の諸實驗に依り綠色頁岩の使用に依る頁岩油の精製効果は何れも比較的高温度に於ける綠色頁岩の強大なる選擇的吸着重合分解作用の發揮に基き、頁岩油中の不純物、高次不飽和化合物が除去され従つて油分を安定化すること一層明かとなれり。即ち頁岩油中の不純物及高次不飽和化合物は綠色頁岩に依り先づ吸着され、高温に於ては或るものは分解して安定の油分となり、或るものは重合して吸着され残渣として吸着劑と共に除去さる。而して茲に興味ある點は頁岩油よりの酸化生成物、蒸溜ピッチ及綠色頁岩に依る吸着物質の3者共窒素、硫黄等の不純物に著しく富み且不飽和度大なる物質にして、之に依りて酸化され易く熱に對し不安定なる物質が綠色頁岩の添加熱處理に依りて除去安定化さるる事を確め得たり。

### 6 結 論

綠色頁岩添加蒸溜に依る頁岩油の精製に関する實驗結果を總括すれば次の如し。

- 1 頁岩粗油又は分溜油に適當量の綠色頁岩又は活性頁岩を添加し蒸溜する時は溜出油分を増加しピッチ及ガス損失を減少し油分は飽和度を増加し著しく安定化することを得べし。
- 2 本法に於て頁岩油の種類に依り綠色頁岩の添加量、豫熱温度及時間を適當に選定する時は精製効果最も大なることを認めたり。
- 3 活性頁岩と酸性白土とを比較するに精製効果は大差なきも分解作用少なき綠色頁岩は多量に使用することを得べし。
- 4 頁岩油各成分に対する綠色頁岩の作用並綠色頁岩に依る吸着物質を精査したる結果に基き、綠色頁岩に依る頁岩油精製の理論的考察を行ひたり。



因に綠色頁岩に依る頁岩油の精製法に關しては原油類の豫備精製法として南滿洲鐵道株式會社の本邦特許第111905號(昭和10年)及第115969號(昭和11年)に依り保護せらるるものなり。

### 第3章 綠色頁岩の利用に依る分解 頁岩揮發油の精製

#### 1 緒 言

分解頁岩揮發油は撫順製油工場に於て新設せるダブス式分解装置に依り油母頁岩乾餾工場よりの頁岩粗油を原料とせるものなり。本揮發油は石油の分解に依りて得らるる分解揮發油と其の性状を異にするを以て、之が精製には特別の考慮を要す。本章は分解頁岩揮發油の性状に基き撫順産綠色頁岩を利用する2, 3の精製法に關し研究したる結果なり。

#### 2 分解頁岩揮發油の性状及精製

分解頁岩揮發油の製造はダブス式分解蒸溜装置に依り原料油として頁岩粗油を使用し否残油式に作業するものにして、作業條件に依り得たる分解揮發油の性状は著しく異なり、今分解條件並それと粗揮發油性状との關係の一例を示せば第1及2表の如し。

第1表 ダブス作業條件

| 種 類                            | (1)                   | (2)        |
|--------------------------------|-----------------------|------------|
| 作 業 時 間                        | 昭和11年7月               | 10月        |
| 反應室壓力kg/cm <sup>2</sup>        | 17.5                  | 17.5       |
| フラツシチャームバー壓力kg/cm <sup>2</sup> | 4.5                   | 4.5        |
| トランスファー温度                      | 重油爐°C<br>505<br>輕油爐°C | 490<br>515 |
| 反應室温度°C                        | 465                   | 470        |
| 原料油に對する收率                      |                       |            |
| 粗分解揮發油                         | 62%                   | 59%        |
| コ ー ク ス                        | 24%                   | 25%        |

分解ガス 原料油1klに付m<sup>3</sup> 123 141

第2表 分解條件と粗分解揮發油の性状

| 種 類            | (1)    | (2)    |
|----------------|--------|--------|
| 比 重 $d_4^{15}$ | 0.7450 | 0.7465 |
| 色 相            | 黒褐色    | 淡褐色    |
| 硫 黄 %          | 0.29   | 0.36   |
| タール酸 %         | 1.55   | —      |
| タール鹽基 %        | 2.35   | —      |
| オクタン價          | 62     | 69     |
| 分溜試験           |        |        |
| 初 溜 °C         | 25.0   | 27.0   |
| 10%溜出温度 °C     | 62     | 56     |
| 50% ”          | 139.5  | 123.5  |
| 95%溜出温度 °C     | 210.0  | 181.0  |
| 乾 點 C          | 200.0  | 193.0  |
| 總溜出量 %         | 98.8   | 97.7   |
| 残 渣            | 1.0    | 1.2    |

本結果に依れば撫順産頁岩油はパラフィン基原油に屬しオクタン價の低きことが豫想せらるるも、作業條件に依り揮發油の收率は稍々減少するもオクタン價を著しく上昇せしむること可能なり。此點に關しては既に大橋頼三氏(燃協・昭和11. 1436)が撫順ダブス分解工場の作業実績の發表に於て豫報せられ之が詳細なる原因に關しては第4編第10章に於て述ぶべし。

現在分解頁岩揮發油の精製は硫黄分並ゴム質多量なると且無色製品を要求する關係上。通常の硫酸洗滌法を採用す、精製設備としては夫々連續式洗滌装置及再蒸溜装置を使用す。前記2種の揮發油の精製工程及製品の性状を示せば第3及第4表の如し。



第3表 分解頁岩揮發油の精製工程

| 粗揮發油  | 濃度                                 | 使用量  | 平均損失       | 平均收率       |
|-------|------------------------------------|------|------------|------------|
| アルカリ洗 | 10% NaOH                           | 10%  | 5~10%      | 90~95      |
| 酸洗    | 90% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 3~5% |            |            |
| 水洗    |                                    |      |            |            |
| アルカリ洗 | 20% NaOH                           | 5%   | 13.3%      | 90~95      |
| 再蒸溜   |                                    |      |            |            |
| アルカリ洗 | 20% NaOH                           | 5%   | 13.3%      | 90~95      |
| 水洗    |                                    |      |            |            |
| 製品    |                                    |      | 18.3~23.3% | 76.7~81.7% |

第4表 作業条件と揮發油製品の性状

| 作業条件                               | (1)    | (2)    |
|------------------------------------|--------|--------|
| 比重 (d <sub>4</sub> <sup>15</sup> ) | 0.7320 | 0.7338 |
| 色相(セイボルト)                          | +25    | +25    |
| 反應試験                               | 中性     | ”      |
| 腐蝕試験                               | 着色を認めず | ”      |
| 硫黄%                                | 0.10   | 0.17   |
| ゴム質 mg/100cc                       | 5.0    | 7.0    |
| 炭化水素組成                             |        |        |
| 不飽和族%                              | 6.0    | 3.6    |
| 芳香族%                               | 10.9   | 13.8   |
| ナフテン%                              | 16.7   | 20.1   |
| パラフィン族%                            | 66.4   | 62.5   |
| オクタン價 (C.F.R.モーター法)                | 56     | 63     |
| 分溜試験                               |        |        |
| 初溜 °C                              | 37     | 32     |
| 10%溜出温度 °C                         | 64     | 63     |
| 50% ”                              | 125    | 123.5  |
| 95% ”                              | 185    | 182.5  |

|       |      |      |
|-------|------|------|
| 乾點 °C | 197  | 197  |
| 總溜出量% | 98.1 | 98.4 |
| 残渣%   | 0.5  | 0.5  |

本結果に依れば分解温度稍高き作業条件に於ては粗揮發油の精製は容易なるのみならず、製品の品質も亦著しく良好なる結果を示せり。オクタン價の上昇は主として其の炭化水素組成に於て明かなる如く芳香族及ナフテン族炭化水素の増加並に軽質分の増加に基くものなり。尙從來の重油工場より回収せる直溜揮發油は現在ダブス精製工場に於て混合し精製せらるるものにして、其のオクタン價は47なりしは直溜品なると軽質分に乏しき爲にして、頁岩揮發油に於ても分解品は直溜品に比しオクタン價高き關係を認め得べし。

既に述べたる如く分解温度低き場合に得たる粗製揮發油は精製困難なるのみならず、オクタン價著しく低かりしを以て、之が精製に綠色頁岩を利用する2, 3の方法に就て研究したるを以て次に述べんとす。

### 3 分解頁岩揮發油の精製法 (其の1)

從來分解揮發油の精製は先づアルカリ洗滌を行ひたる後濃硫酸洗滌を行ふを普通とす。然るに分解揮發油の如く特に多量の不飽和化合物を含むものを精製する場合には、濃硫酸洗滌に依り高次不飽和炭化水素其の他の不純物の外に比較的安定にして且アンチノック性成分として有用なる低次不飽和炭化水素にも作用して多量の酸滓の大部分は沈降除去し得るも尙一部分は油中に溶存しアルカリを加へて中和するも完全に除去し難く且往々乳化して油分の損失を招き更に又其の精製油は貯藏中に變質し易き缺點あり。此等の缺點を除く爲に今濃硫酸の使用を避けて中等濃度の硫酸を使用して洗滌し酸滓を除去しアルカリにて中和したる半製品に對し、少量の縮合剤例へば鹽化亞鉛、鹽化アルミニウム、鹽化鐵、鹽化銅又は酸性硫酸カリ等の無水物を能く混じたる吸着劑、例へば撫順産綠



色頁岩、酸性白土、膠狀珪酸類を適量添加して蒸溜することに依り、色相並臭氣良好にして貯藏中變質せざる安定なる製品を收率よく得ることを實驗的に確めたり。今分解頁岩揮發油に就て最も良好なる結果を得たる一例を示せば第5表の如し。

第5表

(1) 精製法

| 粗揮發油  | 濃度                                | 使用量 | 洗滌損失  |
|-------|-----------------------------------|-----|-------|
| アルカリ洗 | 10%NaOH                           | 10% | 38.1% |
| 酸洗    | 80%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2%  |       |
| アルカリ洗 | 10%NaOH                           | 5%  |       |
| 再蒸溜   | 活性頁岩 <sup>(10%鹽化)</sup><br>亞鉛含有   | 5%  |       |
| 製品收率  | 80.5%                             |     |       |
| 殘油    | 7.5%                              |     |       |

(2) 試製品の性状

|                                 |        |           |       |
|---------------------------------|--------|-----------|-------|
| 比重 d <sub>4</sub> <sup>15</sup> | 0.7451 | 初溜°C      | 38    |
| 反應試験                            | 中性     | 10%溜出温度°C | 71.5  |
| 腐蝕                              | 着色を認めず | 50% ”     | 127.5 |
|                                 |        | 95% ”     | 190.5 |
| 硫黄%                             | 0.28   | 乾點 °C     | 206   |
| ゴム質mg/100cc                     | 5.2    | 總溜出量%     | 98.8  |
|                                 |        | 殘渣%       | 1.0   |
| オクタン價<br>(C.F.R.モーター法)          | 57     | ガス及損失%    | 0.2   |

本結果に依れば試製品は先に述べたる90%硫酸使用の通常の洗滌に比し收率多くオクタン價大なることを知るべし。本實驗に於て半製品に單に吸着剤のみを加へて再蒸溜せる場合は頁岩重油の精製の場合と同様低次の構造簡單なる炭化水素は蒸溜中吸着剤の影響を受くることなく溜出せらるべきも、不飽和度高く構造最も複雑せる高次不飽和成分が主として作用を受け比較的低温の成分に分解するものなり。此結果として溜分の飽和度を高め溜分の收量を増加しピッチの生成量を減少することを得べしと雖も、色相並臭氣共未だ製品として不良なるを免れず。然るに

吸着剤に更に少量の強力なる縮合剤を混合したる物を使用する時は吸着作用と縮合作用との相互作用に依り、吸着剤若くは縮合剤を單獨添加再蒸溜したる場合に比し著しき効果を呈し、色相並臭氣優良にして極めて安定なる多量の製品を生ず。即ち此際吸着剤は縮合剤として其の接觸面を擴大し且油中に於て懸垂状態を保たしめ充分油類と接觸するを以て縮合作用を著しく増進せしむる効果あり。

4 分解頁岩揮發油の精製法 (其の2)

從來鑛油類の精製に於て金屬鹽類例へば硫酸鐵、鹽化アルミニウム等を使用し鑛油中のチオレフィン類を重合除去すること行はる。今吸着性を有する撫順産綠色頁岩が酸類に可溶性なる鐵及アルミニウムに著しく富める點を利用し、粉碎乾燥せる同頁岩に豫め適量の酸類を加へ金屬鹽類を充分に生成せしめ分解揮發油類の精製に應用することを得べし。酸類としては硫酸、鹽酸類の一種若くは一種以上を使用することを得べく又茲に生成せる金屬鹽類は使用酸の種類に應じ異り、例へば硫酸を使用する場合は鐵及アルミニウムの硫酸鹽類を、鹽酸を使用する場合は夫等の鹽酸鹽類を生じ、此等は何れも鑛油中のゴム質生成成分たるチオレフィン類の重合除去作用あり。綠色頁岩に對する硫酸の添加量は前記金屬鹽類を生ぜしむると共に遊離酸が存在する程度に加ふるものにして、實驗の結果綠色頁岩に對し濃硫酸30%内外(容量)を加へて1晝夜放置せるものを以て分解頁岩揮發油の洗滌を行ふものとす。此の遊離酸も亦吸着作用と相俟ち精製作用を助長し、各種の不純物を溶解除去するのみならず通常の洗滌法に比し有害なるアルキル鹽類を生ずること極めて少なし。本法に依る實驗の一例を示せば第6表の如し。

第6表

(1) 精製法



| 粗揮發油  | 濃度                                      | 使用量 | 洗滌損失 |
|-------|---|-----|------|
| アルカリ洗 | 10%NaOH                                 | 10% | 9.6% |
| 酸洗    | 40%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       | 5%  |      |
| 含酸頁岩  | 98%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30%含有 | 3%  |      |
| アルカリ洗 | 10%NaOH                                 | 5%  |      |
| 再蒸溜   |   |     |      |
| 製品收率  | 80.3%                                   |     |      |
| 残油    | 8.2%                                    |     |      |

(2) 試製品の性状

|                                 |        |            |            |
|---------------------------------|--------|------------|------------|
| 比重 d <sub>4</sub> <sup>15</sup> | 0.7458 | 初溜 °C      | 40         |
| 反応試験                            | 中性     | 10%溜出温度 °C | 78         |
| 腐蝕                              | 着色を認めず | 50% ”      | 127.5      |
|                                 |        | 95% ”      | 189.0      |
| 硫黄%                             | 0.56   | 乾点 °C      | 210.5      |
| ゴム質 mg/100cc                    | 14.8   | 總溜出量%      | 98.9       |
| オクタン價 (C.F.R.モーター法)             | 57     | 残渣% 及損失%   | 0.9<br>0.2 |

本結果に依れば試製品は收率及オクタン價は頁岩添加再蒸溜法と殆んど同一にして後者に比し色相稍々不良なるを缺點とす。洗滌中10%NaOH及40%硫酸洗滌は粗揮發油中のタール酸及タール鹽基を除去するために、斯かる豫備洗滌に依り次の含酸頁岩洗滌を有効ならしむることを得べし。而して含酸頁岩に於て濃硫酸30% (容量) を綠色頁岩粉に含有せしめたるもの故、綠色頁岩の吸着性に依り濃硫酸の作用は抑制せられ穏和に作用する利點あることを認めたり。

5 分解頁岩揮發油の精製法 (其の 3)

分解頁岩揮發油の洗滌に當り其のオクタン價が如何に低下し行くやを見たるに第7表の如き結果を得たり。

第7表の結果に依れば10%苛性ソーダ及10%硫酸使用の豫備洗滌に於て既にオクタン價の低下を見、アルカリ洗に於ては洗滌損失少なきに拘らずオクタン價の低下大なるはアルカリ可溶分即ちタール酸の除去に依

る。従来タール酸類は揮發油のオクタン價上昇剤として有効なることは知らる。

第7表

|                                      | 使用量 | 損失    | 比重 d <sub>4</sub> <sup>15</sup> | 粗揮發油に對するオクタン價の低下 |
|--------------------------------------|-----|-------|---------------------------------|------------------|
| 粗揮發油                                 |     |       |                                 | 0                |
| 10% NaOH洗                            | 10% | 2%    | 0.7560<br>0.7510                | - 3              |
| 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 洗 | 10% | 4%    | 0.7465                          | - 6              |
| 90% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 洗 | 6%  | 5%    | 0.7413                          | - 11             |
| 再蒸溜                                  |     | 13.3% | 0.7320                          | - 7              |

次に90%硫酸洗滌に於て更にオクタン價の著しく低下することは有効オレフィン類の除去せられたることを示す。最後に洗滌油を再蒸溜したる場合オクタン價の上昇を來せるはオクタン價低き残油を除去せるためなり。一般に同一揮發油に於て乾點低き場合はオクタン價を上昇するを常とするものにして例へば本揮發油に於て乾點190°のものを185° (94% トップ)、170° (80% トップ)、150° (62% トップ) に於てオクタン價の上昇は夫々3, 6, 12なる結果を得たり。

要するに本結果に依れば洗滌に依るオクタン價の低下は分解頁岩揮發油の如く不純物を比較的少量に含有するものは豫備洗滌に於て著しく低下するものなることを知るべし。

依つて次に豫備洗滌の際の廢液より回収せるタール酸及タール鹽基の精製品として前者は210°以下の溜分、後者は200°以下の溜分を精製揮發油に少量加へたる際のオクタン價の上昇を検したる結果第8表の如し。

第8表

| 種類       | 比重 d <sub>4</sub> <sup>15</sup> | オクタン價の上昇 |
|----------|---------------------------------|----------|
| 原試料      | 0.7320                          | 0        |
| タール酸1%添加 | 0.7430                          | + 3      |
| ” 2% ”   | 0.7470                          | + 4      |



|                          |        |     |
|--------------------------|--------|-----|
| タール酸添加4% ”               | 0.7595 | + 6 |
| クレゾール2% ”                | 0.7468 | + 6 |
| タール鹽基2% ”                | 0.7435 | + 2 |
| タール酸1% } 添加<br>タール鹽基2% } | 0.7460 | + 4 |

本結果に依ればタール酸及タール鹽基はオクタン價の上昇に有効にして、就中タール酸はタール鹽基の2倍の効力を有することを示せり。而してタール酸及クレゾールを各2%添加せる場合を比較するにクレゾールの方有效なりしはタール酸は高き溜分を含む粗製品なるためなるべし尙此等タール酸及タール鹽基は比重大なるため、添加揮發油は何れも比重の増加を示せり。又色相は多少着色を來たし、臭氣はタール鹽基以外は大差なし。

以上の豫備實驗に依り分解頁岩揮發油中のタール酸は少量の添加に依りオクタン價の上昇に極めて有效なることを認めたるを以て、揮發油洗滌の際リーダ廢液よりタール酸を回収し製品に加へ製品のオクタン價の低下を防止し得べし。然れどもタール酸を回収し添加の際は之を充分精製せざれば製品の色相を著しく不良ならしむる等工業的に實施上手數を要すること多し。依て今同揮發油中の含有タール酸を其の儘利用する如き精製法を案出せり。

元來分解頁岩揮發油中に含有さるるタール酸類は濃硫酸洗滌の際有効オレフィン類と共に一部除去せられ、次でアルカリ洗滌に依り完全に除去せらるるものなるを以て、先づ濃硫酸の使用を避け種々なる濃度に於て試験せる結果80~85%濃度の硫酸が有効オレフィン並タール酸の保存に適當なることを實驗的に確めたり。次に硫酸洗滌後酸滓及遊離硫酸等の除去にはアルカリ洗滌の代りに酸滓除去後直ちに適當量の粉末吸着剤を加へて充分攪拌し吸着法に依り不純物の除去法並中和を行ひ靜置に依り廢吸着剤を除き再蒸溜に附するものとす。再蒸溜油は色相の程度に依

り必要ある時は更に少量の吸着剤を加へて仕上脱色を行ふものとす。今實驗結果の一例を示せば第9表の如し。

第9表

(1) 精製法

| 種類   | (1)      | (2)   | (3)   | (4)      |
|------|----------|-------|-------|----------|
| 粗揮發油 |          |       |       | 10%アルカリ及 |
| 硫酸洗  | 濃度 80    | 85    | 90%   | 90%硫酸洗滌法 |
|      | 使用量 4”   | 4”    | 4”    | 5”       |
| 吸着劑洗 | 綠色頁岩粉 5” | 5”    | 5”    | —        |
| 洗滌損失 | 10”      | 10.5” | 11.0” | 10”      |
| 再蒸溜  |          |       |       |          |
| 脱色   | 活性頁岩粉 2” | 2”    | 2”    | —        |
| 製品收率 | 79.5”    | 78.5” | 78.2” | 76.7     |
| 殘油   | 7.0”     | 7.8”  | 8.0”  | 6.2      |

(2) 試製品の性状

| 種類            | (1)    | (2)     | (3)    | (4)    |
|---------------|--------|---------|--------|--------|
| 比重 $d_4^{15}$ | 0.7485 | 0.7470  | 0.7455 | 0.7320 |
| 色相(セイボルト)     | 9.50   | 15.50   | 23.25  | 25     |
| 反應試驗          | 弱酸性    | ”       | ”      | 中性     |
| 酸價            | 0.50   | 0.44    | 0.13   | 無      |
| 腐蝕試驗          | 着色を認めず | ”       | ”      | ”      |
| 硫黃%           | 0.26   | 0.24    | 0.24   | 0.10   |
| ゴム質 mg/100cc  | 10.0   | 15.6(?) | 5.2    | 5.0    |
| タール酸含有量%      | 約 1.0  | 約 1.0   | 約 0.3  | 無      |
| オクタン價         | 62     | 60      | 57     | 56     |
| 分溜試驗          |        |         |        |        |
| 初溜 °C         | 40     | 40      | 40     | 37     |
| 10%溜出温度 °C    | 71     | 71      | 74.5   | 64     |



|           |       |       |       |      |
|-----------|-------|-------|-------|------|
| 50%溜出温度°C | 134   | 133   | 127.0 | 125  |
| 95%溜出温度°C | 194.5 | 193.5 | 188.5 | 185  |
| 乾 點 °C    | 211.5 | 208   | 206.5 | 197  |
| 總 溜 出 量%  | 99.0  | 98.9  | 99.1  | 98.1 |
| 殘 渣%      | 0.8   | 0.9   | 0.7   | 0.5  |
| ガス及損失%    | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 1.4  |

本結果に依れば硫酸洗滌後アルカリの代りに吸着剤を使用する方法は製品の収率多く、硫酸の濃度の低きに従ひ収率増加を示せり。次に製品の性状を見るに硫酸の濃度低きに従ひ比重を増加し又酸價を増加しタール酸含有量を増加す。分溜試験に於て乾點高きはタール酸を含有するためなり。オクタン價は豫想の如く著しく増加を示せり。之に依り硫酸の濃度は80~85%を適當とすべし。

之を要するに本精製法に依れば色相並硫黄含有量等に於て従來の製品に劣るもタール酸を含有するためオクタン價著しく高く且又収率多く能く所期の目的を達し得たり。尙本法の如き精製法は一般にタール酸を比較的多量に含有する分解揮發油類、例へばタール分解揮發油、石炭液化揮發油類にも應用し得らるべし。

#### 6 總 括

綠色頁岩の利用に依る分解頁岩揮發油の精製に関する實驗を總括すれば次の如し。

ダブス式分解蒸溜装置に依り頁岩粗油より分解頁岩揮發油を製造する場合、分解作業條件と得たる粗分解揮發油の性状、精製の難易、製品の品質との關係を明かにせり。

次に分解頁岩揮發油は精製に依る洗滌損失多く且オクタン價の低下大なるを以て、オクタン價を低下せず収率多き精製法として綠色頁岩を利用する2,3の新しき方法に就て述べたり。即ち(1)80%硫酸にて洗滌後少

量の縮合剤を包含せしめたる綠色頁岩を添加再蒸溜する方法、(2)含酸綠色頁岩にて洗滌する方法及(3)80~85%硫酸にて洗滌後アルカリ中和を行はず綠色頁岩にて中和する方法に依り通常の洗滌法に比しオクタン價高く且収率多き製品を得たり。

## 第4章 分解頁岩揮發油の着色現象 と綠色頁岩の利用

### 1 緒 言

分解揮發油の精製上考慮すべき點の一は其の色相なり。元來分解揮發油製品は精製直後無色透明なるものも貯藏中多少の着色は免れざるを通常例とす。而して分解揮發油の色相の安定度は其の精製方法並製品の貯藏條件等に依り影響せらるること多し。今分解頁岩揮發油製品に就て通常の硫酸及アルカリ洗滌を行ひたる無色透明の精製品が特に夏季に於て石油罐詰後幾何も經ずして一部急激なる着色を認め、之を取出し直射日光に數十分間曝露するに無色に褪色する現象あることを發見せり。本報は之が着色現象並防止法に就て實驗せる結果なり。

### 2 製品の着色現象

分解頁岩揮發油の試料は昭和11年7月製油工場に於て精製せるものにして其の性状を示せば第1表の如し。

第1表 試料の性状

|                |        |            |      |
|----------------|--------|------------|------|
| 比 重 $d_4^{15}$ | 0.7320 | 初 溜 °C     | 37   |
| 反 應 試 驗        | 中 性    | 10%溜 出 温 度 | 64   |
| 腐 蝕            | 着色を認めず | 50% ”      | 125  |
| ゴ ム 質 mg/100cc | 5.0    | 95% ”      | 185  |
| 硫 黄%           | 0.10   | 乾 點 °C     | 197  |
| 色 相 (セイボルト)    | 23.3   | 總 溜 出 量%   | 98.1 |
| オ ク タ ン 價      | 56     | 殘 渣%       | 0.5  |



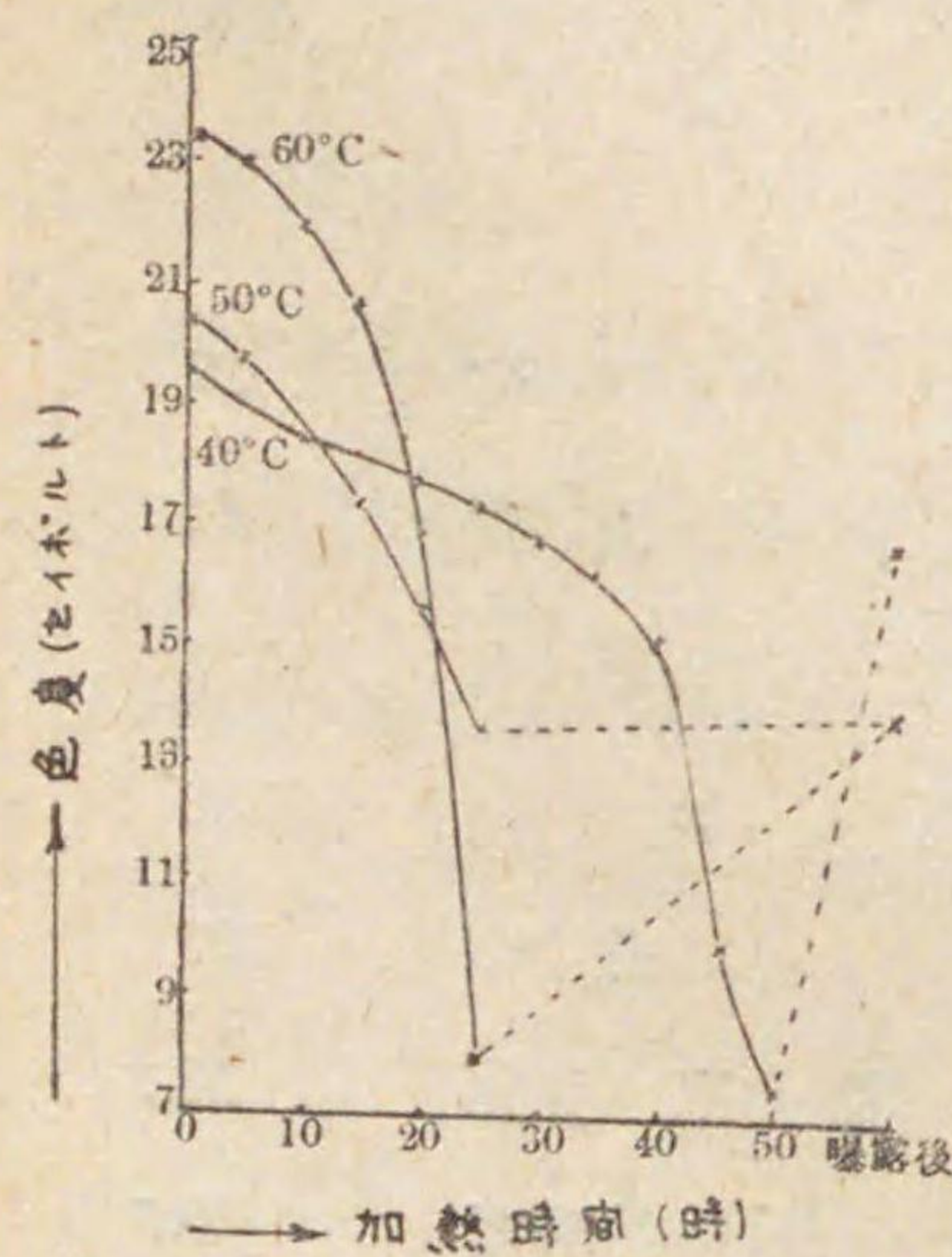
今分解頁岩揮發油製品の着色現象を知るため密閉器中に於ける試料の着色促進方法として500cc有色壘中に200ccの試料を採り日光の影響を避け温度のみに依る色相の變化を検したり。

第2表 製品の着色試験

| 加熱温度°C | 色度(セイボルト) |        |        |
|--------|-----------|--------|--------|
|        | (1)60°    | (2)50° | (3)40° |
| 0      | 23.38     | 20.30  | 19.50  |
| 5      | 22.94     | 19.80  | 18.80  |
| 10     | 21.88     | 18.40  | 18.30  |
| 15     | 20.90     | 17.38  | 18.10  |
| 20     | 16.75     | 15.63  | 17.75  |
| 25     | 8.00      | 13.50  | 17.25  |
| 30     | —         | —      | 16.75  |
| 35     | —         | —      | 16.25  |
| 40     | —         | —      | 15.00  |
| 45     | —         | —      | 10.00  |
| 50     | —         | —      | 7.50   |
| 日光曝露後  | 13.67     | 13.83  | 16.63  |

試料の加熱は恒温槽中に於て行ひ加熱温度は40°, 50°, 60°Cとし、各温度に於て5時間毎に取出し着色の程度をセイボルト比色計に依り測定し

第1圖 製品の着色試験



再び加熱時間は25~50時間繼續せり。斯くして試料の温度及時間に對する着色の影響を検したる後、着色試料を無色壘に移し戶外日光に1日間曝露し褪色の有無を試験せり。以下各種試料の着色試験は凡て本法に依りたり。本實驗に於て原試料の色相異なるは試料を室内に貯藏中に於ても着色の進むことを示すものにして實驗は60°, 50°, 40°Cの順序に行ひたり。加熱温度60° 及50°

50° の場合には25時間、40° の場合には着色緩慢なりしたため50時間加熱を繼續し最後に夫々日光曝露試験を行ひたり。試料の着色促進試験結果を示せば第2表及第1圖の如し。

本結果に依れば各温度共加熱時間の進むに従ひ試料の色相不良となり、一定時間後には急激なる色相の低下を來せり。又加熱温度は高きに従ひ色相の變化急激にして50° 及60° に於ては急速なるも40° に於ては緩慢なり。日光曝露試験に依れば何れも褪色し40° の場合最も大にして60° 之に次ぎ50° に於ては僅かに褪色す。褪色の程度は何れも原試料の色度に回復せず。而して加熱温度低きものは褪色容易なるものの如し。

### 3 製品の着色と品質との關係

次に製品の着色と揮發油の品質との關係を見るため製品、自然着色製品及同褪色製品の3試料に就て分析せる結果第3表の如し。

第3表の分析結果に依れば製品の着色と品質との關係は揮發油の規格分析程度に於ては殆んど差異を認めず。但し茲に注目すべきはゴムの増加せる點にして一般に分解揮發油の色相の進行とゴムの増加は當然にして、褪色試料に於ては一見色相良好となれる如きも日光曝露の際の激しき酸化を受けて無色半透明となり、ゴムの質は一部白色沈澱物として認め得たる外大部分は可溶状態として存在し、従てゴムの定量結果は著しく高き結果を示せるものなるべし。然れども之がゴムの質は未だ僅少にして製品のオクタン價の低下には何等影響なきことを知るべし。元來ゴムの生成に依るオクタン價の低下は長期貯藏に依り多量のゴムの沈澱せる際始めて認めらるる現象にして此點に關して今後の調査に俟たざるべからず。又揮發油製品の取扱に際し直射日光に曝露さるる場合は實際上なきを以て褪色製品のゴム質多かりし點は促進酸化の結果なり。

第3表 各種製品の分析表



| 種類            | (1)製品    | (2)着色製品 | (3)褪色製品  |      |          |      |
|---------------|----------|---------|----------|------|----------|------|
| 色相(セイボルト)     | 23.3     | 13.7    | 21.4     |      |          |      |
| 比重 $d_4^{15}$ | 0.7320   | 0.7320  | 0.7320   |      |          |      |
| 反應試験          | 中性       | ”       | ”        |      |          |      |
| 腐蝕 ”          | 着色を認めず   | ”       | ”        |      |          |      |
| ゴム質mg/100cc   | 5.0      | 8.5     | 16.0     |      |          |      |
| 硫黄%           | 0.104    | 0.105   | 0.105    |      |          |      |
| オクタン價         | 56       | 56      | 56       |      |          |      |
|               | % 溜出量 總量 |         | % 溜出量 總量 |      | % 溜出量 總量 |      |
| 分溜温度 °C       | 溜出量      | 總量      | 溜出量      | 總量   | 溜出量      | 總量   |
| 70迄           | 14.3     | 14.4    | 14.3     | 14.3 | 13.8     | 13.8 |
| 100 ”         | 16.8     | 31.2    | 17.3     | 31.6 | 16.8     | 30.6 |
| 120 ”         | 15.0     | 46.2    | 14.9     | 46.5 | 15.4     | 46.0 |
| 140 ”         | 14.2     | 60.4    | 14.3     | 60.8 | 14.6     | 60.8 |
| 160 ”         | 17.4     | 77.8    | 16.6     | 77.4 | 17.6     | 78.2 |
| 180 ”         | 15.4     | 93.2    | 15.9     | 93.3 | 15.4     | 93.6 |
| 195 ”         | 4.4      | 97.6    | 4.1      | 97.4 | 4.2      | 97.8 |
| 195以上         | 0.5      | 98.1    | 0.6      | 98.0 | 0.5      | 98.3 |
| 初溜 °C         | 37       |         | 37       |      | 38       |      |
| 10%溜出温度 °C    | 64       |         | 64       |      | 64       |      |
| 50% ”         | 125      |         | 125      |      | 126      |      |
| 95% ”         | 185      |         | 185      |      | 185      |      |
| 乾点 °C         | 197      |         | 197      |      | 197      |      |
| 總溜出量%         | 98.1     |         | 98.0     |      | 98.3     |      |
| 残渣%           | 0.5      |         | 0.6      |      | 0.5      |      |

#### 4 製品の溜分と着色現象

製品の溜分と着色現象との関係を見るため製品を蒸溜に附し得たる溜分7種に就て加熱温度60°に於て25時間製品同様促進着色試験を行ひた

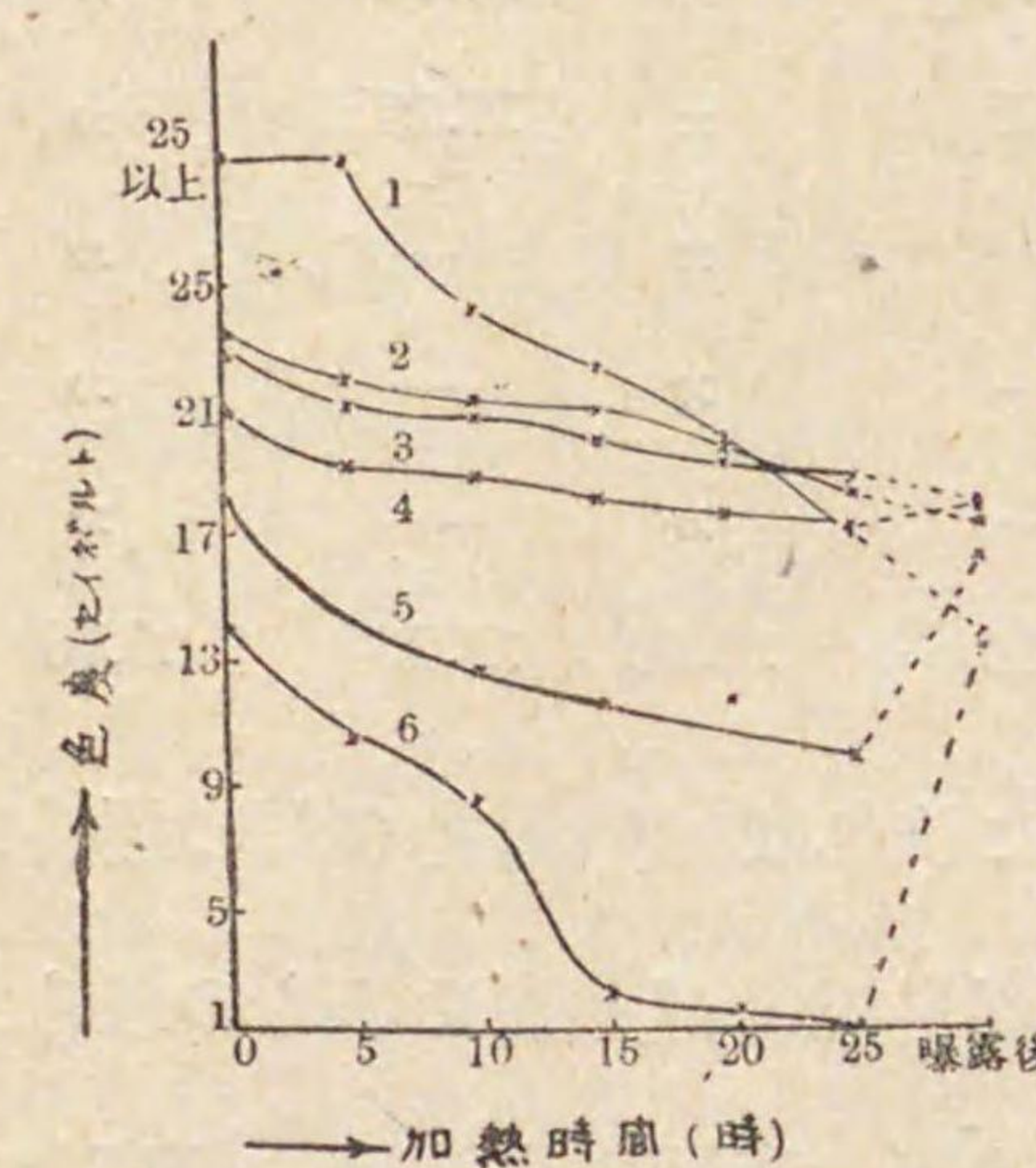
る結果第4表及第2圖の如し。

第4表 製品溜分と着色性

| 溜分      | °C    | 色度(セイボルト) |          |          |          |          |          |        |
|---------|-------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|
|         |       | 150°以下    | 150~160° | 160~170° | 170~180° | 180~190° | 190~200° | 200°以上 |
|         | 溜出量%  | 62        | 8        | 8        | 9        | 8        | 3        | 2      |
| 加熱時間(時) | 0     | 25以上      | 23.44    | 22.81    | 21.25    | 18.20    | 13.83    | -2.50  |
|         | 5     | ”         | 21.87    | 21.19    | 19.30    | 14.17    | 10.50    | -9.00  |
|         | 10    | 24.25     | 21.31    | 20.90    | 18.70    | 12.67    | 8.50     | -9以下   |
|         | 15    | 22.25     | 20.90    | 19.80    | 18.00    | 11.50    | 2.00     | ”      |
|         | 20    | 20.40     | 19.60    | 19.20    | 17.63    | 11.50    | 1.50     | ”      |
|         | 25    | 17.13     | 18.10    | 18.80    | 17.13    | 9.50     | 1.00     | ”      |
|         | 日光曝露後 | 13.50     | 17.00    | 17.63    | 17.50    | 16.00    | 13.00    | -2.00  |

第2圖 製品の溜分と着色試験

- 150°迄溜分
- 150~160°迄溜分
- 160~170° ”
- 170~180°溜分
- 180~190° ”
- 190~200° ”



本結果に依れば製品各溜分の色相は溜分の高きに従ひ濃厚にして之が着色試験に於ける色度の變化は輕質溜分に於て少なく、重質溜分に於て著しきことを示す。大體に於て試験前の色度に比例して變化の傾向あることを認めたり。次に25時間加熱せる後日光に曝露し褐色の有無を調査するに170°以上の溜分4種は悉く殆んど原試料の色度に近き迄に褪色せるも170°以下の溜分3種は褪色せずして何れも色度の増加を示せり。即ち不安なる一時着色を生ずる部分は大體に於て170°以上の重質溜分に屬すること明かなり。然るに170°以下の輕質溜分に於ては之を認めず寧ろ永久着色を示せり。

#### 5 綠色頁岩處理製品の色相安定度

次に製品の斯かる急激なる着色防止の一方法として吸着劑處理に依る

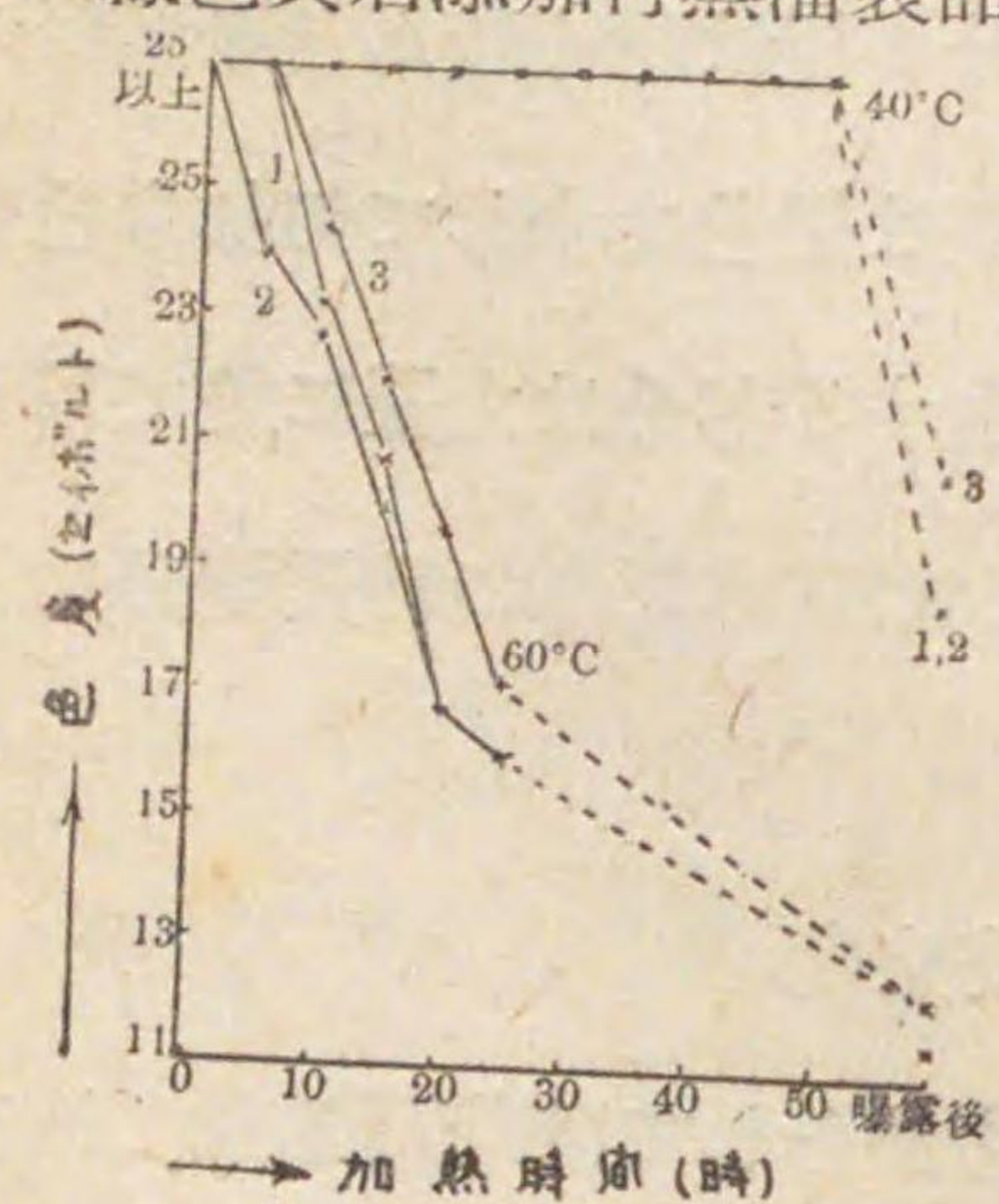


効果を検することとせり。吸着剤としては酸性白土代用品として既に研究せる撫順産綠色頁岩を活性化したる活性頁岩並比較のため酸性白土を使用せり。製品に對する吸着剤の使用量は2%とし、活性頁岩及酸性白土に依る製品を濾過せるもの並に活性頁岩添加製品を再蒸溜せるもの3種の處理製品に就て加熱溫度40°及60°に於て25~50時間加熱し前記同様促進着色試験を行ひたる結果を示せば第5表及第3圖の如し。

第5表 吸着劑處理製品の着色試験

| 種 類     | 色度(セイボルト) |       |           |       |           |       |
|---------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
|         | (1)酸性白土濾過 |       | (2)活性頁岩濾過 |       | (3)同添加再蒸溜 |       |
|         | 60°       | 40°   | 60°       | 40°   | 60°       | 40°   |
| 加熱溫度°C  | 60°       | 40°   | 60°       | 40°   | 60°       | 40°   |
| 加熱時間(時) | 0         | 25以上  | 25以上      | 25以上  | 25以上      | 25以上  |
|         | 5         | ”     | ”         | 24.00 | ”         | ”     |
|         | 10        | 23.31 | ”         | 22.81 | ”         | 24.50 |
|         | 15        | 20.80 | ”         | 20.00 | ”         | 22.00 |
|         | 20        | 16.75 | ”         | 16.75 | ”         | 19.70 |
|         | 25        | 16.00 | ”         | 16.00 | ”         | 17.13 |
|         | 30        | —     | ”         | —     | ”         | —     |
|         | 40        | —     | ”         | —     | ”         | —     |
|         | 50        | —     | ”         | —     | ”         | —     |
|         | 日光曝露試験    | 12.20 | 18.70     | 11.50 | 18.60     | 12.20 |

第3圖 綠色頁岩處理製品の着色試験  
 1 酸性白土濾過製品  
 2 綠色頁岩 ”  
 3 綠色頁岩添加再蒸溜製品



本結果に依れば加熱溫度60°の場合に於ては活性頁岩添加再蒸溜せるもの最も良く酸性白土濾過、活性頁岩濾過の順序なりしも此等の差は僅少なり。而して40°の場合に於ては3種共加熱50時間に到るも未だ色度25以上にして着色に到らず。日光曝露試験に於ては3種共色度増加するも褪色現象を認めず。故に製品中の不安定なる着色成分の除去に對しては活性頁岩は酸性白土と同

様有效なることを示せり。

故に一般に吸着劑が分子量大なる不飽和化合物を比較的能く吸着する事實、並製品の一時着色を惹起する成分は重質溜分中に存在する事實に鑑み製品の吸着劑處理に依り此等の不安定成分が吸着除去されたることは明かなり。即ち一般に分解揮發油製品の色相の安定化に吸着劑仕上の有效なることは斯かる理由に依り充分説明し得らるべし。

6 總 括

分解頁岩揮發油の着色現象と綠色頁岩の利用に關する實驗結果を總括すれば次の如し。

- 1 製品の加熱促進に依る着色現象に依れば加熱溫度50°C以上に於ては著しく大にして常溫に於ける變化は極めて緩慢なり。着色試料は日光曝露に依り褪色するも原試料の色度に回復せず。
- 2 普色製品はゴム質を少しく増加せる程度にして、オクタン價には變化なし。
- 3 製品の各溜分と着色性との關係は溜分の高きに従ひ着色程度大にして、褪色現象は170°以上の溜分に於て之を認めたり。
- 4 製品を少量の活性頁岩に依り處理する時は酸性白土と同様製品の色相著しく安定化し日光に曝露するも褪色現象を認めず。
- 5 要するに分解頁岩揮發油の一時着色現象は170°以上の重質溜分に存在する微量のチオレフィン類の存在と之が夏季氣溫高き場合の酸化に依るものなるべく、吸着劑の處理に依り之が現象の消滅せるは一般吸着性の理論に基き、吸着劑は分子量大にして不飽和度高き化合物を比較的能く吸着する事實と符合するものなり。



## 總 括

第3編を總括するに頁岩油に對する綠色頁岩の作用は油分に強くパラフィン分に弱く分解作用に於ても高次不飽和化合物に選擇的なることを明かにせり。又頁岩油の酸性分、鹽基性分及中性分の各成分に對する綠色頁岩の作用並綠色頁岩に依る吸着物質を精査したる結果に基き、綠色頁岩に依る頁岩油精製の理論的考察を行ひたり。

而して綠色頁岩に依る頁岩重質油類の特殊精製法として工業的に實施容易なる活性頁岩添加再蒸溜法を案出せり。次に分解頁岩揮發油の精製に關しても綠色頁岩を利用し得る場合に就て2~3例示し、此等の方法に依り比較的オクタン價高く安定にして且收率多き製品を得べきことを述べたり。又同揮發油の着色現象に就て觀察し之が防止法として活性頁岩又は酸性白土仕上の有效なることを述べたり。

## 第4編 高速内燃機關燃料として撫順産頁岩油の利用に關する研究



## 第4編 高速内燃機関燃料として撫 順産頁岩油の利用に関する 研究

### 要 旨

今日液体燃料として最も重要な用途は高速内燃機関燃料なり。高速内燃機関燃料としては揮発油及ディーゼル油なるが撫順産頁岩油が第1編に述べたる如くパラフィン基頁岩油に属する見地より、著者は揮発油の製造よりも高速ディーゼル油の製造が最も適切なる利用法と考へ後者の研究に重点を置きたり。従つて本編は殆ど頁岩油より高速ディーゼル油の製造に関する多数の實驗を収録せるものにして、揮発油に関する事項は單に比較のため掲ぐるに止めたり。

第1章に於ては頁岩揮発油のオクタン價測定結果を述べて同揮発油の品質を明かにし、第2章に於ては頁岩輕油のセテン價測定結果を述べて總括的に頁岩油が高速ディーゼル油製造の資源として適當なる事を述べたり。

第3~5章に於てはC.F.R. モーター法に依るセテン價測定條件の吟味に依り測定値の精度を確め、次で計算値との關係、著者の提案せるオクタン價との關係式を擧げ且原油指數を提唱せり。

第6~9章に於ては高速ディーゼル油として特に重要な發火燃焼性と炭化水素組成との關係を定量的に明かならしむるため、先づ溶劑法並に硫酸法に依り頁岩油より分離せる各炭化水素族の發火性を明かにし、次に天然及人造石油原油類と頁岩油との比較、市販輕油類と頁岩油との比較、頁岩油に對するセテン價上昇劑の効果に關し述べたり。

第10~11章に於ては頁岩油を加工せる場合即ち分解、水素添加及精製せる場合に發火性に及ぼす影響を述べたり。

最後に第13~15章に於ては發火性に富む頁岩油の應用に關し述べたるものにして、頁岩油は發火性乏しき各種油類に配合して始動燃料として利用し得る事、セテン價測定用副標準燃料の製造、最後に頁岩油より自動車及航空機用等各種高速ディーゼル油製造の要諦を述べたり。



# 第1章 C.F.R. モーター法に依る頁岩揮發油のオクタン價測定に就て

## 1 緒言

撫順製油工場に於ては昭和5年操業と同時に粗油蒸溜の際のトッピング揮發油並に單獨罐に於てコークス迄分解蒸溜の際のガスより回収せるスクラッピング揮發油の兩者を混合精製し直溜頁岩揮發油として市販せる當時は未だオクタン價は問題とならざりき。然るに其後滿洲國に於ける急激なる揮發油の需要に鑑み、昭和11年より粗油の分解に依るダブス式分解揮發油工場の操業を開始し本格的に頁岩揮發油の製造に際し其オクタン價は漸く重要視せらるるに至れり。爾來C.F.R. 機關を設置し製品のオクタン價測定に依り分解及精製作業の合理化に資したり。本章は此等頁岩揮發油の品質特にオクタン價に關する研究を纏めたるものなり。

## 2 オクタン價の測定

著者は揮發油類のノッキング性試験用として現在最も合理的なるC.F.R. 機關を採用し C.F.R. モーター試験法に依りオクタン價を測定せり、オクタン價は1926年 Edgar 氏に依つて始めて提唱せられ、現在ノッキング性の表示法として最も一般的のものなり。標準燃料としてイソオクタン及正ヘプタンを使用するものにして次の如き性状を有す。

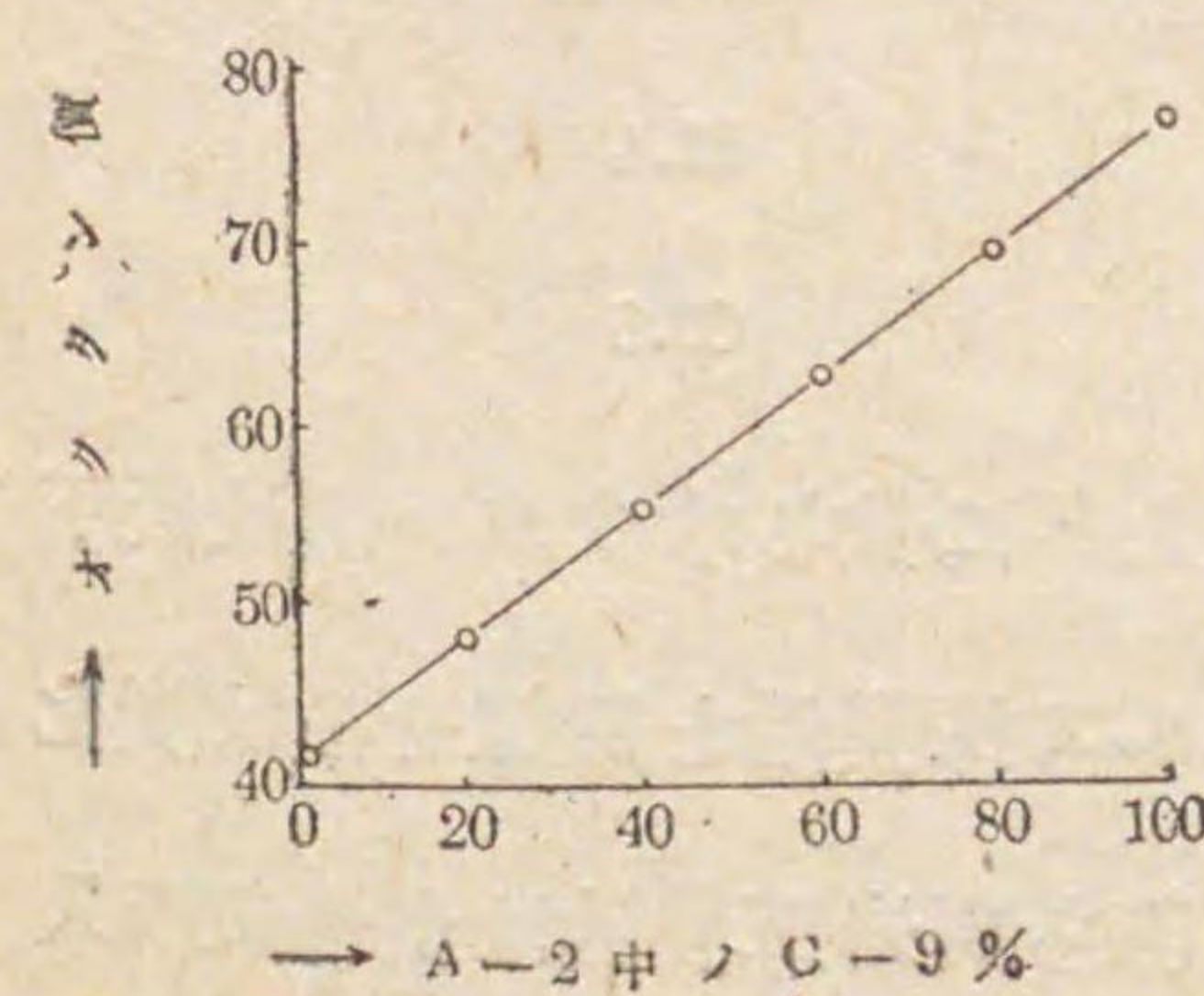
| 化學式   | 分子量    | 比重<br>d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | 屈折率<br>n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | 沸點<br>760mm<br>°C | 凝固點<br>°C |
|---|--------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-----------|
| イソオクタン(C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | 114.14 | 0.6918                             | 1.3921                              | 99.3              | -107.7    |
| 正ヘプタンC <sub>7</sub> H <sub>16</sub>                                     | 100.13 | 0.6836                             | 1.3877                              | 98.4              | -90.7     |

次にC.F.R. 委員會の規定せるC.F.R. モーター法に依るオクタン價測定の標準運轉條件を示せば第1表の如し。

第1表 標準運轉條件

|        |  |
|--------|--|
| 回轉數    | 900r.p.m.                                |
| 冷筒水温度  | 96~102°C                                 |
| 冷却液    | 蒸溜水又はエチレングリコール                           |
| 潤滑油    | S.A.E. No. 30                            |
| 潤滑油壓力  | 每平方吋 25~30封度                             |
| 瓣間隙    | 吸氣瓣 0.008吋<br>排氣瓣 0.001吋                 |
| 點火時間   | 壓縮比 5にて 26度前<br>" 6 " 22 "<br>" 7 " 19 " |
| 點火栓    | Champion spark plug會社 8號栓<br>間隙 0.025吋   |
| 絞瓣開度   | 90度(全開)                                  |
| 混合比    | ノッキングを最大ならしむる如く調整す                       |
| 混合氣温度  | 300°F(電熱器を使用す)                           |
| バウシンゲン | 接觸子間隙 0.003~0.005吋                       |

今或る揮發油のオクタン價とは一定の運轉條件に於て、供試油とノッキングの強さ同一なるオクタン・ヘプタン混合物中のオクタン容量%を整数にて表はせるものなり。標準燃料は頗る高價なるを以て日常の測定試験には副標準燃料としてA-2(オクタン價42)及C-9(オクタン價73)を使用し副標準燃料のオクタン價曲線はオクタン、ヘプタンの混合物を



以て補正するものにして、著者が求めたる混合補正曲線を示せば第1圖の如し。

第1圖 A-2、C-9混合補正曲線



3 混合氣溫度が頁岩揮發油のオクタン價

に及ぼす影響

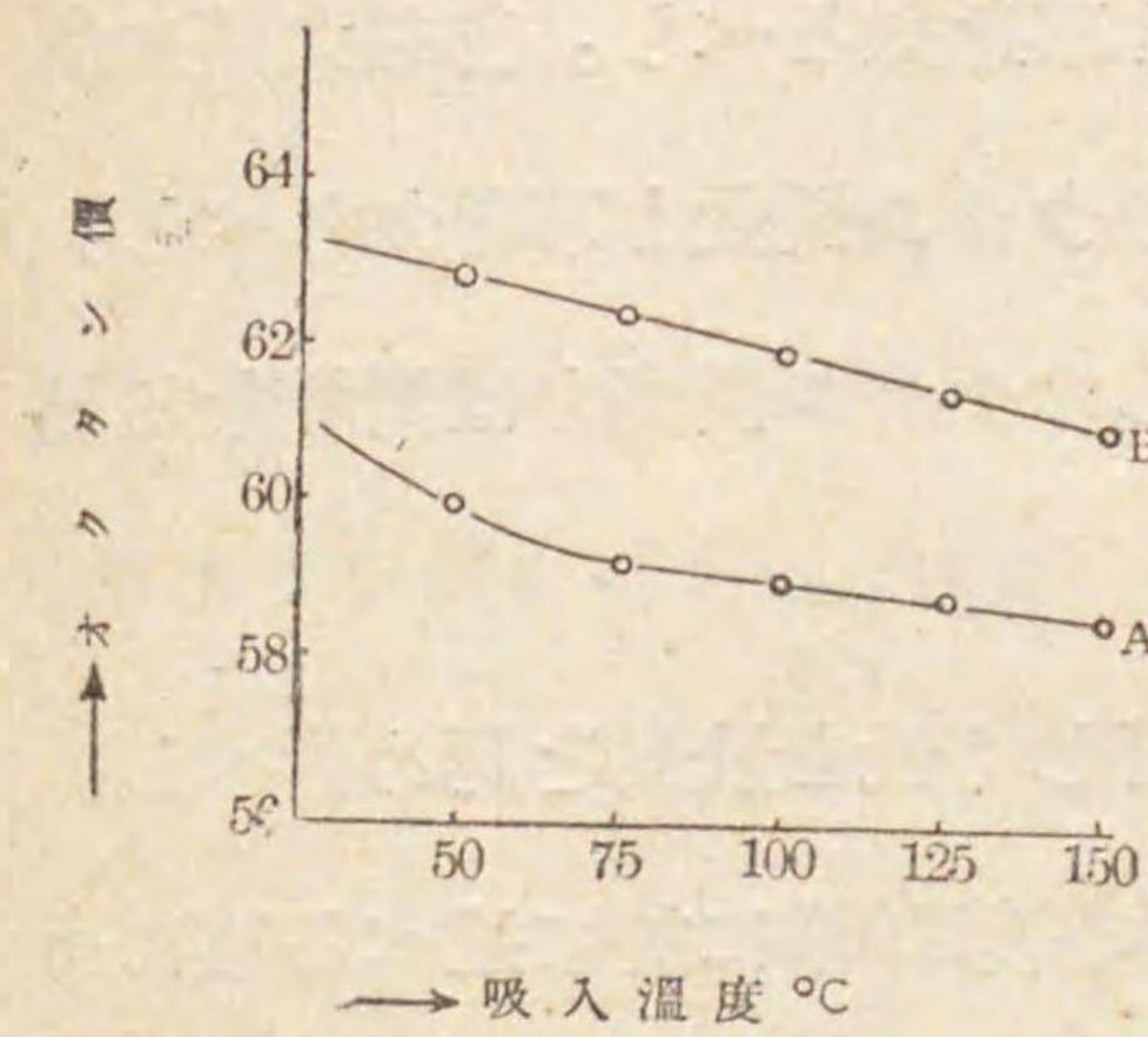
揮發油類のアンチノック性は混合氣吸入溫度又は氣筒溫度に依るアンチノック性の差小なるもの程使用上良質燃料と認められ通常パラフィン系炭化水素を最良とし芳香族炭化水素は最も劣るものなり。今頁岩分解揮發油と市販ケツトルマンヒルス直溜揮發油に就て吸入溫度とオクタン價との關係をC.F.R.機關に依り比較せる結果第2表及第3圖の如し。

第2表 混合氣吸入溫度とオクタン價との關係

| 種類               | 頁岩揮發油  | ケツトルマンヒルス揮發油 |
|------------------|--------|--------------|
| 比重( $d_4^{15}$ ) | 0.7410 | 0.7285       |
| 初溜 °C            | 39.5   | 42.5         |
| 10%              | 72.5   | 68.5         |
| 50%              | 134.5  | 112          |
| 95%              | 191.5  | 163          |
| 乾點               | 208.0  | 177          |
| 不飽和%             | 6.9    | 0.8          |
| 芳香族%             | 18.6   | 7.9          |
| ナフテン族%           | 10.4   | 28.8         |
| パラフィン族%          | 64.1   | 62.5         |
| 各るオクタンに於ける       | 50°C   | 60.0         |
|                  | 75     | 59.3         |
|                  | 100    | 59.0         |
|                  | 125    | 58.9         |
|                  | 150    | 58.6         |

本結果に依れば頁岩揮發油の吸入溫度の上昇に依るオクタン價は低下するも其差著しからずしてケツトルマンヒルス揮發油と類似せるは炭化水素組成に於て大差なきためと考へらる。即ち頁岩揮發油は混合氣吸入

溫度に依るオクタン價の變化なく、實用上優良燃料なる事を知るべし。



第2圖 混合氣吸入溫度とオクタン價との關係

A 頁岩揮發油

B ケツトルマンヒルス揮發油

4 頁岩揮發油の種類とオクタン價との關係

撫順頁岩揮發油はダブス式分解工場に於て頁岩粗油より製造せる分解揮發油に從來の直溜揮發油を混合精製せらる。今此等直溜及分解揮發油並に頁岩軟蠟を分解水素添加(第11章参照)せる際の試製水添揮發油に就て性状並にオクタン價を示せば第3表の如し。

第3表 頁岩揮發油の種類とオクタン價

| 試料番號             | 1      | 2      | 3      | 4      |
|------------------|--------|--------|--------|--------|
| 種類               | 直溜揮發油  | 分解揮發油  | 分解揮發油  | 水添揮發油  |
| 比重( $d_4^{15}$ ) | 0.7415 | 0.7320 | 0.7338 | 0.7375 |
| 初溜°C             | 71     | 37     | 32     | 64.5   |
| 10%              | 94     | 64     | 63     | 106.5  |
| 50%              | 128    | 125    | 123.5  | 137.5  |
| 95%              | 207.5  | 185    | 182.5  | 198    |
| 乾點               | 237    | 197    | 197    | 229.5  |
| 不飽和%             | 6.7    | 6.0    | 3.6    | 5.0    |
| 芳香族%             | 16.2   | 10.9   | 13.8   | 9.1    |
| ナフテン族%           | 8.2    | 16.7   | 20.1   | 10.1   |
| パラフィン族%          | 68.9   | 66.4   | 62.5   | 75.8   |
| オクタン價            | 47.    | 56     | 63     | 40     |

本表の結果に依れば乾點同一ならざるため嚴密に比較し難きも、大體



に於てオクタン價は水添揮發油最も低く、直溜揮發油之に次ぎ、分解揮發油は分解條件に依り差異あるも最も高き事を知るべし。即ち大體に於てパラフィン族炭化水素多量なるもの程オクタン價低き事を知るべし。一般石油に於て分解製品が直溜製品に比しオクタン價高きは同様なる關係あり。

水添製品は無色安定なるもオクタン價著しく低き缺點を認め得べし。頁岩油の分解に依る成分の變化に就ては本編第10章に於て述べる事にせり。

#### 5 頁岩揮發油の溜分とオクタン價との關係

試料としてオクタン價53の第4表の如き性状の分解揮發油を使用せり。而して試料を分溜に依り溜出量20%、50%、25%及残油の4溜分に分ちオクタン價を測定せる結果第5表及第6圖の如し。

第4表 供試揮發油の性状

|                  |        |
|------------------|--------|
| 比重( $d_4^{15}$ ) | 0.7350 |
| 初溜°C             | 45°    |
| 70°迄の溜出容量        | 7.6%   |
| 100°             | 28%    |
| 150°             | 71%    |
| 95%温度°C          | 179°   |
| 乾點               | 196°   |
| オクタン價            | 58     |

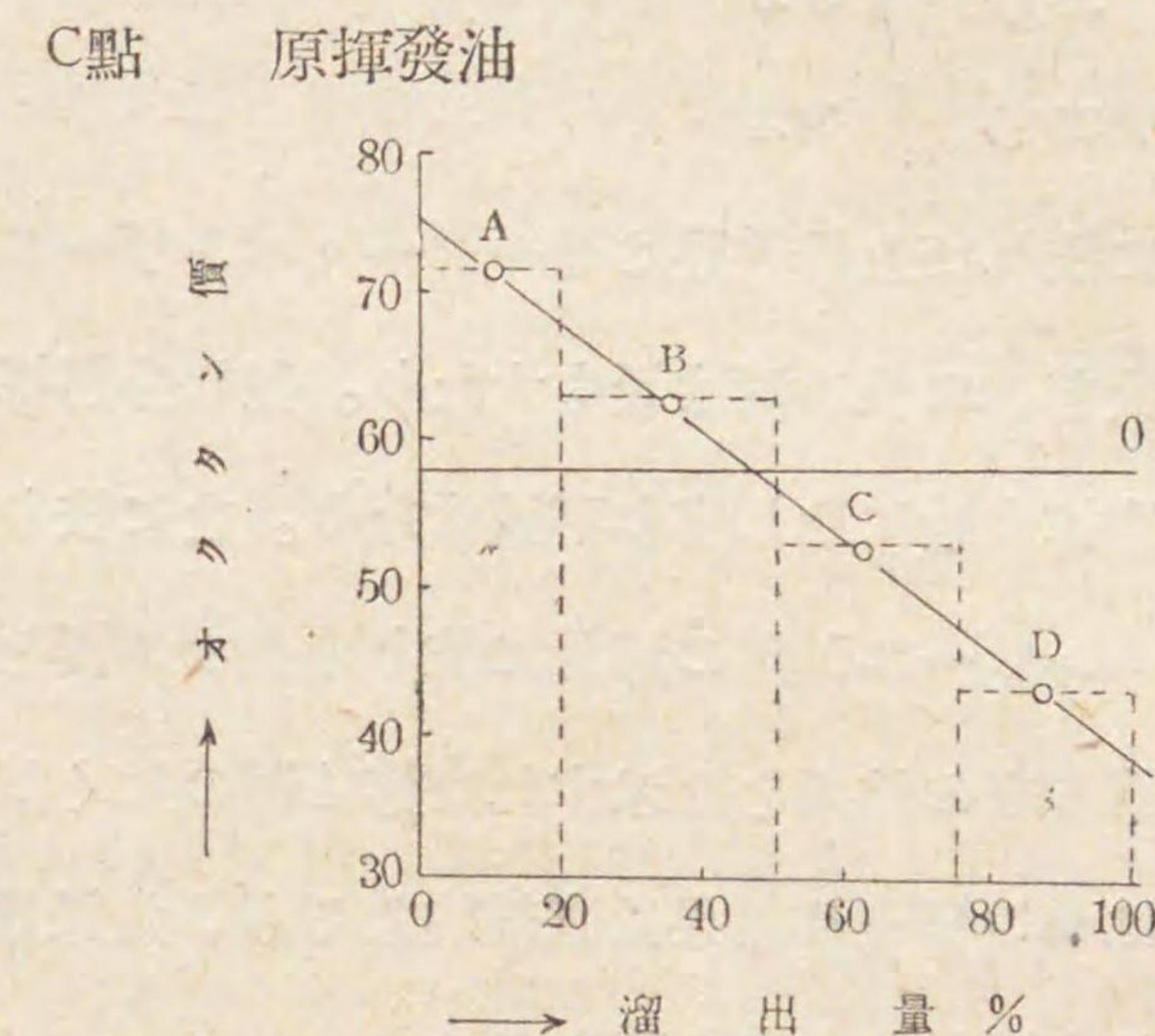
第5表 頁岩揮發油の溜分とオクタン價

| 種類 | 溜分°C     | 溜出量% | 比重( $d_4^{15}$ ) | オクタン價 |
|----|----------|------|------------------|-------|
| A  | 45~87.5  | 20   | 0.6690           | 72    |
| B  | 87.5~125 | 30   | 0.7260           | 63    |
| C  | 125~150  | 25   | 0.7575           | 53    |

|     |         |     |        |                 |
|-----|---------|-----|--------|-----------------|
| D   | 150~169 | 23  | 0.7810 | 43              |
| 原試料 | 45~169  | 100 | 0.7350 | { 58<br>57(計算値) |

本結果に依れば一般に稱せらるる如く輕質溜分はオクタン價高く、重質溜分は最もオクタン價低く、即ち頁岩揮發油に於ても乾點の低下に依りオクタン價を或る程度上昇せしめ得べし。

第3圖 頁岩揮發油の溜分とオクタン價



6 頁岩揮發油のオクタン價上昇試験

元來撫順産頁岩揮發油はオクタン價低きを以て分解温度を高むるか又は製品の乾點を低下せしむる事に依りオクタン價を上昇せしむる事可能なるも此等には限度あり。又分解揮發油の精製法の改良に依り或る程度オクタン價を上昇せしめ得る事に關しては第3編第3章に述べたり。今日オクタン價上昇劑としてアルコール、ベンゾール及4エチル鉛溶液等使用せられ前者は多量を使用し、後者は少量にて目的を達す。

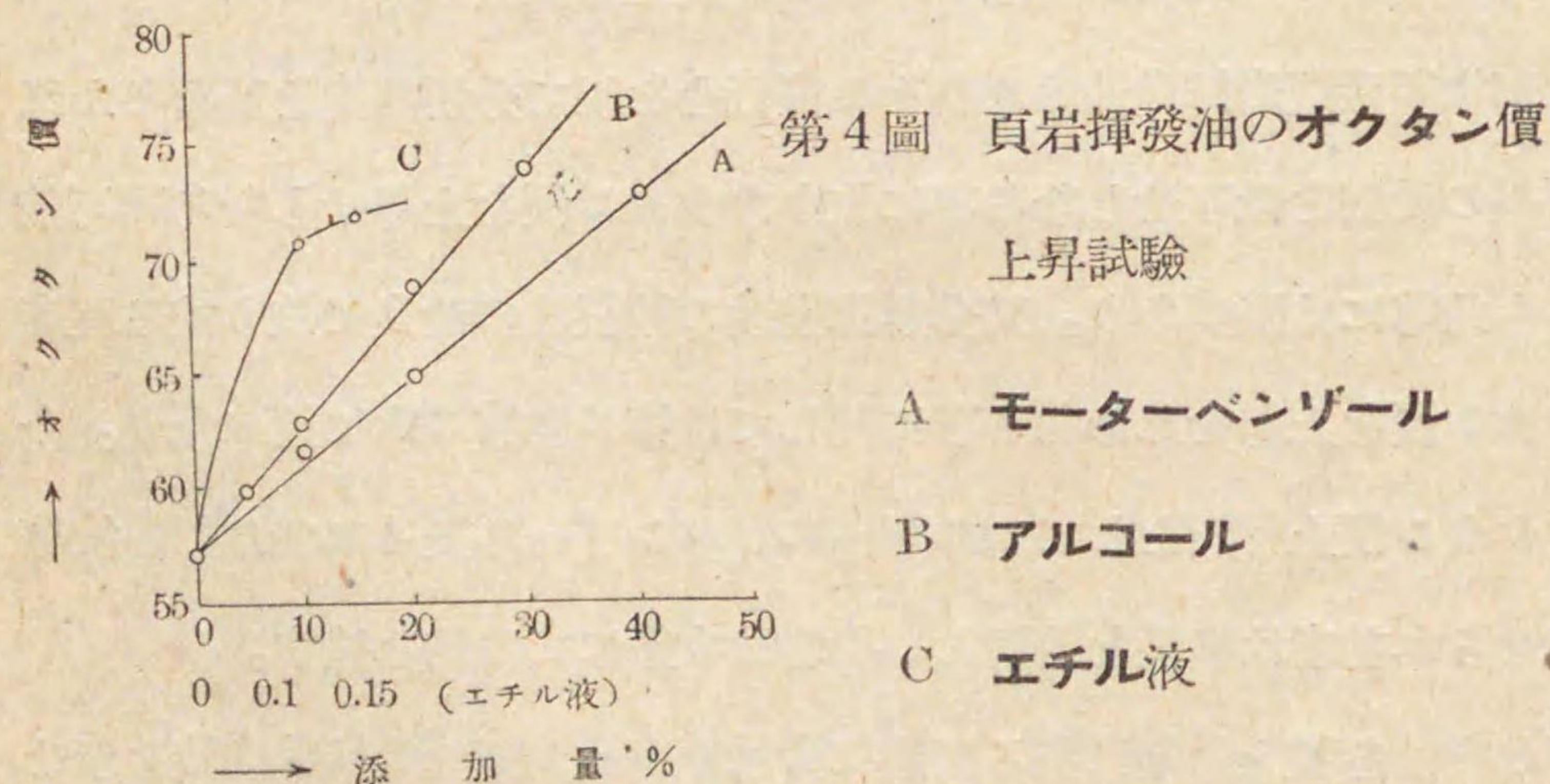
第6表は各種上昇劑に依る頁岩揮發油オクタン價上昇試験成績を示せるものなり、アルコールは大同酒精製99.8%重量の無水アルコールを、又ベンゾールは昭和製鋼所製モーター、ベンゾールを使用容量%にて添加せり。

第6表 頁岩揮發油のオクタン價上昇試験



|           |                   |                  |       |        |       |
|-----------|-------------------|------------------|-------|--------|-------|
| 供試分解揮發油   |                   | 比重( $d_4^{15}$ ) |       | 0.7390 |       |
|           |                   | オクタン價            |       | 57.4   |       |
| (1) アルコール | (2) モーター<br>ベンゼール | (3) エチル液(青色)     |       |        |       |
| 添加量       | オクタン價             | 添加量              | オクタン價 | 添加量    | オクタン價 |
| 5%        | 60.3              | 10%              | 61.7  | 0.10%  | 71.6  |
| 10%       | 63.0              | 20%              | 65.3  | 0.15%  | 73.8  |
| 20%       | 69.3              | 40%              | 72.9  | —      | —     |
| 30%       | 74.4              | —                | —     | —      | —     |

本結果に依れば上昇効果はモーター・ベンゼール最も少にしてアルコール之に次ぎ、エチル液は最も大なり。但し分解揮發油なるを以て加鉛効果は直溜揮發油に比し劣り不適當なり。之に依り頁岩揮發油はアルコール又はベンゼール10%の添加に依りオクタン價を60以上となす事は容易なり。第6表の結果を圖示すれば第4圖の如く試験の範圍に於てアルコール又はベンゼール効果は直線的なるも、加鉛効果は曲線的にして多量に加ふるも有效ならざる事を示せり。



### 7 總括

頁岩揮發油のオクタン價測定に關する實驗結果を總括すれば次の如し。

- 1 混合氣溫度が頁岩揮發油のオクタン價に及ぼす影響は僅少なり。

- 2 頁岩揮發油に於ても分解製品は直溜製品に比しオクタン價著しく大なり。
- 3 頁岩揮發油の溜分とオクタン價との關係は一般石油製品と同様にして乾點の低下に依りオクタン價は上昇す。
- 4 頁岩揮發油に對する各種オクタン價上昇劑の効果はアルコール又はベンゼールを適當量添加する事は有效なり。  
エチル液の添加に依る鉛効果は大なるも分解製品には不適當なるべし。
- 5 之を要するに頁岩揮發油は直溜及分解製造共オクタン價低き方の部類に屬する事は明かにして、頁岩油より高オクタン價揮發油の製造は特殊の方法に俟たざるべからず。

## 第2章 C.F.R. モーター法に依る頁

### 岩油のセテン測定に就て

#### 1 緒言

高速ディーゼル機關用燃料油の具備すべき性狀には種々あるべきも就中最重要なるは其の發火性にあるべし。而して發火性の試験はポンプ試験、化學試験、物理化學試験及機關試験等種々あり。試験機關に依る場合其の發火性は近時揮發油のオクタン價と同様セテン價(又はセタン價)に依り表示せらる。從來炭化水素成分の發火性に就て一般にパラフィン族最容易に芳香族最困難にして、不飽和族及ナフテン族は其の中間に位すと。撫順産頁岩油は元來パラフィン基原油に屬するを以て適當なる沸點範圍竝精製法を採用せば優良なる高速ディーゼル油の製造原料に供し得らるべし。本報は頁岩油より試製せる多數のディーゼル油並市販輕油類に就て先づC.F.R. モーター法に依りセテン價を嚴密に測定せる結果に就て報告す



るものなり。

## 2 セテン價に依る發火性の表示法

セテン價 (又はセタン價) は1933年Boerlage及Broeze氏 (S.A.E.J. 1932 31. 283) に依て始めて提唱せられ、C.F.R. **ディーゼル** 機關に依り**セテン** (又は**セタン**) 及**メーメチルナフタリン**を標準燃料として測定するものにして、現今**ディーゼル**油の發火性の表示法として最一般的に採用せられるものなり。標準燃料は次の如き性状を有す。

| 標準燃料       | 分子式                             | 分子量    | 比重    | 融點°C | 沸點°C    | セテン價  | セタン價 |
|------------|---------------------------------|--------|-------|------|---------|-------|------|
| セテン        | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> | 224.25 | 0.718 | 16.5 | 274     | 100   | 97.5 |
| セタン        | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> | 226.27 | 0.775 | 19   | 288     | 105.1 | 100  |
| メーメチルナフタリン | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> | 142.08 | 1.005 | -22  | 240~243 | 0     | 0    |

C.F.R. **ディーゼル** 機關は從來揮發油類の**オクタン**價の測定に供せらるるC.F.R. 機關を**ディーゼル** 機關に改装せるものにして、**ボッシュ**製燃料ポンプ及噴射器を有する堅型、單氣筒、壓縮可變機關にして、**ノッキング**の強さは氣筒頭部に設けられたる**バウンシングビン**及配電盤上の**ノックメーター**に依り正確に指示せらる。C.F.R. **モーター**法に依る**セテン**價測定の暫定的標準運轉法を示せば第1表の如し。C.F.R. **ディーゼル** 機關及其の試験法の細部に互ては未だ多少改良の餘地あるも、現在發火性の試験法として最合理的にして其の測定結果は互に能く一致するものなり。

第1表 標準運轉條件

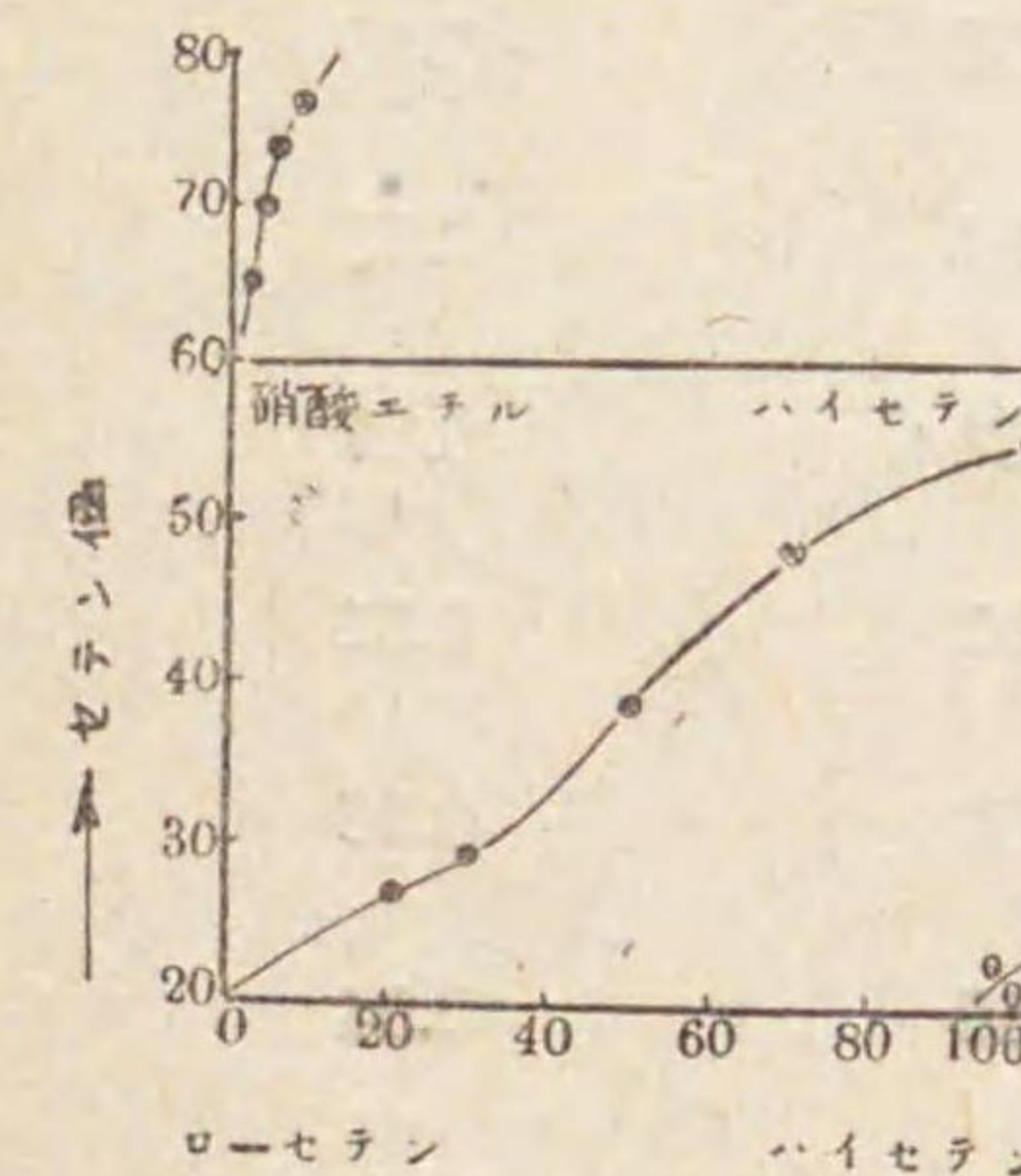
|           |              |         |
|-----------|--------------|---------|
| 1 回轉數     | 900rev/min   | 許容誤差 ±3 |
| 2 冷筒水温度   | 205~215°F    | ±1°F    |
| 3 冷却液     | 蒸溜水          |         |
| 4 潤滑油     | S.A.E. No.30 |         |
| 5 温度      | 130~135°F    |         |
| 6 壓力      | 20~25lbs/ b  |         |
| 7 瓣間隙     | 吸氣瓣 0.008 "  |         |
|           | 排氣瓣 0.01 "   |         |
| 8 噴射及發火時間 | 噴射 上死點 10度前  | ±0.1度   |
|           | 發火 " 1度後     |         |

|          |               |        |
|----------|---------------|--------|
| 8 噴射壓力   | 1500lb/C (開壓) | ±10%   |
| 9 燃料噴射量  | 毎分120°C       | ±10%   |
| 10 吸入氣温度 | 150°F         | ±0.50° |

## 3 セテン價測定の正確度

著者はC.F.R. **ディーゼル** 機關を使用して市販輕油類及試製頁岩輕油類の**セテン**價を測定せり。此の際副標準燃料としては**ハイセテン** (セテン價

第1圖 副標準燃料補正曲線



55) **ローセテン** (セテン價20) 及**セテン**價上昇劑**硝酸エチル**を使用し、混合副標準燃料の**セテン**價曲線は前記**セテン**及**メーメチルナフタリン**の混合物を以て補正せり。第1圖は之が補正曲線を示す。而して試料の**セテン**價測定は凡てC.F.R. **モーター**試験法に準據して行ひ、尙参考の爲室温及潤滑油温度等をも測定記録せり。試験記録の一例を掲ぐれば次の如し。

試験期日 12年4月3日午前10時30分~正午 晴

試料 No. 32

副標準燃料 {セテン價 70 No. 1  
" 65 No. 2

| 燃料    | 室温°C | 吸入氣温度°C | 潤滑油温度°C | 潤滑油壓力 bs/口 | 回轉數 | 縮比    | ノックメーター示度 |
|-------|------|---------|---------|------------|-----|-------|-----------|
| S     | 27   | 65.5    | 53      | 25         | 900 | 13.68 | 51.8      |
| No. 1 | 27.5 | "       | 54      | "          | "   | "     | 44.5      |
| No. 2 | 27.5 | "       | 53.5    | "          | "   | "     | 55.8      |
| S     | 25.0 | "       | 55      | "          | "   | "     | 52.0      |
| No. 2 | 29.0 | "       | 56      | "          | "   | "     | 56.0      |
| No. 1 | 29.0 | "       | 56      | "          | "   | "     | 44.2      |

$$\text{求むるセテン價} = 65 + 5 \times \frac{55.9 - 51.9}{55.9 - 44.35}$$



=65+1.73

=66.73

=67

今セテン價測定の正確度を知る爲7種の各種燃料に就て異なる日に於て同一條件の下に測定せる結果を示せば第2表の如く平均誤差はセテン價にして±0.40なりき。

第3表 ディーゼル燃料のセテン價測定の正確度

| 番 號 種 類                               | セテン價<br>(C.F.R.モーター法) |       | 差     |
|---------------------------------------|-----------------------|-------|-------|
|                                       | a                     | b     |       |
|                                       | 1 モンドガスタール輕油          | 28.94 |       |
| 2 分解頁岩輕油                              | 40.78                 | 41.29 | 0.51  |
| 3 ”                                   | 51.41                 | 51.04 | 0.37  |
| 4 石油輕油                                | 52.12                 | 51.51 | 0.61  |
| 5 水素添加頁岩油                             | 62.16                 | 62.00 | 0.16  |
| 6 S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 精製頁岩油 | 67.54                 | 68.40 | 0.94  |
| 7 アニリン精製頁岩油                           | 82.02                 | 81.90 | 0.12  |
| 平均誤差                                  | —                     | —     | ±0.40 |

4 市販輕油類及タール油類

高速ディーゼル機關用に使用しつつある市販石油輕油類と、参考として撫順モンドガスタール輕油のセテン價を測定したる結果第3表の如く、市販輕油類はセテン價概ね50以上にディーゼル自動車其の他の燃料に適當することを知るべし。然るにタール輕油のセテン價は30内外にして高速ディーゼル機關燃料として不適當なることを知るべし。

第3表 市販石油輕油類及タール輕油のセテン價

| 種 類        | 比重 d <sub>4</sub> <sup>15</sup> | 平均沸點 °C | セテン價 | 備 考     |
|------------|---------------------------------|---------|------|---------|
| 石油輕油 No. 1 | 0.8777                          | 272     | 39   | 分解品(内地) |

|              |        |     |    |                   |
|--------------|--------|-----|----|-------------------|
| No. 2        | 0.8713 | 322 | 54 | ”                 |
| No. 3        | 0.8643 | 303 | 52 | 直溜品(内地)           |
| No. 4        | 0.8713 | 318 | 53 | ”                 |
| No. 5        | 0.8419 | 267 | 53 | 直溜品(滿洲)           |
| No. 6        | 0.8898 | 357 | 52 | ”                 |
| No. 7        | 0.9002 | 309 | 37 | タラカン重油<br>340°C以下 |
| タール輕油        | 0.9209 | 261 | 28 |                   |
| ” 260~280°溜分 | 0.9246 | 270 | 29 |                   |
| ” 280°以上     | 0.9377 | 305 | 32 |                   |

5 精製頁岩重油よりの分溜油類

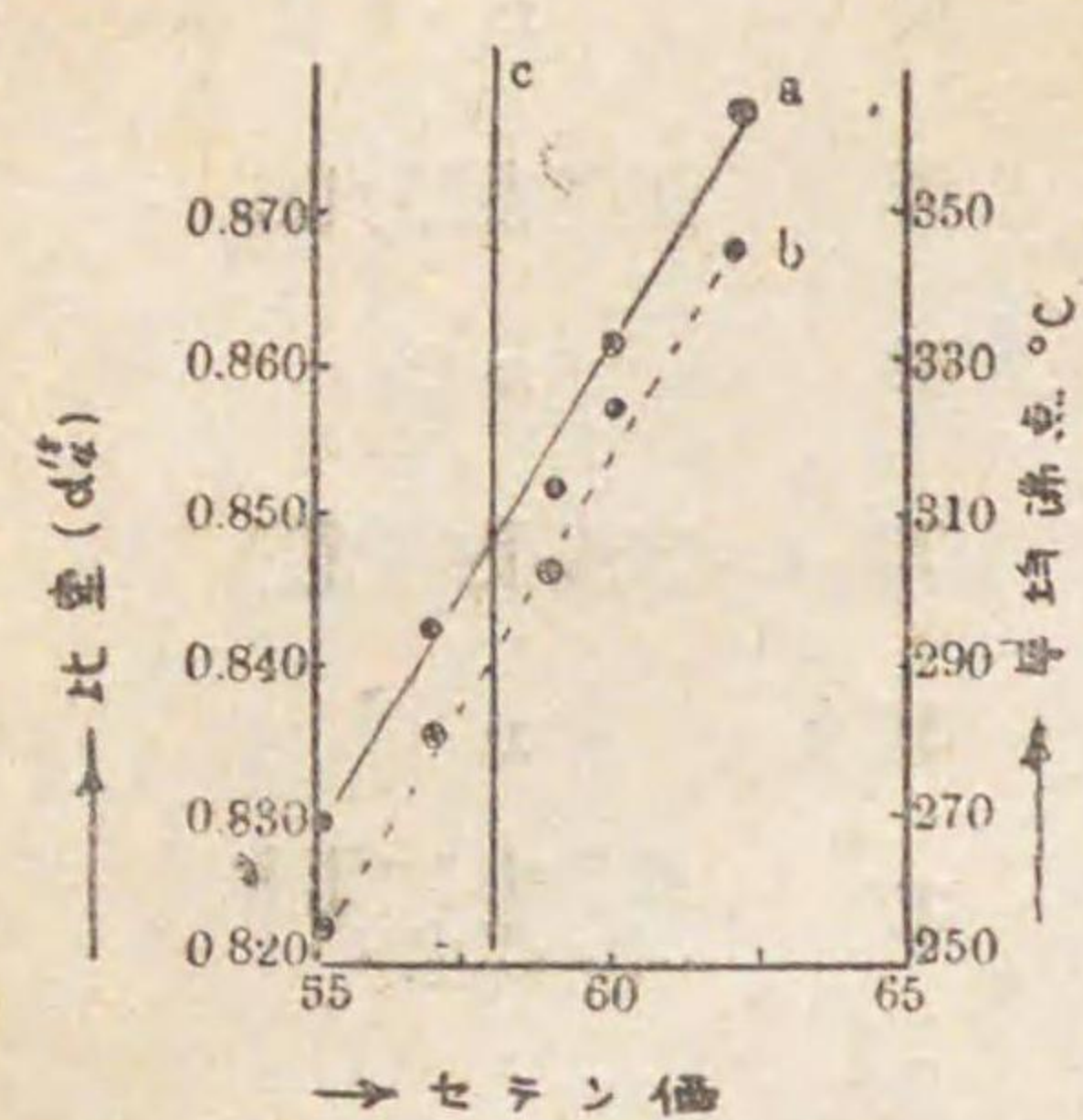
頁岩重油 80%濃度硫酸に依り約20%不純成分を除きたる精製重油を試料とし。之が20°C置き分溜油に就て比重、平均沸點及セテン價を測定したる結果第4表の如し。即ち精製重油のセテン價56に對し其の分溜油は55~62の範圍にありて市販輕油類に比し極めて優良なることを知るべし。

第4表 精製頁岩重油よりの分溜油類

| 溜分°C    | 溜出量% | 比重 d <sub>4</sub> <sup>15</sup> | 平均沸點 °C | セテン價 |
|---------|------|---------------------------------|---------|------|
| 原試料     | 100  | 0.8753                          | 340     | 56   |
| 260 以下  | 12.1 | 0.8289                          | 253     | 55   |
| 260~280 | 8.5  | 0.8419                          | 280     | 57   |
| 280~300 | 10.3 | 0.8509                          | 302     | 59   |
| 300~320 | 11.8 | 0.8613                          | 323     | 60   |
| 320~340 | 12.5 | 0.8759                          | 345     | 62   |
| 280 以下  | 20.6 | 0.8351                          | 265     | 57   |
| 340 以下  | 55.2 | 0.8519                          | 301     | 58   |
| 280~340 | 34.6 | 0.8564                          | 316     | 62   |

本結果に基き分溜油のセテン價と比重又は平均沸點との關係を示せば





第2圖の如し。本圖に依れば精製頁岩重油よりの分溜油のセテン價は比重又は平均沸點に比例して上昇し、試験範圍に於ては直線的關係を示せり。

第2圖 頁岩分溜油のセテン價と比重又は平均沸點との關係

a 比重 b 平均沸點 c 原料油(340°以下)のセテン價

### 6 加工頁岩油類

加工頁岩油試料として分解油類及水素添加油類の2種に就て調査せり。前者は分解原料として頁岩粗油を用ゐたるものにして、ダブス式分解工場の分溜塔より異なる時期に採取せる分解軽油5種及分解揮發油精製再蒸溜の際の揮發油殘油並之を主原料として精製し現在滿洲國に於て市販しつつある頁岩燈油及自動車用1號輕油の4種なり。又後者は原料油として頁岩重油を用ゐ連続水素添加装置に依り得たる分解水素添加油の輕油溜分(200~340°C)3種に就て調査せる結果なり。但し水素添加は揮發油の製造を目的とし觸媒としてNi-Mo-白土を使用し470°C 200at mにて作業せるものなり。此等加工試料のセテン價を測定したる結果を示せば第5表の如し。

第5表 加工頁岩油類のセテン價

| 種類     | 比重<br>d <sub>4</sub> <sup>15</sup> | 平均沸點<br>°C | セテン價 | 備考 |                    |
|--------|------------------------------------|------------|------|----|--------------------|
| イ 分解油類 | 分解輕油                               | 0.8533     | 279  | 59 | 輕油爐分解溫度°C<br>約 470 |
|        | ”                                  | 0.8477     | 272  | 53 |                    |
|        | ”                                  | 0.8882     | 264  | 41 | 約 504              |
|        | ”                                  | 0.8777     | 253  | 40 |                    |
|        | ”                                  | 0.9017     | 280  | 39 |                    |
| 揮發油殘油  | 0.8239                             | 247        | 52   |    |                    |

|          |           |        |     |    |                 |
|----------|-----------|--------|-----|----|-----------------|
| 頁岩燈油     | 0.8131    | 220    | 48  |    |                 |
| 1號輕油     | 0.8339    | 228    | 58  |    |                 |
| ”        | 0.8439    | 237    | 51  |    |                 |
| □ 水素添加油類 | 200~280°C | 0.8309 | 258 | 58 | 水素添加溫度°C<br>470 |
|          | 200~340°C | 0.8839 | 280 | 62 |                 |
|          | 280~340°C | 0.8885 | 316 | 65 |                 |
|          |           |        |     |    |                 |

本結果に依れば分解輕油類は分解作業溫度高きに従ひ其のセテン價を減少することを示す。揮發油殘油及其の製品類は精製程度高きを以てセテン價は概して良好なり。

次に水素添加油類は一例に過ぎざるも分解と同時に水素添加せるもの故、頁岩重油の分溜油に比しセテン價著しく良好なる結果を示せり。之等の結果に依りセテン價は頁岩油の加工方法に依り著しき差異を示し、セテン價は分解せる場合は降下し水素添加せる場合は上昇の傾向あることを知るべし。又精製程度を高むるときはセテン價を上昇することを知らるべし。之が理由は頁岩油は加工又は精製方法に依り頁岩油の成分に著しき變化を與へ従てセテン價に變化を來す爲と考へらる。

### 7 溶劑精製頁岩油類

頁岩油の分溜又は精製に依りセテン價は或る程度上昇せしめ得るも、更にセテン價70以上のものを得る爲には溶劑精製に依り頁岩油中に多量に存在する不飽和族及芳香族炭化水素類を大部分除去せざるべからず。第6表は精製重油(340°C以下溜と)に同量の液體亞硫酸を加へ-15°Cに於て洗滌したるもの及常溫に於て同量のアニリンを加へて洗滌したる溶劑精製油類のセテン價測定結果にして、其の際の抽出油量は前者は35~60%後者は25%内外なりき。

本結果に依れば溶劑精製油の比重は著しく減少し反對に抽出油の比重は甚だ大なり。即ち精製油のセテン價は著しく良好にして最高70~80に達す。然るに抽出油のセテン價は30内外にして著しく低くモンドガスタ



一ル輕油の夫れと近似せる點は興味あり。

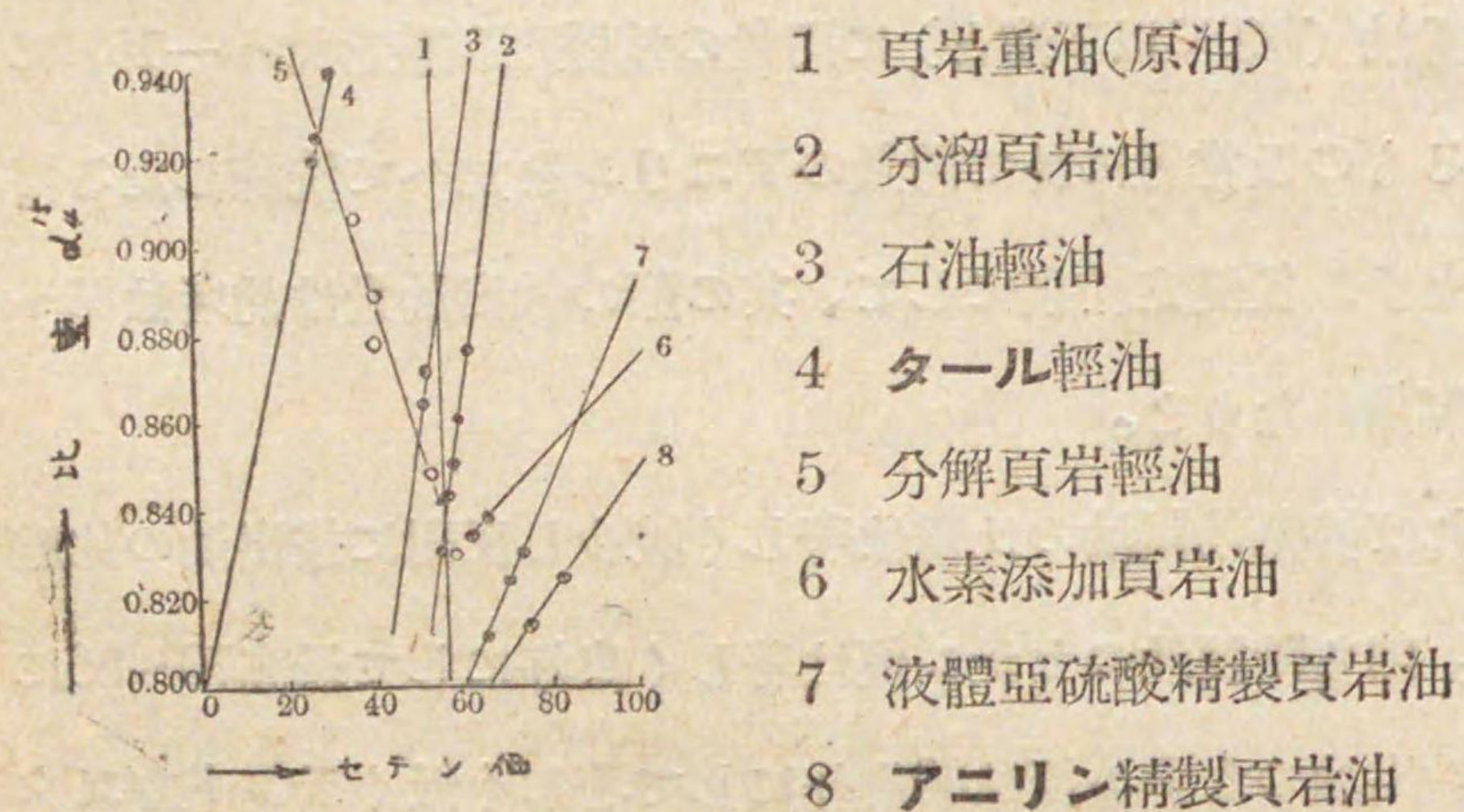
第6表 溶劑精製頁岩油類のセテン價

| 溶劑   | 種類  | 比重 $d_4^{15}$ | 平均沸點<br>°C | モテン價 |
|------|-----|---------------|------------|------|
| 液體亞硫 | 精製油 | 0.8081        | 237        | 63   |
|      | ”   | 0.8109        | 258        | 64   |
|      | ”   | 0.7997        | 260        | 67   |
|      | ”   | 0.8229        | 292        | 70   |
|      | ”   | 0.8306        | 317        | 73   |
| 酸    | 抽出油 | 0.9158        | 245        | 29   |
|      | ”   | 0.9155        | 284        | 32   |
| アニリン | 精製油 | 0.8134        | 289        | 74   |
|      | ”   | 0.8242        | 319        | 82   |
|      | 抽出油 | 0.9352        | 315        | 38   |

即ち頁岩油の溶劑精製結果は著しくパラフィン族炭化水素を増加せることを示し發火性極めて良好にして、本法に依り頁岩油より現今セテン價70以上を要求する航空ディーゼル油の如き高セテン價燃料の製造可能なることを知るべし。

以上の結果を總括し各種頁岩油類の比重とセテン價との關係を圖示すれば第3圖の如し。

第3圖 各種頁岩輕油類の比重とセテン價との關係



- 1 頁岩重油(原油)
- 2 分溜頁岩油
- 3 石油輕油
- 4 タール輕油
- 5 分解頁岩輕油
- 6 水素添加頁岩油
- 7 液體亞硫酸精製頁岩油
- 8 アニリン精製頁岩油

即ち本圖に依れば一般に比重輕き油類程セテン價大なることを認め得べし。而して同一系統若は同一處理油に就ては試験範圍に於て比重の増加に従ひセテン價は直線的に増加す。而して其の増加の割合は分解油類は直溜油類と大差なきも、水素添加油及溶劑精製油は他と著しき差異を示し比重の増加に對するセテン價の上昇割合大なり。此等の方法は單獨又は併用することに依り頁岩油より航空ディーゼル油の製造可能なるべし。分解油類のセテン價は分解溫度に依り著しき差異ありて概して直溜油に比し低き結果を示せり。要するに頁岩油は加工若は精製方法に依りセテン價を著しく上昇若は低下せしめ得ることを知るべし。

### 8 總括

C.F.R. モーター法に依り試製頁岩ディーゼル油類のセテン價を測定し其の發火性を判定せり。

- 1 セテン價測定の正確度は±0.40なりき。
- 2 本邦及滿洲市販輕油類のセテン價は50以上、モンドガスタール輕油の夫れは30内外なるに對し撫順産頁岩重油よりの試製油は55~62にして著しく高し。
- 3 撫順産頁岩油は加工方法に依りセテン價に著しき差異ありて水素添加せる場合は一層良好なるも、分解せる場合は低下す。
- 4 溶劑精製法に依る頁岩油のセテン價は著しく大にして70~80のものを得たり。

## 第3章 C.F.R. モーター法に於けるセテン價測定條件の吟味に就て

### 1 緒言

C.F.R. モーター法に依るセテン價の測定は前章に掲げたる標準運轉條



件に依りたるものにして、本報に於ては運轉條件の變更がセテン價の測定値に如何なる影響ありやを明にしディーゼル油類のセテン價測定の参考に供したり。従來の文獻としては Becker 及 Stacey 兩氏 (World petroleum Congress. 1938. 263) は噴射時期又は壓力、噴射量は臨界壓縮比に著しき影響なきこと、吸入氣及冷筒溫度の上昇は臨界壓縮比を減少し、回轉數の増加は之を増加することを指摘し、Hetzl 氏 (The Pennsylvania State College Bulletin No. 45. 1936) は噴射及發火時期、吸入氣壓力及溫度、冷筒水溫度等とセテン價との關係に就て報告あるも、何れも標準運轉條件と稍異なるを以て参考に供し難し。依て著者は現在の標準運轉條件を中心として噴射及發火時期、噴射壓力及燃料噴射量、吸入氣及冷筒水溫度等の變化がセテン價の測定値に及ぼす影響を詳細試験したり。供試燃料としては第1表に掲げたる副標準燃料7種を使用せり。

第1表 供試副標準燃料

| 番 號   | セテン價 | 比重 $d_4^{15}$ | 粘 度<br>(セイボルト秒 $38^{\circ}\text{C}$ ) |
|-------|------|---------------|---------------------------------------|
| 1     | 25   | 0.9297        | 32.5                                  |
| 2     | 30   | 0.9099        | 33.6                                  |
| 3     | 40   | 0.8939        | 34.2                                  |
| 4     | 50   | 0.8683        | 34.7                                  |
| 5     | 60   | 0.8508        | 36.1                                  |
| 6     | 70   | 0.8543        | 37.1                                  |
| 7     | 75   | 0.8568        | 35.6                                  |
| ハイセテン | 55   | 0.8497        | 37.4                                  |
| ローセテン | 20   | 0.9422        | 32.5                                  |
| 硝酸エチル | —    | 0.9798        | 27.5                                  |

備考 1.2.3.4.はハイセテン及ローセテンを混合せるもの、5.6.7はハイセテンに硝酸エチルを添加せるものなり。

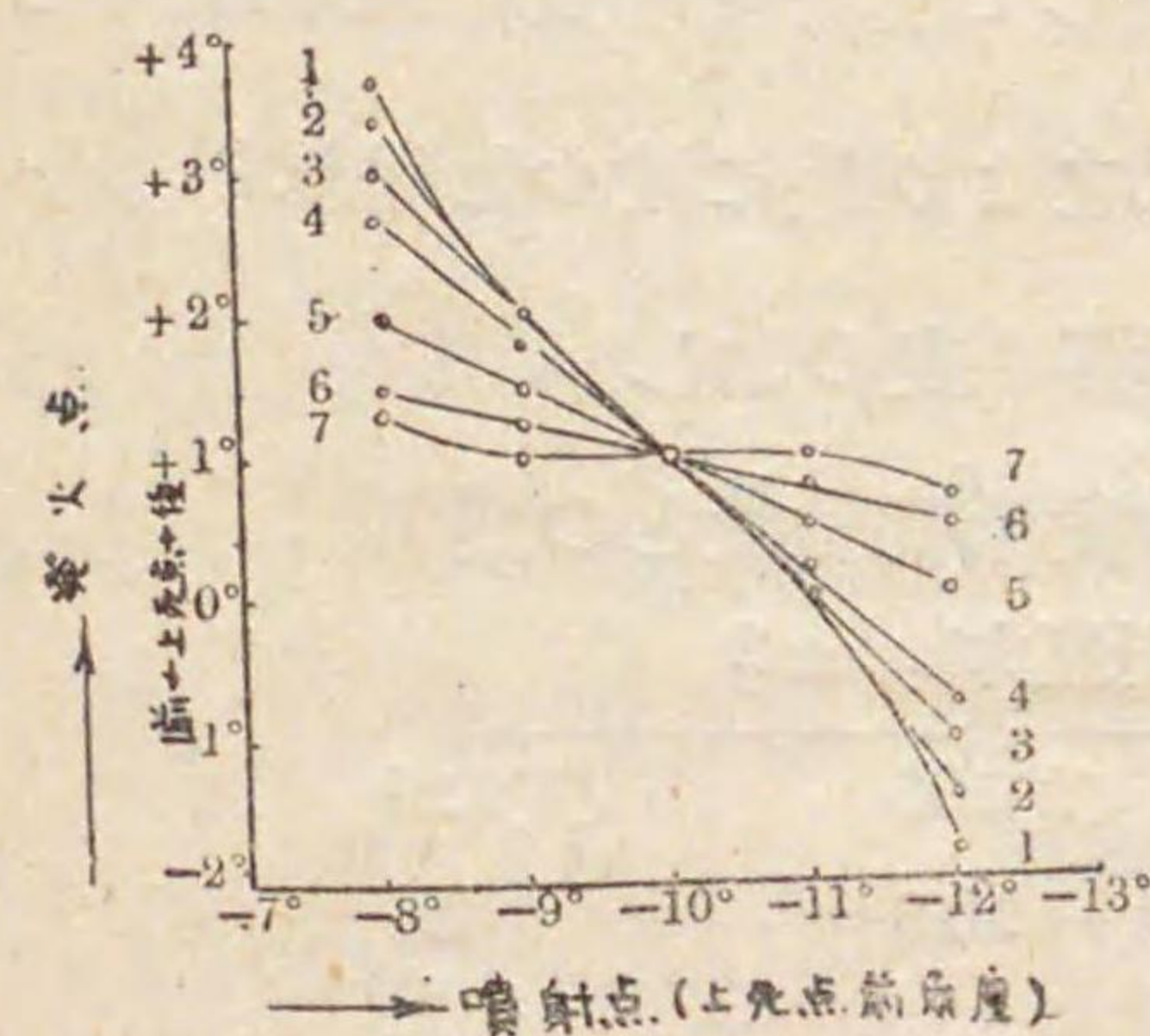
3 噴射及發火時期

噴射點と發火點との關係を知る爲、各燃料を標準運轉條件に規定せる如く噴射點 $-10^{\circ}$ (上死點前)發火點 $+1^{\circ}$ (上死點後)に壓縮比を調節し、其の壓縮比を以て噴射點を變化せしめたる時の發火點の變化を求めたる結果第2表第1圖の如し。

第2表 噴射點と發火點との關係

| 燃 料<br>番 號  | 壓縮比 | 噴射點(-上死點前・+上死點後) |                |                |                |                |                |
|-------------|-----|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|             |     | $-8^{\circ}$     | $-9^{\circ}$   | $-10^{\circ}$  | $-11^{\circ}$  | $-12^{\circ}$  |                |
| 發<br>火<br>點 | 1   | 24.07            | $+3.7^{\circ}$ | $+2.0^{\circ}$ | $+1.0^{\circ}$ | $0^{\circ}$    | $-1.8^{\circ}$ |
|             | 2   | 22.10            | $+3.4^{\circ}$ | $+2.0^{\circ}$ | ”              | $0^{\circ}$    | $-1.5^{\circ}$ |
|             | 3   | 19.00            | $+3.0^{\circ}$ | $-2.0^{\circ}$ | ”              | $0^{\circ}$    | $-1.0^{\circ}$ |
|             | 4   | 16.38            | $+2.7^{\circ}$ | $+1.8^{\circ}$ | ”              | $+0.2^{\circ}$ | $-0.8^{\circ}$ |
|             | 5   | 14.47            | $+2.0^{\circ}$ | $+1.5^{\circ}$ | ”              | $+0.5^{\circ}$ | $0^{\circ}$    |
|             | 6   | 13.62            | $+1.5^{\circ}$ | $+1.2^{\circ}$ | ”              | $+0.2^{\circ}$ | $+0.5^{\circ}$ |
|             | 7   | 13.44            | $+1.3^{\circ}$ | $+1.0^{\circ}$ | ”              | $+0.0^{\circ}$ | $+0.7^{\circ}$ |

第1圖 噴射點と發火點との關係

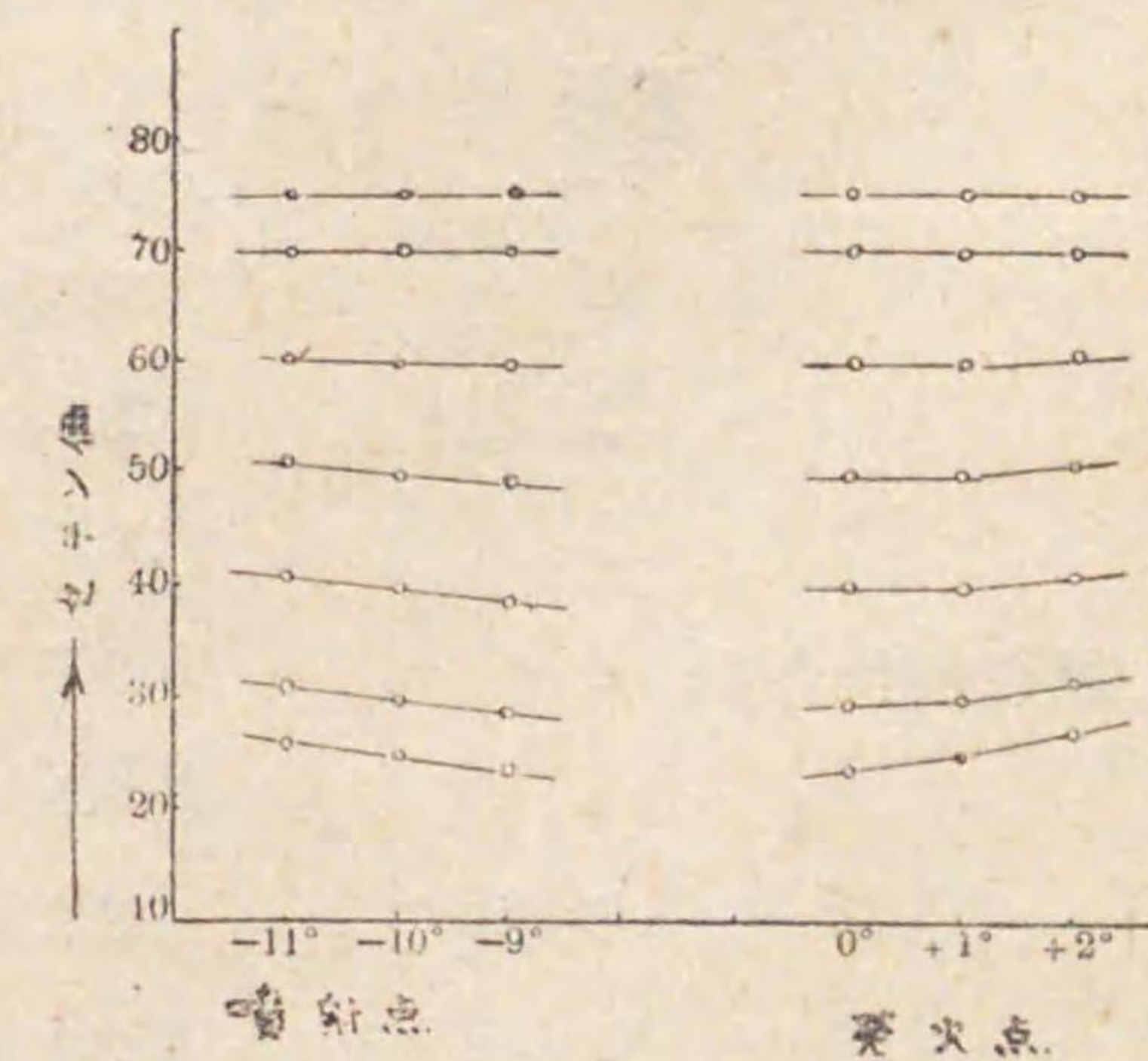


せるときのセテン價の變化並、噴射點を $-10^{\circ}$ とし發火點を變化せるときのセテン價の變化を示せば第3表の如く、圖示すれば夫々第2圖の如し。

本結果に依れば噴射及發火時期

本結果に依れば噴射點の變化に依る發火點の變化はセテン價低き燃料程大なることを示し、低セテン價燃料の測定に際し注意すべき事項なり。

次に發火點を $+1^{\circ}$ とし噴射點を變化



第2圖 噴射及發火時期とセテン價との關係



の變化がセテン價に及ぼす影響は高セテン價燃料に於ては差異なきか又は僅少なるとも、低セテン價燃料に於ては著しき差異を示せり。然れども平均誤差はセテン價1以内なり。

第3表 噴射點及發火點とセテン價との關係

| 燃料番<br>號 | (1)發火點+1°なる場合<br>噴射點 |       |       | (2)噴射點-10°なる場合<br>發火點 |       |       |
|----------|----------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
|          | -11°                 | -10°  | -9°   | 0°                    | -1°   | +2°   |
| 1        | 26.13                | 25.00 | 23.51 | 23.94                 | 25.00 | 27.20 |
| 2        | 30.96                | 30.00 | 28.81 | 29.67                 | 30.00 | 31.49 |
| 3        | 41.10                | 40.00 | 38.93 | 40.10                 | 40.00 | 41.32 |
| 4        | 50.71                | 50.00 | 50.71 | 49.63                 | 50.00 | 50.00 |
| 5        | 60.49                | 60.00 | 59.70 | 60.00                 | 60.00 | 60.54 |
| 6        | 70.08                | 70.00 | 70.00 | 70.00                 | 70.00 | 70.07 |
| 7        | 74.91                | 75.00 | 75.00 | 75.00                 | 75.00 | 75.32 |
| 平均誤差     | +0.69                | -     | -0.63 | -0.18                 | -     | +0.96 |

3 噴射壓力及燃料噴射量

燃料ポンプの噴射壓力は105kg/cm<sup>2</sup> (1500lbs/in<sup>2</sup>) と規定しあるが、之が變化は燃料噴射量に著しき影響あり。而して燃料噴射量はバイパスにて毎分12ccと規定しあるが實際の噴射量は之より遙に減少し居れり。今噴射壓力と實際の噴射量との關係を示せば第4表の如し

第4表 噴射壓力と燃料の實際噴射量との關係

| 燃料番<br>號 | 噴射壓力kg/cm <sup>2</sup> |        |        |
|----------|------------------------|--------|--------|
|          | (1)90                  | (2)105 | (3)110 |
| 1        | 10.8                   | 10.3   | 9.8    |
| 2        | 10.5                   | 10.0   | 9.6    |
| 3        | 10.0                   | 9.5    | 9.1    |
| 4        | 9.7                    | 9.0    | 8.65   |
| 5        | 9.4                    | 8.8    | 8.4    |
| 6        | 9.2                    | 8.6    | 8.2    |
| 7        | 9.1                    | 8.5    | 8.15   |

第4表に依れば噴射壓力を大ならしむるときは實際噴射量を低下せしむる結果となる。又燃料のセテン價大なるに従ひ噴射量の減少するは第

1表に明かなる如く燃料の粘度の影響に基くものなり。

次に燃料噴射量をバイパス及噴射器に依り何れも毎分12ccに調整せる場合に於ける所要壓縮比及セテン價の變化を示せば第5表の如く、セテン價は低セテン價燃料に於ては殆ど影響なきも高セテン價燃料に於ては影響あることを示せり。之は後者が實際噴射量に著しき相違あることに原因するものなり。

第5表 燃料噴射量の測定法とセテン價との關係

| 燃料番<br>號 | (1)バイパス12cc/min |      | (2)噴射器12cc/min |       |
|----------|-----------------|------|----------------|-------|
|          | 壓縮比             | セテン價 | 壓縮比            | セテン價  |
| 1        | 23.90           | 25   | 23.90          | 25.00 |
| 2        | 22.00           | 30   | 22.00          | 30.00 |
| 3        | 18.91           | 40   | 18.91          | 40.00 |
| 4        | 16.29           | 50   | 16.25          | 50.00 |
| 5        | 14.41           | 60   | 14.29          | 60.20 |
| 6        | 13.52           | 70   | 13.38          | 70.40 |
| 7        | 13.35           | 75   | 13.21          | 76.00 |
| 平均誤差     |                 |      |                | +0.23 |

次にバイパスに依る燃料噴射量を變化せしめたる場合セテン價に及ぼす影響を示せば第6表及第3圖の如し。即ち第4表と同様高セテン價燃料に於てセテン價に著しき影響あることを示せり。

第6表 燃料噴射量とセテン價との關係

| 燃料番<br>號 | 燃料噴射量<br>(バイパス)cc/min |       |       | 誤差      |         |
|----------|-----------------------|-------|-------|---------|---------|
|          | (1)11                 | (2)12 | (3)13 | (1)-(2) | (3)-(2) |
| 1        | 25.00                 | 25    | 25.00 | 0       | 0       |
| 2        | 30.00                 | 30    | 30.00 | 0       | 0       |
| 3        | 40.00                 | 40    | 40.00 | 0       | 0       |
| 4        | 50.10                 | 50    | 50.11 | -0.10   | +0.11   |
| 5        | 59.54                 | 60    | 60.50 | -0.46   | +0.50   |
| 6        | 69.20                 | 70    | 70.80 | -0.80   | +0.80   |
| 7        | 74.00                 | 75    | 76.12 | -0.00   | +1.12   |

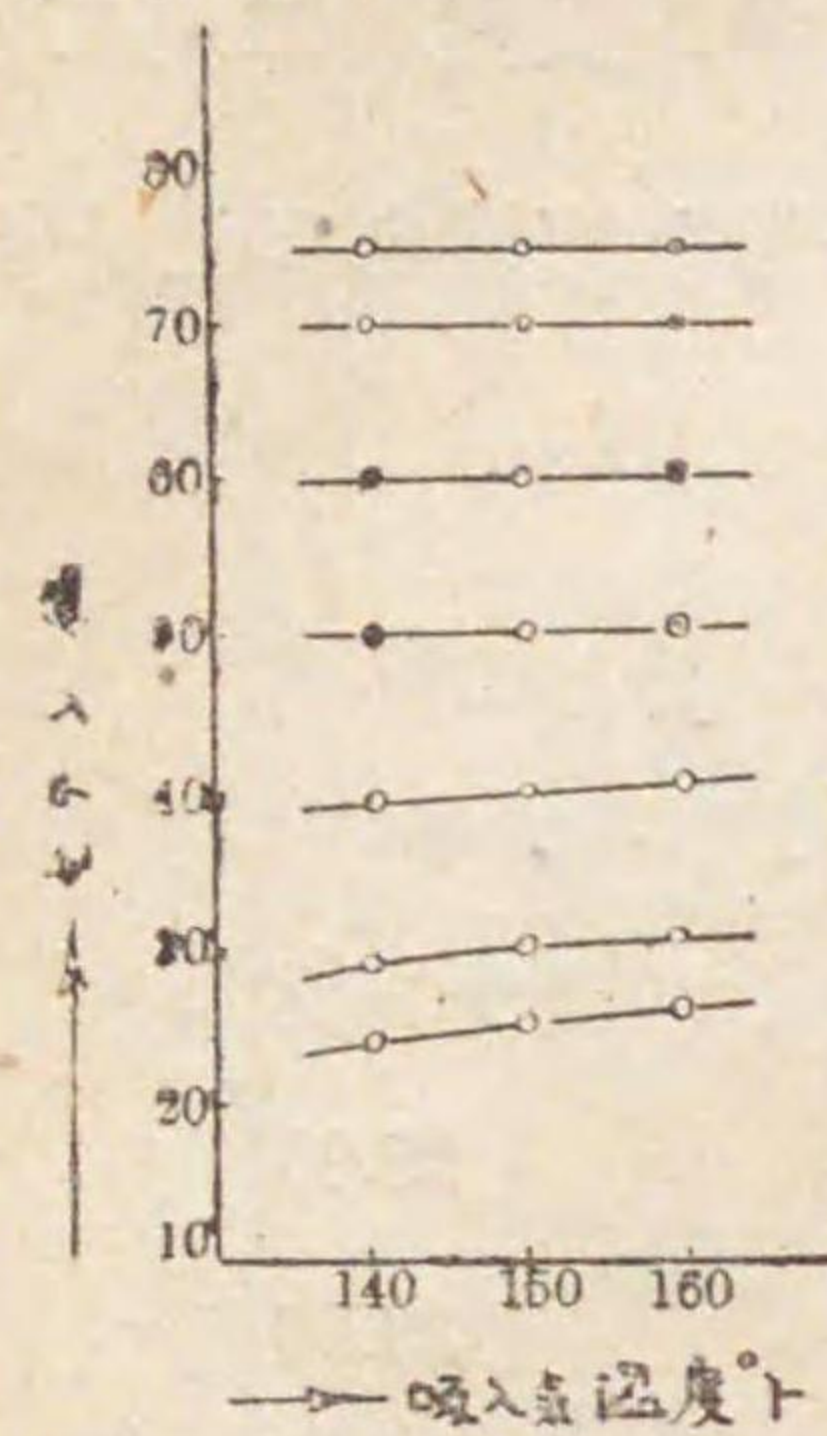


平均誤差

-0.39 +0.36

第3圖

燃料噴射量とセテン價との關係



之を要するに噴射量は高セテン價燃料の測定に於ては特に注意を要するものなるが之がセテン價に及ぼす影響は著しく大ならず。尙測定中燃料噴射量に影響ある因子としては機關及燃料ポンプの回轉數にして毎分 900±3 に於ては實際上影響なし。之以上に於ては燃料噴射量を變ずるを以てセテン價に影響を來すは當然なり。

4 吸入氣及冷筒水溫度

吸入氣及冷筒水溫度の著しき變化はセテン價に影響あること勿論なり。今標準運轉條件に於て吸入氣溫度を±10°Fの變化を與へたる場合、セテン價の變化を測定したる結果第7表第4圖の如し。

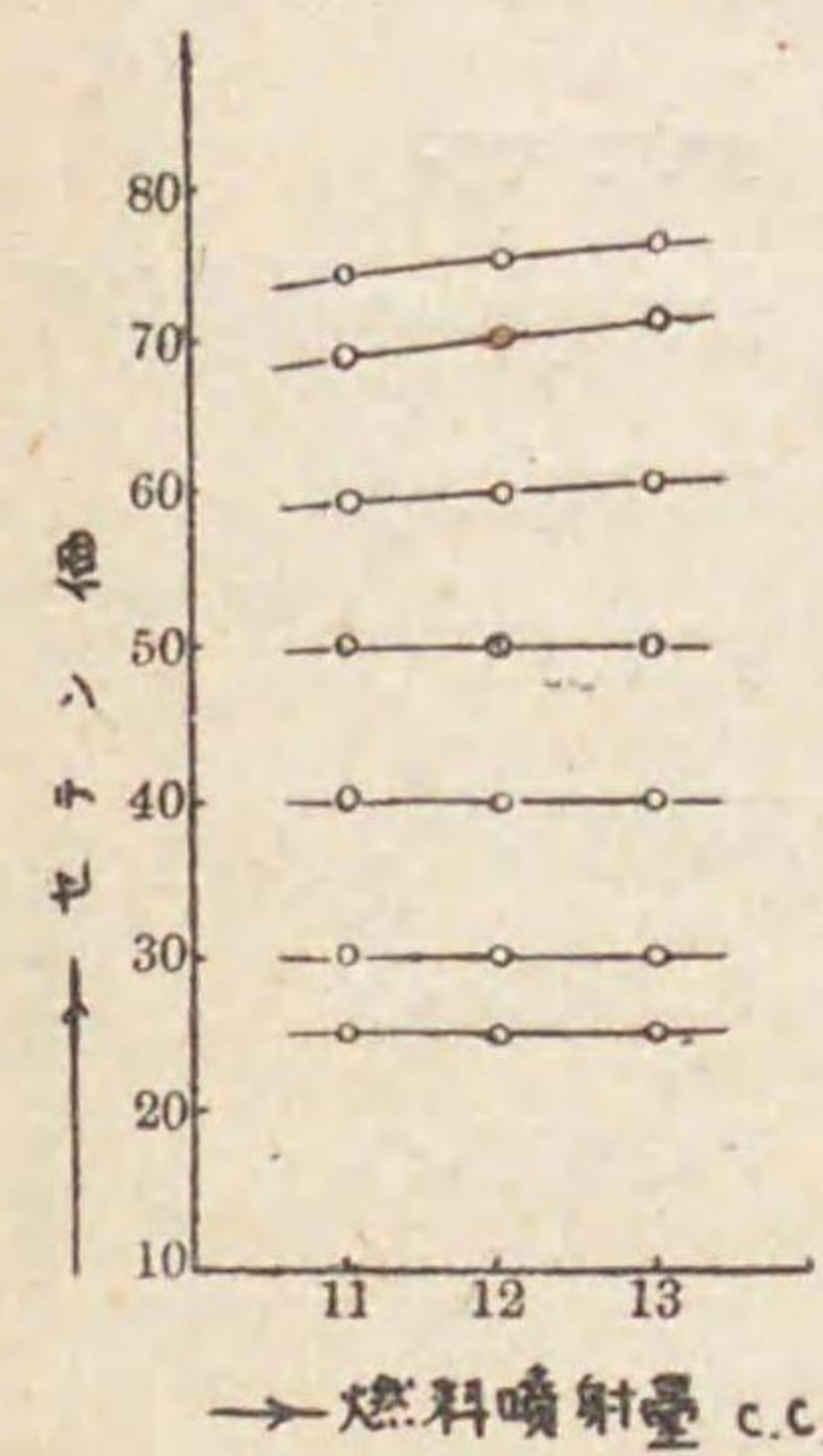
第7表 吸入氣溫度とセテン價との關係

| 燃料番號 | 吸入氣溫度°F |         |         | 誤差      |         |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|
|      | (1)160° | (2)150° | (3)140° | (1)-(2) | (3)-(2) |
| 1    | 25.81   | 25      | 24.00   | +0.81   | -1.00   |
| 2    | 30.53   | 30      | 29.41   | +0.53   | -0.59   |
| 3    | 40.50   | 40      | 39.50   | +0.50   | -0.50   |
| 4    | 50.54   | 50      | 49.80   | +0.54   | -0.20   |
| 5    | 60.38   | 60      | 60.00   | +0.38   | -0      |
| 6    | 70.08   | 70      | 70.00   | +0.08   | -0      |
| 7    | 75.00   | 75      | 75.00   | 0       |         |
| 平均誤差 |         |         |         | +0.40   | -0.32   |

即ち吸入氣溫度のセテン價に及ぼす影響は低セテン價燃料に於て大なるも、實際上吸入氣溫度は±0.1°Fに調節し得るを以て實際測定には影響なし。

第4圖

吸入氣溫度とセテン價との關係



次に冷筒水溫度の變化がノックメーターの讀みに及ぼす影響は噴射器冷却水がセテン價に及ぼす影響を検したる結果第8~9表の如し。

第8~9表の結果に依れば冷却水溫度は高きに従ひセテン價に影響あるを以て冷却水は常に20°C前後に保つこと肝要にして、特に低セテン價燃料の測定に當りては冷却水溫度に注意を要すべし。尙冷却水の流量を一定にせる場合燃料の種類に依り冷却水の溫度に差異を生じたるは燃料燃焼の際に於ける壓縮熱及燃焼熱の異なるが爲

なり。即ち低セテン價燃料は壓縮比大なる爲燃焼の際の最高溫度高く従て冷却水溫度を著しく上昇せしめたる結果となれり。

之を要するに吸入氣及冷却水溫度は低セテン價燃料の測定の場合セテン價に影響あるも、實際上±1°Fに調節可能なるを以て影響なしと看做して可なり。

第8表 冷筒水溫度とノックメーターの讀みとの關係

| 燃料番號 | 冷筒水溫度°C (室温22°C)       |            |            |
|------|------------------------|------------|------------|
|      | (1)20°前後               | (2)45°前後   | (3)65°前後   |
| 1    | 50.0(17°)<br>50.2(25°) | 50.5 (55°) | 51.3 (70°) |
| 2    | 50.0(22°)              | 50.4 (50°) | 50.65(67°) |
| 3    | ” (20°)                | 50.25(46°) | 50.5 (64°) |
| 4    | ” (18°)                | 50.2 (44°) | 50.4 (60°) |
| 5    | ” (15°)                | 50.05(43°) | 50.25(59°) |
| 6    | ” (14°)                | 50.0 (40°) | 50.1 (58°) |
| 7    | ” (14°)                | 50.0 (40°) | 50.1 (58°) |

備考 各燃料とも冷筒水を一定にし20°C前後に於てノックメーターの讀みが50なる如く調節せる場合を(1)とせり。括弧内は冷却水溫度を示す。



第9表 噴射器冷却水温度とセテン價との關係

| 燃料番號             | 冷却水温度°C  |                          |            |            |
|------------------|----------|--------------------------|------------|------------|
|                  | (1)20°前後 | (2)45°前後                 | (3)65°前後   |            |
| セ<br>テ<br>ン<br>價 | 1        | 25.00(17°)<br>25.11(25°) | 24.69(55°) | 23.51(70°) |
|                  | 2        | 30.00(22°)               | 29.90(50°) | 29.46(67°) |
|                  | 3        | 40.00(20°)               | 40.00(46°) | 39.63(64°) |
|                  | 4        | 50.00(18°)               | 50.00(44°) | 49.77(60°) |
|                  | 5        | 60.00(15°)               | 60.00(43°) | 59.91(59°) |
|                  | 6        | 70.00(14°)               | 70.00(40°) | 70.00(58°) |
|                  | 7        | 75.00(14°)               | 75.00(40°) | 75.00(58°) |

備考 括弧内は冷却水の温度を示す。

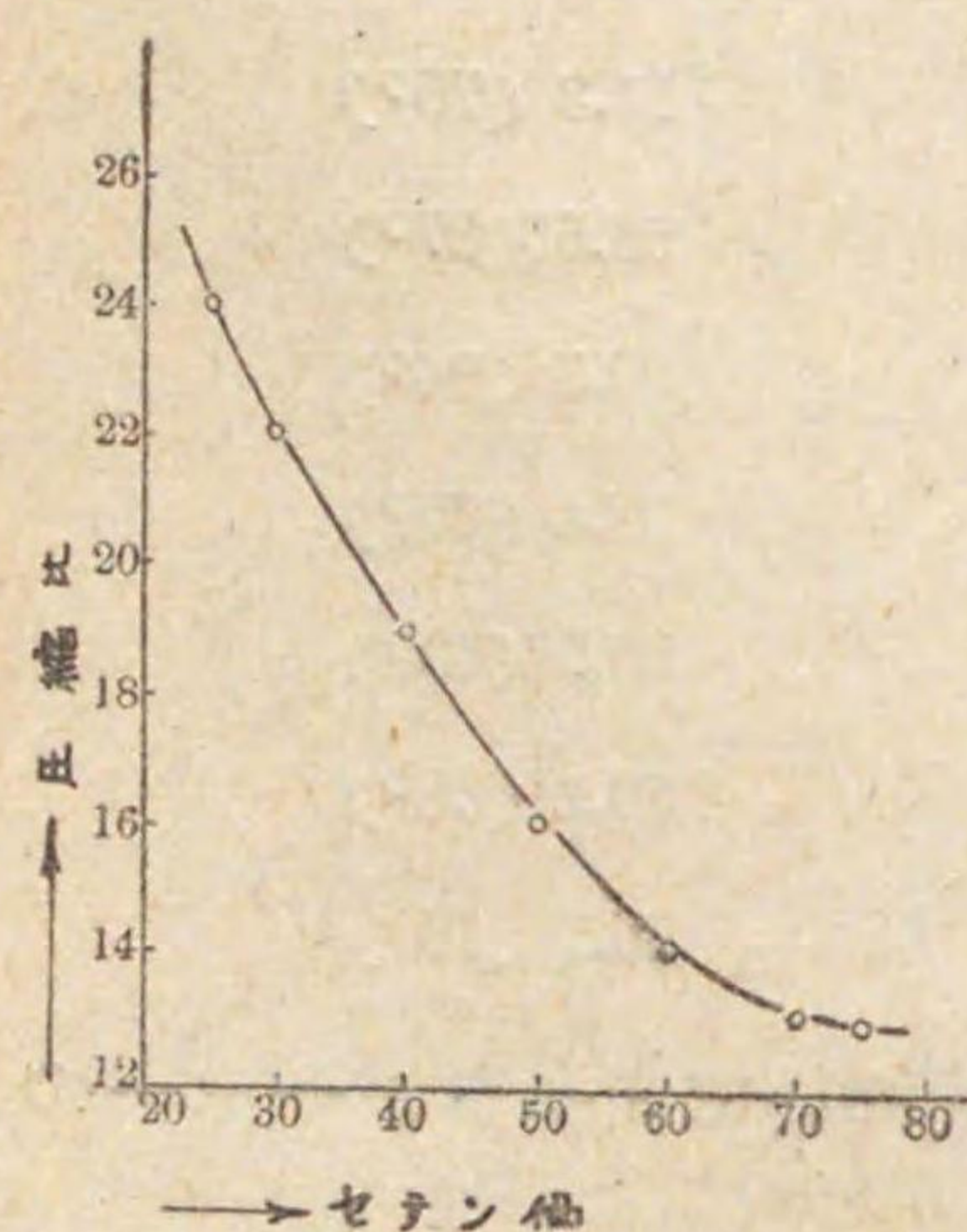
5 其他セテン價測定に影響ある因子

其他セテン價に影響ある因子としては所要壓縮比、發電機電圧等を擧ぐることを得べし。所要壓縮比の相違がセテン價に影響あるは當然にして、所要壓縮比とセテン價との關係を示せば第10表及第5圖の如し。

即ち高セテン價燃料に於ては所要壓縮比の差異がセテン價に及ぼす影響大なるを以て、測定に際し壓縮比の調整に注意することを要すべし。

第5圖 第10表

壓縮比とセテン價と



壓縮比とセテン價との關係

| 燃料番號 | セテン價 | 壓縮比   | 壓縮比1單位<br>高き場合のセ<br>テン價の差 |
|------|------|-------|---------------------------|
| 1    | 25   | 23.90 | -1.0                      |
| 2    | 30   | 22.00 | -1.4                      |
| 3    | 40   | 18.91 | -2.1                      |
|      |      | 50    | -3.1                      |
| 5    | 60   | 14.41 | -4.2                      |
| 6    | 70   | 13.52 | -5.2                      |
| 7    | 75   | 13.35 | -5.6                      |
| 平均   |      |       | -3.2                      |

次に發電機電圧は測定中120Vに保つものにして、之がセテン價に及ぼ

す影響は第11表の如く高セテン價燃料に對する影響大なるを以て一定電  
源を使用し電圧を調整すること肝要なり。

第11表 電圧とセテン價との關係

| 燃料番號             | 電 壓      |          |          | 誤 差     |         |       |
|------------------|----------|----------|----------|---------|---------|-------|
|                  | (1)119 V | (2)120 V | (3)121 V | (1)-(2) | (3)-(2) |       |
| セ<br>テ<br>ン<br>價 | 1        | 25.19    | 25       | 24.90   | +0.19   | -0.10 |
|                  | 2        | 30.15    | 30       | 29.50   | +0.15   | -0.50 |
|                  | 3        | 40.40    | 40       | 39.52   | +0.40   | -0.48 |
|                  | 4        | 50.62    | 50       | 49.30   | +0.62   | -0.70 |
|                  | 5        | 60.82    | 60       | 59.29   | +0.82   | -0.71 |
|                  | 6        | 71.03    | 70       | 68.97   | +1.03   | -1.03 |
|                  | 7        | 76.05    |          | 74.00   | +1.05   | -1.00 |
| 平均誤差             |          |          |          | +0.61   | -0.65   |       |

6 標準燃料

標準燃料はセテン價測定の基準なるを以て之が品質は一定不變ならざ  
るべからず。然るに市販メーメチルナフタリンには無色(英國製)と着  
色(米國製)との2種を入手せり。此等が標準燃料としてセテン價の測  
定値に誤差を生ずるやを檢したるに、測定の誤差範囲内に於て一致する  
を以て主として着色製品を使用することとせり。次に副標準燃料たるハ  
イセテンに硝酸エチルを添加せるときの硝酸エチルの揮發に依るセテン  
價の變化を認めたるが第12表の如し。即ち硝酸エチル混合ハイセテンは  
日を経過するに従ひセテン價を低下することは使用上注意すべき點な  
り。

第12表 副標準燃料のセテン價(實測値)

| 測定期日 | セテ<br>(1)ン價 | ハイセ<br>テン<br>硝酸エ<br>チル | 99.45% | セテ<br>(2)ン價 | ハイセ<br>テン<br>硝酸エ<br>チル | 95.95% |
|------|-------------|------------------------|--------|-------------|------------------------|--------|
|      | 12年2月       | 60                     | 0.55%  |             | 70                     | 4.05%  |
| 12日  |             |                        | 60.30  |             |                        | 70.70  |



|     |       |       |
|-----|-------|-------|
| 13日 | 60.10 | 70.40 |
| 14日 | 59.70 | —     |
| 15日 | —     | 69.80 |

第13表 貯藏中に於ける混合副標準燃料の變化

| セテン價 | 混合副標準燃料 |                  | 差               |         |         |         |
|------|---------|------------------|-----------------|---------|---------|---------|
|      | (1)計算値  | (2)實測値<br>(混合直後) | (3) ”<br>(6箇月後) | (1)-(2) | (1)-(3) | (3)-(2) |
| 30   |         | 29.4             | 29.02           | +0.53   | +0.98   | -0.45   |
| 40   |         | 40.0             | 39.60           | -0.03   | +0.40   | -0.43   |
| 50   |         | 50.4             | 49.97           | -0.45   | +0.03   | -0.48   |
| 60   |         | 60.3             | 59.43           | -0.30   | +0.57   | -0.87   |
| 70   |         | 70.7             | 69.66           | -0.70   | +0.34   | -1.04   |
| 平均   |         |                  |                 | -0.20   | +0.46   | -0.65   |

又副標準燃料は第13表に明かなる如く混合貯藏するときは變化し沈澱物を生じセテン價を低下する事實を發見し、混合後永く放置することなく直に使用すべきなり。

以上セテン價測定に影響ある主要因子を總括すれば第14表の如し。

第14表 セテン價測定に影響ある主要因子(總括)

| 副標準燃料(セテン價)    | セテン價の誤差 |       | 平均誤差<br>(25~75) |
|----------------|---------|-------|-----------------|
|                | A(50)   | B(70) |                 |
| 1 燃料噴射量 1cc多し  | +0.11   | +0.80 | +0.29           |
| 2 吸入氣温度 10F°高し | +0.54   | +0.08 | +0.40           |
| 3 噴射點 1°遅れ     | -0.37   | 0     | -0.63           |
| 4 發火點 1°遅れ     | +0.78   | +0.07 | +0.96           |
| 5 發電機電壓 1V高し   | -0.70   | -1.03 | -0.65           |
| 6 所要壓縮比 1單位高し  | -3.1    | -5.2  | -3.2            |
| 7 副標準燃料 6箇月後   | -0.48   | -1.04 | -0.65           |

7 總 括

C. F. R. モーター法に於て現在採用しつつある標準運轉條件の變化がチ

ヂーゼル油類のセテン價の測定値に如何なる影響ありやを明にしセテン價測定上の参考に供したり。

セテン價測定に影響ある主要因子としては燃料噴射量、吸入氣及冷筒水温度、噴射及發火時期、發電機電壓及所要壓縮比等を擧ぐることを得べし。燃料噴射量の増加、吸入氣及冷筒水温度の上昇はセテン價増加の傾向あり。之に反して發電機電壓及所要壓縮比高き場合にはセテン價減少の傾向あり。又噴射時期の遅れはセテン價を低下し、發火時期の遅れはセテン價を上昇す。此等の中低セテン價燃料の測定に當り影響著しき因子として吸入氣及冷筒水温度、噴射及發火時期等なり。又高セテン價燃料の測定に當り影響著しき因子としては燃料噴射量、發電機電壓及所要壓縮比等なり。その他使用標準及副標準燃料の品質も亦測定結果に影響あり。

之を要するにヂーゼル油類のセテン價測定に當り標準運轉條件を常に嚴密に保持することは極めて重要にして、斯くすることに依り測定結果に及ぼす影響は極めて僅少にして、其の測定誤差はセテン價として、1以内と看做して可なり。

附記 1. セテン價とセタン價の換算に就て

從來ヂーゼル油類の發火性はセテン價を以て表示せるも、米國に於て1936年以來標準燃料としてセテンに代るにセタンを以てしセタン價を採用せるを以て、著者の研究室に於ても副標準燃料の製造を機會にセタン價を採用せり。第4編の研究を纏むるに際し發火性の表示法をセテン價又はセタン價の何れかに一定すべきも、實測値を重ずる意味に於て換算を行はざりき。即ち第1~5章に於てはセテン價を第6章以降(第10章及第12章を除く)は概ねセタン價を採用したり。

今参考のためセテン價とセタン價との換算を示さんに、標準燃料としてセテン及セタンを使用し次表の實測結果に基き作製せる換算曲線を示

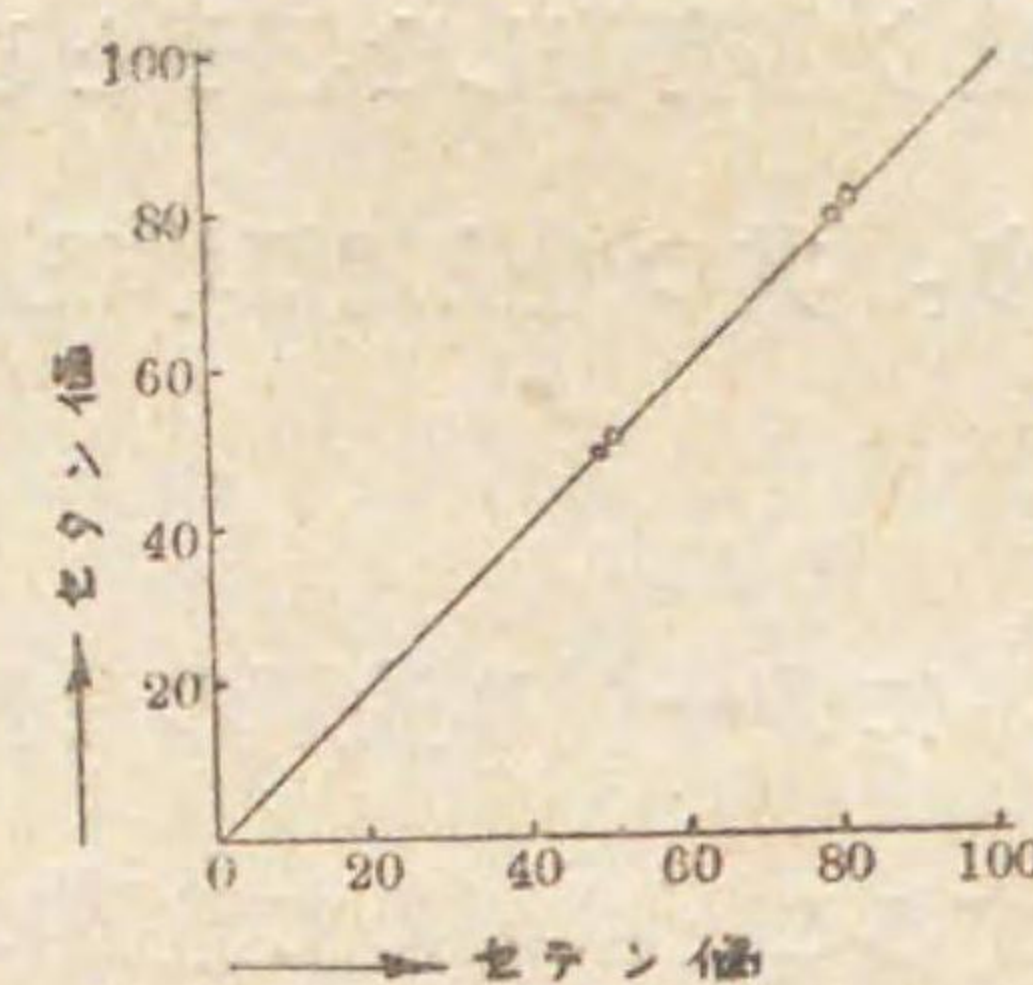


せば次圖の如し。即ちセテン價をセタン價に換算するに稍低き値となるも大差なきことを知るべし。

セテン價又はセタン價の檢定

| 試料      | 標準燃料の配合 |     |                | 實測値   |       | 差     |
|---------|---------|-----|----------------|-------|-------|-------|
|         | セテン     | セタン | メーメチル<br>ナフタリン | セタン價  | セテン價  |       |
| セテン價 50 | 50      | —   | 50             | 48.66 | —     | -1.34 |
| ” 80    | 80      | —   | 20             | 77.97 | —     | -2.03 |
| セタン價 50 | —       | 50  | 50             | —     | 51.52 | +1.52 |
| ” 70    | —       | 70  | 30             | —     | 72.03 | +2.03 |

セテン價又はセタン價換算曲線



Rendel 氏 (Report of Volunteer group for Compression ignition Fuel Research. SAE J. 38. 1936. 225) はセタン價の採用に際しセタンは安定にして製造容易なること並にセタン價はセテン價に比し發火性稍良きことを報告せり。又 Hubner, Egloff 及 Murply 氏等 (Ilme Congres Mondialdu Petrole Paris 1937. Tome III. 646) はセテン價は米國に於て當時尙一部使用中なること並に元來 Beerlage 及 Broeze 兩氏 (SAE J. 31. 1932. 286) の提案したるセテン價とセタン價とは發火性に於て僅少の差に過ぎざるも發火性命名法に於ける統一並に混雜を避くるためセタンのみを採用することを希望し居れり。

尙セタン價とセテン價との換算式に就て最近秋田穰氏 (工化42. 昭和14年. 56) は次式を

$$\text{セタン價} = 0.885 \times \text{セテン價}$$

又遠藤永次郎及金原光雄兩氏 (燃協18. 昭和14年. 46) は次式を

$$\text{セタン價} = 0.85 \times \text{セテン價}$$

夫々與へたる報告に接したり。以上の中遠藤氏等はC.F.R. モーター法の標準運轉條件と著しく異なる噴射角並に特定壓縮比に依り發火角を求め兩者の發火性を比較せしものと見做さる。

然るに著者は上記の如く規定の標準運轉條件の下に兩者を嚴密に比較したるものにして Rendel 氏等と同様次式の如く僅少の差異なることを認むるものなり。

$$\text{セタン價} = 0.975 \times \text{セテン價}$$

尙次の第4章のセテン價計算値に於て著者の換算曲線又は換算式を採用したるに何等の矛盾を認めざりき。

## 第4章 頁岩油のセテン價計算値に就て

### 1 緒言

從來ディーゼル油類の發火性表示法としてはポンプ試験法、化學的試験法、物理化學的試験法及機關試験法の4法あり。

著者はセテン價計算法として物理化學的試験法中 Heinze 及 Marder 兩氏 (Brenn Chem 16. 1935. 286) に依り始めて提案せられたる比較的簡單にして價值ある比重計算法及比パラコール計算法を頁岩油並市販輕油類に試み機關試験法に依る實測値と比較せり。

### 2 ディーゼル油類の發火性表示法

從來ディーゼル油類の發火性表示法として擧げらるる(イ)機關試験法、(ロ)ポンプ試験法、(ハ)化學的試験法、(ニ)物理化學的試験法の4法を略説すれば次の如し。

#### イ 機關試験法



本法は第2章に述べたるC.F.R.標準機関を使用しC.F.R.モーター法に依りディーゼル油類のセテン價實測値を測定する方法にして最も確實なる方法なり。

ロ ポンプ試験法

自然發火温度はディーゼル油の發火性を示す規準の一にしてポンプを使用し常壓又は加壓の下にて測定す。然れどもディーゼル機関の自然發火温度は發火待時間、空氣燃料比、壓縮空氣の酸素濃度及壓力、噴射方法等に關係するを以てポンプ試験法に依る自然發火温度は凡て機關の發火性とは異なる結果を示せり。

ハ 化學的試験法

鑛油類の炭化水素組成は石油炭化水素は複雑なる爲大略の發火性を示すに過ぎず。又元素分析に依る水素量又は炭素水素比は多少利用し得るも市販燃料の炭素水素比の範圍狭き爲實用性に乏し。

ニ 物理化學的試験法

ディーゼル油の物理化學的性質に依り發火性を試験する方法は從來多數提案せられ就中有力なる方法としてはディーゼル指數、粘度比重數、比重數、比パラコール數等あり。

(1)  $\text{ディーゼル指數} = \frac{\text{比重(A.P.I.)} \times \text{アニリン點}(^{\circ}\text{F})}{100}$

(2) 粘度比重數

$$G = 1.082A - 0.0887 + (0.776 - 0.72A) \log \log (KV - 4)$$

但G = 比重(60°F)

A = 粘度比重數

KV = 動粘度(100°F)

(3) 比重數  $d = \text{比重}(d_4^{20})$

(4) 比パラコール數  $(P) = \frac{S^{1/4}}{d}$

但S = 表面張力(20°C)

$$d = \text{比重}(d_4^{20})$$

(1) Becker 及 Fischer, S.A.E.J. 35, 1934, 376

(2) Moore 及 Kaye, Oil & Gas J. 33, 1934, 103

(3) 及(4) Heinze 及 Marder 前出

比重數はディーゼル油の發火性は一般に其の比重に逆比例する關係を利用せるものなり、而してディーゼル指數、粘度比重數及比パラコール數は何れも比重をアニリン點、粘度若くは表面張力に依り補正せるものなり Heinze 氏等に依れば此等セテン價計算法の實測値に對する誤差は次の如し。

| 分析法                    | 誤差(セテン價として) |
|------------------------|-------------|
| (1) ディーゼル指數            | 2.6         |
| (2) 粘度比重數              | 3.0         |
| (3) 比重數                | 2.3         |
| ” (平均沸點及タール酸量を考慮せざる場合) | 4.5         |
| (4) 比パラコール數            | 1.9         |
| ” (平均沸點及タール酸量を考慮せざる場合) | 3.2         |

尙以上の試験法は今日のディーゼル油には適用され得るも上昇剤を含む油又は動植物油類には適用し得ず。將來水素添加法又は重合法の發達に依り此等の方法は信用し難きものと稱せらる。

以上の物理化學的試験法中最も簡單なるは比重計算法にして比較的實測値に一致す。最も正確に一致する方法は比パラコール計算法にして表面張力は正確に測定し得る便宜あり。ディーゼル指數計算法はディーゼル油の種類に依りアニリン點の測定が不正確又は不可能なる場合あるを以て一般的には不適當なり。粘度比重法は計算が煩雜なると近似値を與ふるに過ぎず。一般にディーゼル油のセテン價は其の平均沸點に多大の影響あるを以て何れの方法に於ても其の補正は肝要なり。之を要するに今日最



も正確なるセテン價計算法は比パーコール法にして比重計算法之に次ぐ最近 Heinze 及 Marder 兩氏(23, 1937, 602 Inst. Peter, Tech.)に依りセテン價比重計 (Cetene Number Areometer) と稱するもの考案せられ、本器は比重の代りにセテン價の目盛を有する一種の比重計にして使用法は本器に依り試油のセテン價を読み取り平均沸點の補正を行へば可なりと。

### 3 比重計算法

今 Heinze 及 Marder 兩氏の比重計算法を述べんに求むるセテン價と平均沸點 290°C に於けるセテン價とは次式の關係あり。

$$CZ = CZ_{290} - (290 - KZ)fkz$$

但 CZ = 求むるセテン價計算値

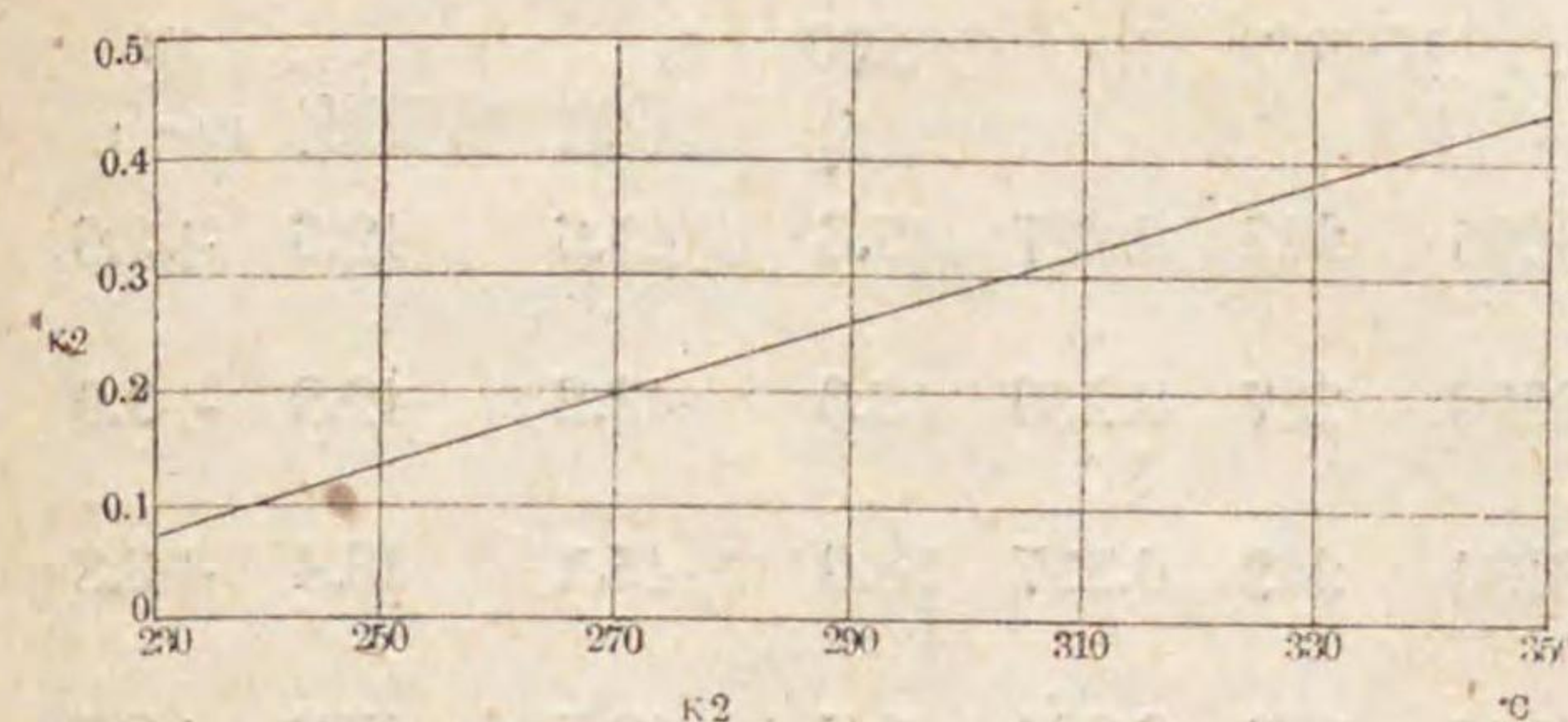
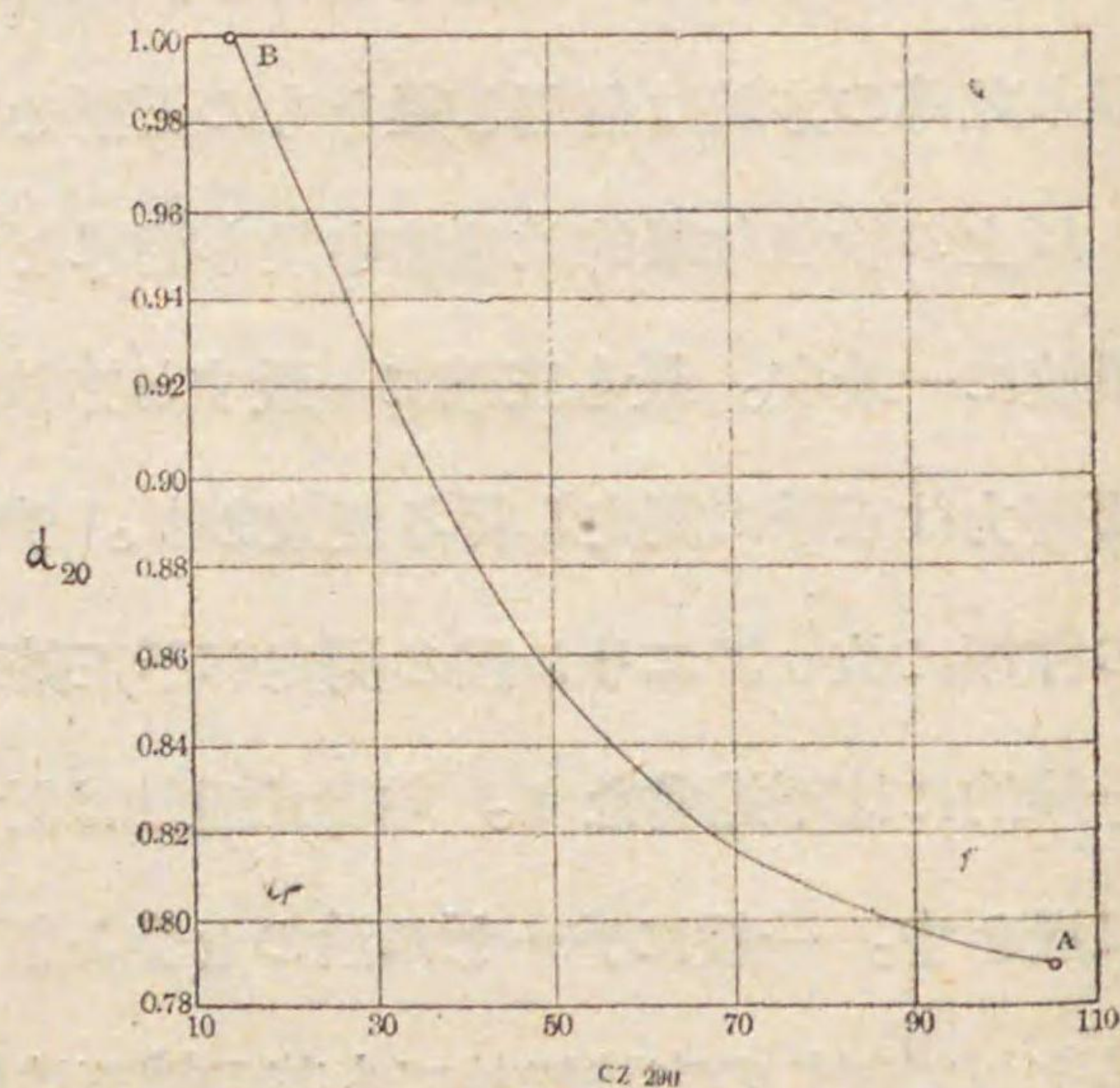
$CZ_{290}$  = 平均沸點 290° に換算せるセテン價の計算値

KZ = 平均沸點

fkz = 沸點係數

而して此の場合兩氏の作成せる比重セテン價曲線並沸點係數曲線を示せば第1~2圖の如し。依つて今ディーゼル油の比重及平均沸點既知なる時は兩曲線に依り  $CZ_{290}$  及 fkz を直ちに求め、上式に依りセテン價を計算に依り求むることを得べし。

第1圖 平均沸點290°に換算せるディーゼル油のセテン價と比重との關係  
A點 セテン B點  
メーメチル、ナフタリン



第2圖 ディーゼル油の平均沸點と換算係數との關係

供試油として著者の研究に使用せる市販輕油類14種、原油よりの試製石油輕油類15種、試製頁岩油類18種及試製タール油類10種に就て本法に依りセテン價計算値を求め實測値と比較せる結果第1~4表の如し。

第1表 市販石油輕油類のセテン價(比重計算法)

| No. | $d_4^{20}$ | KZ °C | fkz   | CZ <sub>290</sub> | セテン價     |          | 差<br>a-b |
|-----|------------|-------|-------|-------------------|----------|----------|----------|
|     |            |       |       |                   | b<br>計算値 | a<br>實測値 |          |
| 1   | 0.8560     | 256   | 0.158 | 48.5              | 43.2     | 44.3     | +1.1     |
| 2   | 0.8695     | 278   | 0.222 | 44.5              | 41.8     | 42.4     | +3.6     |
| 3   | 0.8855     | 305   | 0.303 | 39.0              | 43.5     | 44.6     | +1.1     |
| 4   | 0.8650     | 259   | 0.166 | 44.5              | 40.4     | 40.2     | -0.2     |
| 5   | 0.8670     | 264   | 0.180 | 45.0              | 40.3     | 38.6     | -1.7     |
| 6   | 0.8695     | 262   | 0.175 | 44.0              | 39.1     | 38.4     | -0.7     |
| 7   | 0.8385     | 259   | 0.166 | 55.0              | 45.9     | 53.0     | +3.1     |
| 8   | 0.8430     | 251   | 0.142 | 53.5              | 48.0     | 51.5     | +3.5     |
| 9   | 0.8550     | 241   | 0.113 | 49.0              | 43.5     | 43.6     | +0.1     |
| 10  | 0.8750     | 263   | 0.179 | 42.0              | 37.2     | 39.3     | +2.1     |
| 11  | 0.8430     | 236   | 0.098 | 53.5              | 48.2     | 46.6     | -1.6     |
| 12  | 0.8685     | 312   | 0.325 | 44.0              | 51.5     | 54.3     | +3.1     |
| 13  | 0.8385     | 256   | 0.158 | 55.0              | 49.6     | 53.5     | +3.9     |
| 14  | 0.8850     | 335   | 0.395 | 39.5              | 57.3     | 52.1     | -5.1     |
|     |            |       |       |                   |          |          | 平均 ±2.2  |

第2表 試製石油輕油類のセテン價(比重計算法)



| No. 種 | 類                          | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | KZ°C | fkz   | CZ290 | セテン價 |      | 差       |
|-------|----------------------------|------------------------------|------|-------|-------|------|------|---------|
|       |                            |                              |      |       |       | 計算値  | 實測値  |         |
| 1     | 東山分溜油(200~300°)            | 0.8485                       | 249  | 0.137 | 47.6  | 45.6 | 42.0 | +3.6    |
| 2     | ” (200~360°)               | 0.8690                       | 287  | 0.250 | 43.0  | 43.2 | 42.2 | +1.0    |
| 3     | 西山分溜油(200~300°)            | 0.8490                       | 242  | 0.117 | 54.0  | 45.1 | 48.4 | +3.3    |
| 4     | ” ” (200~360°)             | 0.8600                       | 273  | 0.209 | 49.7  | 43.5 | 46.2 | +2.7    |
| 5     | 八橋 ” (200~300°)            | 0.8510                       | 244  | 0.121 | 49.9  | 44.4 | 44.3 | -0.1    |
| 6     | ” ” (200~360°)             | 0.8620                       | 281  | 0.232 | 48.4  | 44.4 | 46.3 | +1.9    |
| 7     | 出磯坑 ” (200~300°)           | 0.8635                       | 260  | 0.169 | 55.8  | 41.4 | 50.7 | +9.3    |
| 8     | ” ” (200~300°)             | 0.8660                       | 267  | 0.190 | 37.7  | 40.6 | 33.3 | -7.3    |
| 9     | 振老 ” (200~300°)            | 0.9075                       | 266  | 0.188 | 34.6  | 29.5 | 30.1 | +0.6    |
| 10    | ” ” (200~360°)             | 0.9230                       | 283  | 0.238 | 31.7  | 28.8 | 30.0 | +1.2    |
| 11    | オハ ” (200~300°)            | 0.8670                       | 289  | 0.256 | 40.0  | 44.5 | 39.7 | -4.8    |
| 12    | ” ” (200~360°)             | 0.8930                       | 308  | 0.312 | 33.7  | 43.1 | 39.3 | -3.8    |
| 13    | バーレン ” (200~300°)          | 0.8270                       | 276  | 0.218 | 60.8  | 57.5 | 56.8 | -0.7    |
| 14    | ” ” (200~360°)             | 0.8500                       | 295  | 0.273 | 54.2  | 51.9 | 55.6 | +3.7    |
| 15    | ケツトルマ<br>ンヒルス分溜油(200~300°) | 0.8340                       | 265  | 0.184 | 54.2  | 53.4 | 49.6 | -3.8    |
|       |                            |                              |      |       |       |      |      | 平均 ±3.2 |

第3表 試製頁岩油類のセテン價(比重計算法)

| No. 種 | 類     | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | KZ°C | fkz   | CZ290 | セテン價 |      | 差    |
|-------|-------|------------------------------|------|-------|-------|------|------|------|
|       |       |                              |      |       |       | 計算値  | 實測値  |      |
| 1     | 直溜頁岩油 | 0.8280                       | 261  | 0.171 | 61.0  | 56.0 | 55.9 | -0.1 |
| 2     | ”     | 0.8325                       | 278  | 0.220 | 58.3  | 55.7 | 58.3 | +2.6 |
| 3     | ”     | 0.8360                       | 285  | 0.244 | 56.5  | 55.3 | 57.6 | +2.3 |
| 4     | ”     | 0.8380                       | 294  | 0.270 | 55.5  | 56.6 | 59.1 | +2.5 |
| 5     | ”     | 0.8182                       | 263  | 0.179 | 68.0  | 63.2 | 62.1 | -1.1 |
| 6     | 分解頁岩油 | 0.8460                       | 258  | 0.163 | 52.0  | 46.8 | 50.9 | +4.1 |
| 7     | ”     | 0.8625                       | 263  | 0.179 | 46.2  | 41.4 | 48.7 | +7.3 |
| 8     | 分解頁岩油 | 0.8800                       | 265  | 0.184 | 40.5  | 35.9 | 44.1 | +8.2 |

|       |         |        |       |       |      |      |      |       |
|-------|---------|--------|-------|-------|------|------|------|-------|
| 分解頁岩油 | 0.8835  | 266    | 0.187 | 39.5  | 35.0 | 43.1 | +8.1 |       |
| 10    | ”       | 0.9015 | 268   | 0.192 | 35.0 | 30.8 | 41.4 | +10.6 |
| 11    | 溶劑精製頁岩油 | 0.8005 | 265   | 0.184 | 85.0 | 80.4 | 69.9 | -10.5 |
| 12    | ”       | 0.8055 | 262   | 0.175 | 78.0 | 73.1 | 69.0 | -4.1  |
| 13    | ”       | 0.8130 | 277   | 0.220 | 71.5 | 68.8 | 70.7 | +1.2  |
| 14    | ”       | 0.8100 | 289   | 0.256 | 74.0 | 73.7 | 74.2 | +0.5  |
| 15    | ハイセタン   | 0.8250 | 319   | 0.346 | 63.0 | 73.0 | 82.0 | +9.0  |
| 16    | 水素添加頁岩油 | 0.7970 | 248   | 0.133 | 89.0 | 83.4 | 70.0 | -13.4 |
| 17    | ”       | 0.8030 | 271   | 0.220 | 81.5 | 77.3 | 75.3 | -2.0  |
| 18    | ”       | 0.8065 | 286   | 0.248 | 77.3 | 76.3 | 77.8 | +1.5  |

總平均 ±4.7

直溜頁岩油 平均 ±1.7

第4表 試製タール油類のセテン價(比重計算法)

| No. 種 | 類      | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | KZ°C | fkz   | CZ290 | セテン價 |      | 差    |
|-------|--------|------------------------------|------|-------|-------|------|------|------|
|       |        |                              |      |       |       | 計算値  | 實測値  |      |
| 1     | 低温タール油 | 0.9165                       | 271  | 0.220 | 32.0  | 27.8 | 28.8 | +1.0 |
| 2     | ”      | 0.9220                       | 286  | 0.246 | 31.0  | 30.0 | 29.5 | -0.5 |
| 3     | ”      | 0.8820                       | 263  | 0.179 | 40.0  | 35.2 | 37.3 | +2.1 |
| 4     | ”      | 0.8900                       | 287  | 0.250 | 38.0  | 37.3 | 38.3 | +1.0 |
| 5     | ”      | 0.9120                       | 312  | 0.327 | 33.0  | 40.2 | 41.9 | +1.7 |
| 6     | ローセタン  | 0.9045                       | 273  | 0.209 | 34.5  | 30.9 | 30.7 | -0.2 |
| 7     | 石炭液化油  | 0.8895                       | 251  | 0.140 | 38.0  | 32.5 | 31.4 | -1.1 |
| 8     | ”      | 0.9005                       | 270  | 0.198 | 35.5  | 31.5 | 32.3 | +0.8 |
| 9     | ”      | 0.9055                       | 279  | 0.224 | 34.5  | 32.0 | 33.9 | +1.9 |
| 10    | ”      | 0.8840                       | 252  | 0.145 | 39.5  | 34.0 | 33.5 | -0.5 |
|       |        |                              |      |       |       |      |      | ±1.1 |

本結果に依れば市販軽油類、試製石油軽油類及試製タール油類は大體に於て一致の結果を示せり。然るに試製頁岩油類に於ては直溜品は能く



一致するも分解、溶剤精製若くは水素添加等特殊加工品は誤差著しく大にして本計算法は適用し得ざることを認めたり。即ちセテン價計算値に於て一般に分解頁岩油類は著しく低き値を示し之に反して溶剤精製若くは水添頁岩油類は著しく高き値を示せるは察するに前者に屬するものはセテン價に比し比重著しく大となり後者に屬するものはセテン價に比し比重著しく小となれる爲と考へらる、大體に於て特に誤差大なるものは特殊石油原油並特殊加工頁岩油に屬するものにして特に平均沸點に著しき高低あるものに認めらる。

之を要するに比重計算法は頁岩油の特殊加工品を除く時は直溜頁岩油は石油類及ター油製品と同様大體適用し得る事を認めたり。

#### 4 比パラコール計算法

本法は供試油の比重、平均沸點の外表面張力の測定に依り比パラコールを計算に依り求む。然る時は比パラコールは油の平均分子量に關係ある恒數にして比パラコールはヂーゼル油の發火性に極めて能く正比例するものなり。令 Heinze 及 Marder 兩氏の作成せる比パラコールとセテン價との關係式並計算式を示せば次の如く之を圖示すれば第3圖の如し。

$$CZ = 220.2P - (290 - KZ)KZ - 529.8$$

$$P = \frac{S^{1/4}}{d}$$

$$CZ = CZ_{290} - (290 - KZ)fkz$$

但し CZ = 求むるセテン價計算値

CZ<sub>290</sub> = 平均沸點290°に換算せるセテン價

P = 比パラコール

S = 表面張力

d = 比重

KZ = 平均沸點

fkz = 沸點係數

而して此の場合に於ても平均沸點の換算は第2圖の曲線を使用するものとす。

次に表面張力の測定には種々あるも同氏等(Angew. Chemie, 48, 1935, 335)がヂーゼル油測定用に使用せる第4圖に示すが如きウツペローデ氏表面張力測定器を使用せり。第4圖に於て先づ供試油を容器Cの線迄入れ次に補助管Aを閉ぢ僅かの壓力を加へて毛細管Kに入れる。而してA、Bを放ち約10倍の擴大鏡を以て毛細管の高さを讀み測定を數回反覆し其の平均値を求む、若し誤差0.1mm以上の際はクロム硫酸にて精製し測定を繰返へす、比重と毛細管上昇とは同一溫度にて計るものにして20°Cに於て測定せり。

表面張力の計算は次式に依る。

$$S = \frac{1}{2}rhdg$$

但し S = 求むる表面張力 dyn/cm<sup>2</sup>

r = 毛細管の半径 mm

h = 毛細管の上昇 mm

d = 試験溫度に於ける比重

g = 981.4cm/sec

今本測定器の毛細管の半径を求めんに18°Cに於ける水は

表面張力 S = 72.82 dyn/cm<sup>2</sup>

比粘着 rh = a<sup>2</sup> = 0.14878 cm<sup>2</sup>

(Landolt.—Boernstein の物理化學恒數表に依る)

にして本器に依る18°Cに於ける水の毛細管上昇を求むるに78.03mmなり。

$$\text{故に } r = a^2/b = \frac{0.14878}{78.03} = 0.19067\text{mm}$$

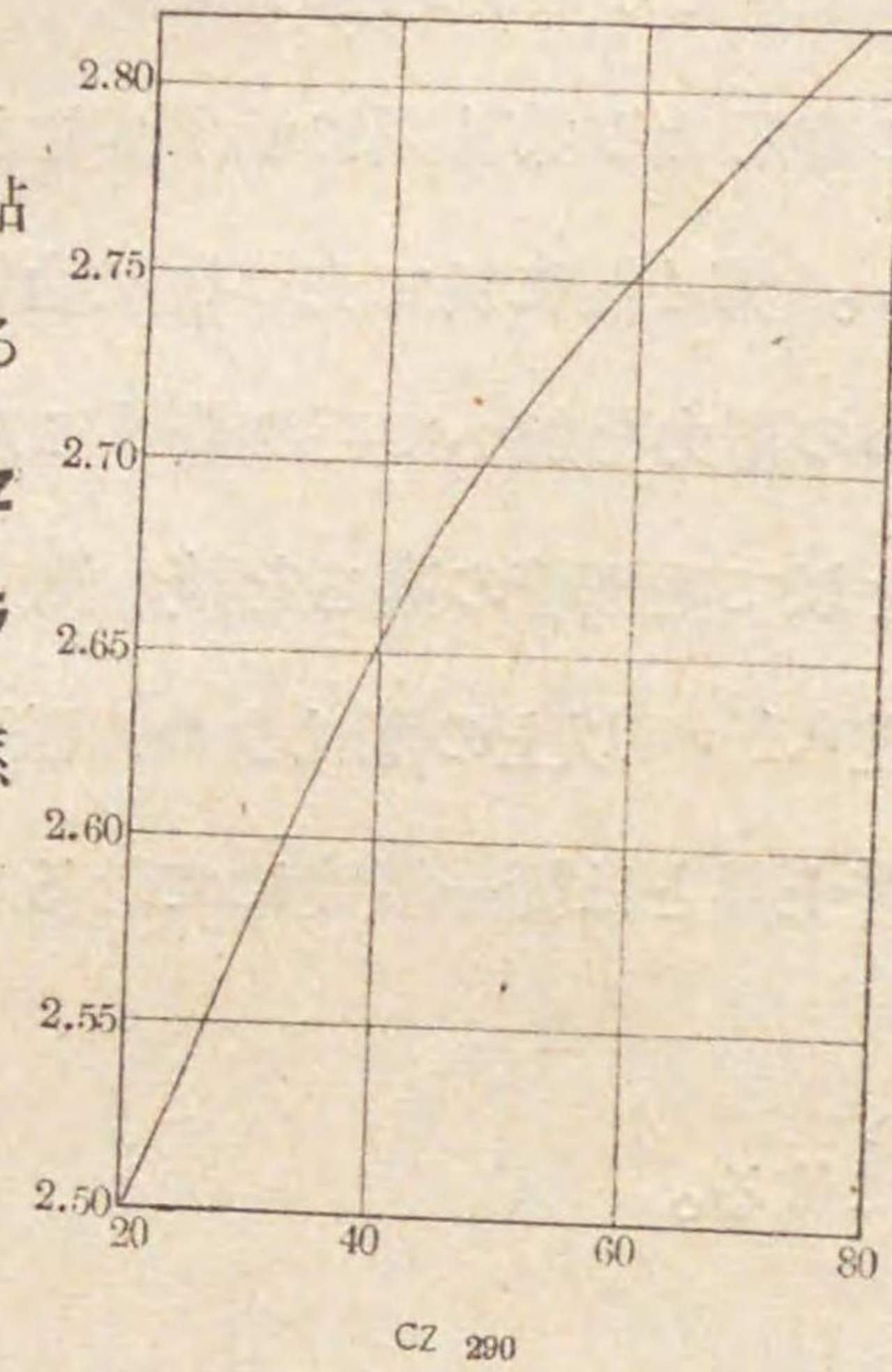
$$s = \frac{1}{2} \times 0.19067 \times 981.4hd$$

$$= 9.356hd$$

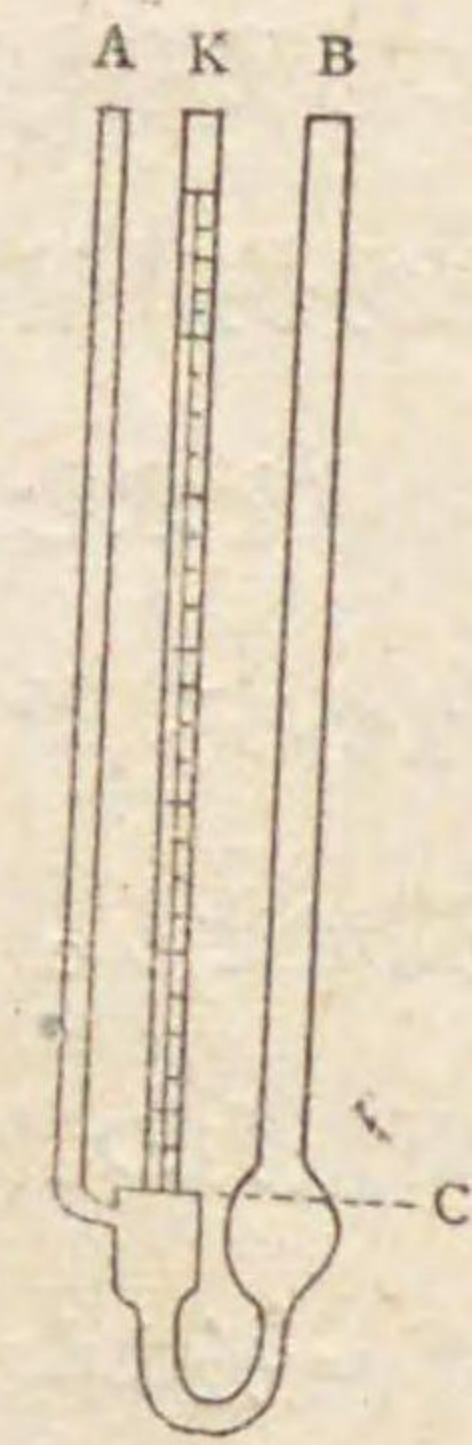


故に今本器を 20° の恒温槽中に保ち供試油の毛細管上昇竝比重を精密に測定すれば上式に依り 20° に於ける表面張力を求め得べし。

第3圖 平均沸點  
290° に換算せる  
ディーゼル油のセ  
テン價と比パラ  
コールとの關係



第4圖 ウッペロー  
デ氏表面張力測定  
器



次に比パラコール計算法に依り市販輕油類14種、試製石油輕油類15種及試製頁岩油其の他15種に就て同様にセテン價の計算値を求め實測値と比較せる結果第5~7表の如し。

第5表 市販輕油類のセテン價(比パラコール法)

| No. | $d_4^{20}$ | 20<br>dyn/cm | P     | kz°C | セテン價     |          | 差<br>a-b |
|-----|------------|--------------|-------|------|----------|----------|----------|
|     |            |              |       |      | 計算値<br>b | 實測値<br>a |          |
| 1   | 0.8560     | 28.74        | 2.705 | 256  | 43.6     | 44.3     | +0.7     |
| 2   | 0.8695     | 30.29        | 2.698 | 278  | 45.0     | 45.4     | +0.4     |
| 3   | 0.8855     | 30.61        | 2.659 | 305  | 45.4     | 44.6     | -0.8     |
| 4   | 0.8650     | 29.04        | 2.683 | 259  | 39.7     | 40.4     | +0.5     |
| 5   | 0.8670     | 29.07        | 2.678 | 264  | 39.1     | 38.6     | -0.5     |
| 6   | 0.8695     | 29.14        | 2.671 | 292  | 37.7     | 38.4     | +0.7     |
| 7   | 0.8385     | 28.41        | 2.753 | 259  | 54.4     | 53.0     | -1.4     |
| 8   | 0.8430     | 28.34        | 2.737 | 251  | 50.4     | 51.5     | +1.1     |
| 9   | 0.8550     | 28.83        | 2.710 | 241  | 44.6     | 43.6     | -1.0     |

|    |        |       |       |     |      |      |      |
|----|--------|-------|-------|-----|------|------|------|
| 10 | 0.8750 | 30.12 | 2.675 | 293 | 38.4 | 39.3 | +0.9 |
| 11 | 0.8430 | 27.76 | 2.722 | 236 | 47.6 | 46.6 | -1.0 |
| 12 | 0.8685 | 30.15 | 2.698 | 312 | 54.8 | 54.3 | -0.5 |
| 13 | 0.8385 | 28.07 | 2.745 | 256 | 52.0 | 53.5 | +1.5 |
| 14 | 0.8850 | 28.60 | 2.613 | 335 | 53.8 | 52.1 | -1.7 |

±0.87

第6表 試製石油輕油類のセテン價(比パラコー  
ル法)

| No. | $d_4^{20}$ | 20<br>dyn/cm | P     | kz°C | セテン價     |          | 差    |
|-----|------------|--------------|-------|------|----------|----------|------|
|     |            |              |       |      | 計算値<br>b | 實測値<br>a |      |
| 1   | 0.8485     | 27.55        | 2.700 | 249  | 42.3     | 42.0     | -0.3 |
| 2   | 0.8690     | 29.08        | 2.671 | 287  | 41.7     | 42.2     | +0.5 |
| 3   | 0.8490     | 28.86        | 2.730 | 242  | 48.7     | 48.4     | -0.3 |
| 4   | 0.8600     | 29.29        | 2.705 | 273  | 45.5     | 46.2     | +0.7 |
| 5   | 0.8510     | 28.08        | 2.705 | 244  | 43.4     | 44.3     | +0.9 |
| 6   | 0.8620     | 29.21        | 2.697 | 281  | 45.2     | 46.3     | +1.1 |
| 7   | 0.8635     | 30.88        | 2.730 | 260  | 49.4     | 50.7     | +1.3 |
| 8   | 0.8660     | 26.75        | 2.626 | 267  | 32.4     | 33.3     | +0.9 |
| 9   | 0.9075     | 31.76        | 2.616 | 266  | 31.1     | 30.1     | -1.0 |
| 10  | 0.9230     | 33.61        | 2.597 | 283  | 31.3     | 30.0     | -1.3 |
| 11  | 0.8670     | 28.25        | 2.659 | 289  | 40.4     | 39.7     | -0.  |
| 12  | 0.8930     | 29.42        | 2.608 | 308  | 40.0     | 39.3     | -0.7 |
| 13  | 0.8270     | 26.87        | 2.753 | 276  | 56.4     | 56.8     | -0.4 |
| 14  | 0.8500     | 29.00        | 2.730 | 295  | 55.8     | 55.6     | -0.2 |
| 15  | 0.8340     | 26.75        | 2.727 | 265  | 49.1     | 49.6     | -0.5 |

±0.72

第7表 試製頁岩油類其の他のセテン價(比パラ  
コール法)



| No. 種類   | $d_4^{20}$ | 20<br>dyn/cm | P     | kz°C | セテン價     |          | 差<br>a-b |
|----------|------------|--------------|-------|------|----------|----------|----------|
|          |            |              |       |      | b<br>計算値 | a<br>實測値 |          |
| 1 直溜品    | 0.8182     | 26.96        | 2.785 | 263  | 63.1     | 62.1     | -1.0     |
| 2 ”      | 0.8360     | 27.73        | 2.745 | 285  | 56.2     | 57.6     | +1.4     |
| 3 ”      | 0.8380     | 28.29        | 2.752 | 294  | 60.2     | 09.1     | -1.1     |
| 4 分解品    | 0.8215     | 26.09        | 2.751 | 253  | 53.2     | 52.8     | -0.7     |
| 5 ”      | 0.8385     | 28.02        | 2.747 | 281  | 52.3     | 50.6     | -1.7     |
| 6 溶劑精製品  | 0.8055     | 26.21        | 2.809 | 262  | 70.0×    | 69.0     | -1.0     |
| 7 ”      | 0.8130     | 27.09        | 2.806 | 277  | 71.2×    | 70.0     | -1.2     |
| 8 ”      | 0.8005     | 25.49        | 2.807 | 265  | 69.6×    | 69.9     | +0.3     |
| 9 ”      | 0.8100     | 27.46        | 2.826 | 289  | 73.5×    | 74.2     | +0.7     |
| 10 ”     | 0.8209     | 27.00        | 2.792 | 319  | 79.7     | 82.0     | +2.3     |
| 11 ハイセタン | 0.8250     | 28.72        | 2.806 | 319  | 83.9×    | 82.0     | -1.9     |
| 12 水素添加品 | 0.8264     | 27.70        | 2.776 | 264  | 60.8     | 60.0     | -0.8     |
| 13 水素添加品 | 0.7970     | 25.05        | 2.807 | 248  | 68.7×    | 70.0     | +1.3     |
| 14 ローセタン | 0.9045     | 30.40        | 2.596 | 273  | 29.3     | 30.8     | +1.4     |
| 15 石炭液化油 | 0.8840     | 29.35        | 2.633 | 252  | 32.2     | 33.5     | +1.3     |

總平均 ±1.2

頁岩油 平均 ±0.93

備考 ×印 CZ290 を推定せるもの

本結果に依ればセテン價の計算値と實測値とは石油類に於ては極めて能く一致し居り頁岩油類其の他に於て大體一致し居る事を示し本計算法は稍々煩雜なるも有效なる事を認めたり。先に比重計算法に於て適用し難き分解頁岩油其の他は本計算法に於ては能く適用し得べし。之は比重大なる分解頁岩油類の表面張力は大にして又比重小なる特殊精製頁岩油類のそれは小にして従つて比パラコールに於て能く乗除せらるる結果比パラコールがセタン價に能く正比例する事を示すものなり。

以上の中誤差稍々大なるものを挙げれば比重計算法の場合と同様特殊

石油原油並頁岩油類に屬するものにして特に平均沸點に著しき高低あるものに其の傾向を認めたり。

## 5 總括

頁岩油のセテン價計算値に就て比重計算法及比パラコール計算法に依り實測値と比較吟味せる結果次の如し。

- 1 供試油として多數の頁岩油類と石油類其の他を用ひ比較を試みたり
- 2 比重計算法は簡單なるも誤差多し。特に特殊加工の頁岩油類は誤差著しく大にして適用し難し。
- 3 比パラコール計算法は計算稍々煩雜なるも測定に留意せば石油並頁岩油共誤差著しく少なく有效なる方法なる事を認む。
- 4 兩法を通しセテン價の計算値と實測値との誤差比較的大なるものは特殊石油原油並頁岩油其の他の人造石油類に屬するものにして特に平均沸點に著しき高低あるものなり。

## 第5章 セテン價とオクタン價の關

### 係式に就て

#### 1 緒言

ダブス分解頁岩油の調査(第10章参照)に依り分解輕油類のセテン價と分解揮發油類のオクタン價とは全く相反する關係にあることを認め、今兩者の合計値を求むるに100~110範圍にあることを認めたり。然るに直溜頁岩油又は之に近き試料として内熱式頁岩粗油、外熱式頁岩粗油、水素添加頁岩油等を夫々一定の分溜に依り得たる揮發油及輕油に就て調査するに兩者の合計値は110又は之に近きことを示せり。即ち直溜頁岩油に於ては110なりしを以て更に本邦産及輸入石油原油の分溜油に就て同様合計値を検するに、何れもC.F.R. 機關測定誤差の範圍内に於て110なる



ことを発見せり。最後に之等數値の應用に就て報告せんとす。

## 2 工場に於ける分解頁岩油類

第10章の結果に基きダブス分解工場に於ける分解頁岩輕油類のセテン價と分解頁岩揮發油類のオクタン價との關係を検する爲、兩者の合計値を求むるに第1表の如し。但し各試料共便宜上分解油は200℃に於て切り、輕油の溜分は200~300℃、分解揮發油は200℃以下とし、精製油に於て精製方法並精製程度を一定ならしめたるものなり。

第1表 分解頁岩油のセテン價とオクタン價との關係

### (1) 豫熱循環油

| 試料番號          | No.1 | No.2 | 平均  | No.3 | No.4 | No.5 | 平均   |
|---------------|------|------|-----|------|------|------|------|
| 精製分解輕油のセテン價   | 57   | 53   | 55  | 45   | 43   | 41   | 43   |
| 精製分解揮發油のオクタン價 | 15   | 53   | 52  | 54   | 55   | 54   | 54.3 |
| セテン價+オクタン價    | 108  | 106  | 107 | 99   | 98   | 95   | 97.3 |

### (2) 分解作業開始當初に於ける分解油

| 試料番號          | No.1 | No.2 | No.3 | No.4 | No.5 | No.6 | No.8 | No.10 | 平均    |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| 粗製分解輕油のセテン價   | 49   | 47   | 45   | 44   | 43   | 41   | 38   | 38    | 43.1  |
| 粗製分解揮發油のオクタン價 | 61   | 61   | 62   | 62   | 62   | 62   | 62   | 62    | 61.7  |
| セテン價+オクタン價    | 110  | 108  | 107  | 106  | 105  | 103  | 100  | 100   | 104.8 |

| 試料番號          | No.1 | No.6 | No.10 | 平均    |
|---------------|------|------|-------|-------|
| 精製分解輕油のセテン價   | 55   | 51   | 49    | 51.6  |
| 精製分解揮發油のオクタン價 | 53   | 53   | 53    | 53.0  |
| セテン價+オクタン價    | 108  | 104  | 102   | 104.4 |

### (3) 連続分解作業に於ける分解油

| 試料番號          | No.1 | No.2 | No.3 | No.4 | No.5 | No.6 | No.7 | No.8 | 平均   |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 粗製分解輕油のセテン價   | 34   | 31   | 30   | 34   | 36   | 34   | 34   | 34   | 33.3 |
| 粗製分解揮發油のオクタン價 | 64   | 64   | 63   | 63   | 64   | 65   | 64   | 64   | 63.9 |
| セテン價+オクタン價    | 98   | 95   | 93   | 97   | 100  | 99   | 98   | 98   | 97.2 |

|               |    |    |    |     |     |     |     |     |      |
|---------------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 精製分解輕油のセテン價   | 43 | 41 | 40 | 44  | 45  | 44  | 44  | 44  | 43.1 |
| 精製分解揮發油のオクタン價 | 55 | 55 | 55 | 56  | 56  | 57  | 57  | 57  | 56.0 |
| セテン價+オクタン價    | 98 | 96 | 95 | 100 | 101 | 101 | 101 | 101 | 99.1 |

備考 仕込油に變動あり 輕油切

第1表に依り兩者の合計値を検するに豫熱循環油は初期に於て高く110に近く、後期に於て低く100に近し。此の110より100への變化を一層明かならしめたるものは分解作業開始當初に於ける分解油の結果にして、時間の経過に従ひ110附近より100附近に次第に變化し居ることを明に示せり。最後に連続分解作業に於ける分解油に於て仕込原料に變動ありしNo.1~3以外は殆ど100に近く兩者は略一定の關係を示せり。即ちダブス連続分解作業に於ける分解輕油のセテン價一定なる際は夫れより生成せる分解揮發油のオクタン價も亦一定にして、兩者の合計値偶然100附近を示せるは興味ある事實なり。且又粗製油の精製に際し輕油のセテン價が増加し揮發油のオクタン價か減ずるに拘らず、兩者の合計値が粗製油、精製油共100附近を示せるは兩者が常に相反する一定の關係にあることを證するものなり。尙之等分解油類の炭化水素組成に就ては其の主要なるものに就て第10章に示したるが、セテン價及オクタン價の合計値と炭化水素組成との間には一定關係を認め得べく、合計値に依り逆に試料の分解程度を推定することも可能なるべし。

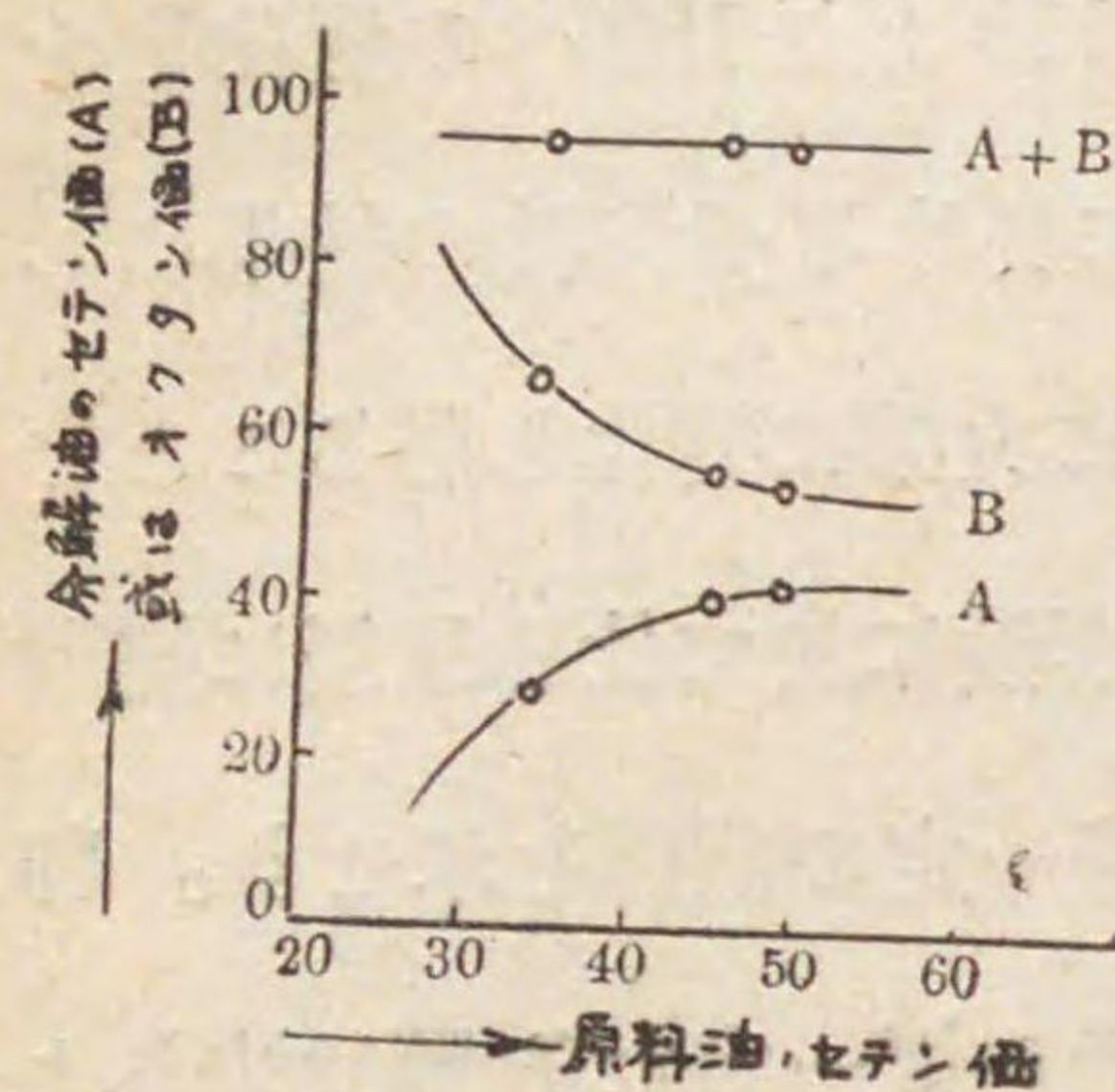
### 3 實驗室に於ける頁岩油の分解

工場に於ける以上の事實を確むる爲、今ダブス分解装置より得たるセテン價異なる數種の分解頁岩輕油を同一條件に於て分解したる際の分解狀況並生成分解油の性状を検したり。分解装置は實驗の便宜上内容約1.5lの廻轉式オートクレーヴを使用し試料を毎回700CCを用ひガス加熱に依り425℃に達したる後20~30分間保ち壓力120~125kg/cm<sup>2</sup>に達したる後消火放冷せり。斯かる同一條件に於て實驗を數回反復して分解油を集



め、分溜に依り粗軽油(200~300℃)及粗揮發油(200℃迄)に分ちセテン價及オクタン價をC.F.R.モーター法に依り正確に測定したる結果第2表の如し。又之等分解油のセテン價とオクタン價との關係を示せば第1圖の如し。

第1圖 實驗室に於ける頁岩油の分解結果



第2表の結果に依れば原料油のセテン價低きに従ひ分解軽油のセテン價を減少し、分解揮發油のオクタン價を増加するも、各分解油に於ける兩者の合計値は平均95にして、實驗室に於ける場合も常に一定となることを示せり。今之等の關係を圖示せる結果を見るにセテン價曲線とオクタン價曲線

第2表 セテン價異なる頁岩油の分解結果

| (イ) 原料油           |        |        |        |
|-------------------|--------|--------|--------|
| No.               | 1      | 2      | 3      |
| 比重 $(d_{4}^{20})$ | 0.8595 | 0.8620 | 0.9110 |
| 平均沸點 $^{\circ}C$  | 264    | 265    | 266    |
| セテン價              | 49     | 49     | 34     |
| (ロ) 粗製分解軽油        |        |        |        |
| No.               | 1      | 2      | 3      |
| 收率%               | 22.8   | 70.0   | 74.4   |
| 比重 $(d_{4}^{20})$ | 0.8650 | 0.8710 | 0.9179 |
| 平均沸點 $^{\circ}C$  | 253    | 255    | 254    |
| セテン價(a)           | 41     | 40     | 29     |
| (ハ) 粗製分解揮發油       |        |        |        |
| No.               | 1      | 2      | 3      |
| 收率%               | 8.4    | 10.2   | 10.4   |
| 比重 $(d_{4}^{15})$ | 0.7675 | 0.7760 | 0.7825 |

| オクタン價(b) | 53 | 55 | 66 |
|----------|----|----|----|
| a + b    | 94 | 95 | 95 |

とは全く對照的の位置にあることを明に認め得べし。尙合計値の平均95なりしは工場に於ける場合と分解條件著しく異なる爲なり。

本結果に於てセテン價低き原料油程分解揮發油のオクタン價高きは原料油の成分の相違に基くためにして、此の事實は石油分解工業に於ける原料油の選擇上考慮すべき重要事項の一なるべし。

#### 4 頁岩粗油及水素添加頁岩油類

次に頁岩油の直溜油に於ける揮發油及輕油との關係を見る爲頁岩粗油2種、頁岩油を分解水素添加せるもの2種及石炭液化油1種に就て検したり。供試油の性状並分溜に依り得たる揮發油及輕油に就て夫々前記同様精製し性状を比較したる結果第3表の如し。

第3表 頁岩油及水素添加頁岩油類に於けるセテン價とオクタン價との關係

#### (イ) 供試油の性状

| 試料番號               | No.1           | No.2           | No.3           | No.4           | No.5           |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 種類                 | 頁岩粗油<br>(内熱式)  | ”<br>(外熱式)     | 水素添加頁岩油(脱蠟頁岩油) | ”<br>(含蠟頁岩油)   | 石炭液化油一次水素添加    |
| 比重                 | $(d_{4}^{50})$ | $(d_{4}^{40})$ | $(d_{4}^{20})$ | $(d_{4}^{50})$ | $(d_{4}^{20})$ |
| 分溜性状 $^{\circ}C$   |                |                |                |                |                |
| 200 $^{\circ}$ 迄   | 0.2%           | 4.5            | 24.6%          | 7.2%           | 6.2%           |
| 200~300 $^{\circ}$ | 25.6           | 30.1           | 45.9           | 30.0           | 39.2           |
| 300 $^{\circ}$ 以上  | 74.2           | 65.4           | 29.5           | 62.8           | 54.6           |

#### (ロ) 精製輕油の性状

|                          |        |        |        |        |        |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 比重 $(d_{4}^{20})$        | 0.8182 | 0.8215 | 0.8264 | 0.7970 | 0.8840 |
| 粘度(S.U.38 $^{\circ}C$ 秒) | 33.0   | 31.4   | 30.5   | 30.7   | 31.1   |
| 平均沸點 $(^{\circ}C)$       | 263    | 253    | 264    | 248    | 252    |
| アニリン點 $(^{\circ}C)$      | 57.3   | 50.3   | 59.1   | 68.2   | 23.2   |



|         |      |      |      |      |      |
|---------|------|------|------|------|------|
| 不飽和%    | 21.5 | 18.0 | 5.5  | 6.5  | 29.0 |
| 芳香族     | 9.4  | 13.5 | 21.2 | 9.4  | 29.0 |
| ナフテン族%  | 19.4 | 13.6 | 13.7 | 11.5 | 25.2 |
| パラフィン族  | 49.7 | 54.9 | 59.6 | 72.6 | 16.8 |
| セテン價(a) | 62   | 53   | 59   | 71   | 34   |

(ハ) 精製揮發油の性状

|                                   |        |        |        |        |        |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 比重(d <sub>4</sub> <sup>15</sup> ) | 0.7415 | 0.7815 | 0.7710 | 0.7375 | 0.8315 |
| 初溜°C                              | 71.0   | 132.0  | 91.0   | 64.5   | 143.5  |
| 10%                               | 94.0   | 143.5  | 112.0  | 106.5  | 160.0  |
| 50%                               | 128.0  | 158.5  | 139.5  | 137.5  | 172.0  |
| 95%                               | 207.5  | 199.5  | 194.0  | 198.0  | 200.0  |
| 乾点°C                              | 237.0  | 230.5  | 220.0  | 229.5  | 221.0  |
| 不飽和%                              | 6.7    | 10.0   | 1.2    | 5.0    | 2.5    |
| 芳香族                               | 16.2   | 25.2   | 18.2   | 9.1    | 37.0   |
| ナフテン族%                            | 8.2    | 5.9    | 23.1   | 10.1   | 24.5   |
| パラフィン族%                           | 68.9   | 58.9   | 57.5   | 75.8   | 36.0   |
| オクタン價(b)                          | 47     | 53     | 94     | 40     | 67     |
| a+b                               | 109    | 106    | 108    | 111    | 101    |

第3表の結果に依ればセテン價及オクタン價の合計値は頁岩粗油の中内熱式は109、外熱式は106にして外熱式は内熱式に比して揮發油分多く多少分解を受けたることを示し其の合計値はダブス豫熱循環油中の或る時期に相當せり。

又水素添加頁岩油は同一條件に於て處理せるものにして原料油異なるに拘らず之等の合計値は108又は111にして直溜頁岩油たる内熱式粗油に近きことを示せり。次に石炭液化油は参考迄に調査したるものにして其の合計値は101を示しダブス分解油に近く炭化水素組成に於ても之に類似せる點は興味あり。本試料は石炭より液相に於ける一次水素添加生

成油にして、更に之を氣相に於て二次水素添加せば其の合計値は恐らく100以上に増加し完全なる水素添加に於ては110に近づくものと推定せらる。最近安東新午氏の調査(燃協、昭和13.17.184.55)に依れば分溜範圍不明なるも獨逸ロイナ工場に於ける褐炭の液化に依る生成揮發油のオクタン價は60~66、液相反應に於ける生成中性油を精製せるもののセテン價は約40にして其の合計値を求むるに100~106となる實例あり。

5 石油原油類

直溜頁岩油及水素添加頁岩油に於てはオクタン價及セテン價の合計値は100附近なりしを以て、石油原油類は110附近なることを豫想し本邦産原油5種及輸入原油3種に就て前記同様の分溜法に依り各分溜油に就て調査したる結果第4表の如し。

第4表 石油原油類に於けるセテン價とオクタン價との關係

(イ) 原油の性状

|                                   |        |        |        |        |        |             |        |        |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|--------|--------|
| 試料番號                              | No.1   | No.2   | No.3   | No.4   | No.5   | No.6        | No.7   | No.8   |
| 種類                                | 東山     | 西山     | 八橋     | 振老     | 出礦坑    | オハケツトルマバーレン |        |        |
| 産地                                | 新潟     | 新潟     | 秋田     | 北海道    | 臺灣     | 北樺太         | 加州     | 加州     |
| 比重(d <sub>4</sub> <sup>20</sup> ) | 0.8655 | 0.8385 | 0.8630 | 0.8885 | 0.8370 | 0.9240      | 0.8430 | 0.8595 |
| 分解性状°C                            |        |        |        |        |        |             |        |        |
| 200°迄%                            | 33.3   | 41.5   | 24.3   | 31.7   | 47.7   | 6.2         | 37.2   | 27.0   |
| 200~300%                          | 22.1   | 28.8   | 34.0   | 29.0   | 30.3   | 24.5        | 24.4   | 25.0   |
| 300°以上%                           | 44.6   | 29.7   | 41.7   | 39.3   | 22.0   | 69.3        | 38.4   | 48.0   |

(ロ) 分溜輕油の性状

|                                   |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 比重(d <sub>4</sub> <sup>20</sup> ) | 0.8485 | 0.8490 | 0.8510 | 0.9075 | 0.8635 | 0.8670 | 0.8340 | 0.8270 |
| 粘度(S.U.38°C秒)                     | 32.2   | 31.3   | 31.5   | 32.8   | 31.5   | 34.0   | 34.2   | 32.8   |
| 平均沸點(°C)                          | 249    | 242    | 244    | 266    | 260    | 289    | 265    | 276    |
| アニリン點                             | 57.2   | 56.1   | 57.7   | 28.5   | 51.0   | 54.7   | 63.1   | 67.2   |
| 不飽和%                              | 5.0    | 4.5    | 4.0    | 4.8    | 4.0    | 3.5    | 5.0    | 4.5    |



|         |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 芳香族     | 15.2 | 17.2 | 17.7 | 33.3 | 28.8 | 15.0 | 13.0 | 16.3 |
| ナフテン族%  | 29.0 | 27.2 | 24.6 | 51.6 | 10.2 | 50.8 | 22.4 | 11.6 |
| パラフィン族  | 50.8 | 48.9 | 53.7 | 10.3 | 57.0 | 30.7 | 58.7 | 67.6 |
| セテン價(a) | 42   | 48   | 44   | 30   | 51   | 40   | 50   | 57   |

(ハ) 分溜揮發油の性状

|                  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 比重( $d_4^{15}$ ) | 0.7770 | 0.7760 | 0.7850 | 0.7760 | 0.8065 | 0.7845 | 0.7500 | 0.7295 |
| 初溜 °C            | 52.0   | 51.0   | 58.0   | 84.0   | 74.5   | 65.0   | 46.5   | 36.0   |
| 10%              | 87.0   | 84.0   | 114.0  | 105.5  | 114.5  | 118.0  | 82.0   | 62.5   |
| 50,,             | 119.0  | 121.0  | 148.0  | 124.5  | 142.0  | 144.0  | 124.0  | 132.0  |
| 95,,             | 194.0  | 189.0  | 210.0  | 185.5  | 196.5  | 197.0  | 208.0  | 207.0  |
| 乾點 °C            | 219.0  | 220.0  | 234.0  | 217.5  | 219.0  | 220.0  | 249.0  | 231.5  |
| 不飽和              | 0.3    | 0.2    | 0.2    | 0.3    | 0.2    | 1.0    | 1.0    | 0.5    |
| 芳香族              | 7.0    | 13.4   | 7.0    | 2.8    | 38.9   | 4.6    | 8.3    | 9.4    |
| ナフテン族            | 43.5   | 34.6   | 41.1   | 56.7   | 17.9   | 43.7   | 34.1   | 8.6    |
| パラフィン族           | 49.2   | 51.8   | 51.7   | 40.2   | 43.0   | 50.7   | 56.6   | 81.5   |
| オクタン價(b)         | 69.0   | 61.0   | 66.0   | 67.0   | 62.0   | 68.0   | 60.0   | 51.0   |
| a+b              | 111.0  | 109.0  | 110.0  | 97.0   | 113.0  | 108.0  | 110.0  | 108.0  |

同 平 均  $109.86 \div 110$  (No.4を除く)

第4表の結果に依れば各石油原油よりの分溜軽油のセテン價若は分溜揮發油のオクタン價に於て種々異なるに拘らず、同一原油に於ける合計値は振老原油以外は豫想の如く平均110にして極めて興味ある結果に到達せり。之に依りオクタン價高き揮發油分を含む原油よりの軽油のセテン價は低く、反對にオクタン價低き揮發油分を含む原油よりの軽油のセテン價は高きことを豫想し得らるべし。斯かる事實は同一原油に於ける揮發油及軽油の範圍に於ける炭化水素組成に大差なきことを意味するものにして、炭化水素組成を求めたる結果に依れば同一原油よりの揮發油及軽油は組成に於て大差なきことを知るべし。但し振老原油の如く兩者

の成分が極端に相違する場合は明に例外に屬す。又出礦坑原油の如く合計値が稍高かりしは兩者の成分の差異比較的大なる爲と考へらる。故に天然の石油原油類に於ては一般に此の關係は成立するものと豫想せらる。而して頁岩油に於ても硫酸精製に依り不純物を除去せる直溜頁岩油若は水素添加頁岩油は110に近づく理由は明にして、先に掲げたる組成に示す如く頁岩油は精製若は水素添加に依り其の成分が石油原油に近づくことを證するものなり。従て其の他の人造石油類に於ても夫れ等の生成油の組成が天然石油に近づくに従ひ此の關係は成立するものと豫想せらる。

6 オクタン價及セテン價の關係式

以上の結果を總括するに揮發油類のアンチノック性を示すオクタン價と輕油類の發火性を示すセテン價とは夫れ等の定義に示す如く全く相反する性質を示す故、300°C迄の溜出油の炭化水素組成が同一なる限り其の合計値が一定となることは當然なるべし。今同一原油に於ける分溜揮發油のオクタン價と分溜軽油のセテン價とは簡單なる次式の關係あるべし。

$$\text{同一原油に於て } A+B=K$$

但しA=分溜軽油(200~300°C)のセテン價(C.F.R.モーター法)

B=分溜揮發油(200°C迄)のオクタン價( )

K=原油の種類に依る恒數

一般にKの値は原油より揮發油及輕油の分溜範圍の採り方に依り異なるべきも、揮發油を200°C迄、輕油を200~300°Cと爲せるは揮發油及高速チーゼル油製品の主溜分を代表せると、C.F.R.モーター法に依る測定を正確容易ならしむる爲なり。而して元來C.F.R.モーター法に依るオクタン價又はセテン價の測定値は±1の誤差あるを以てKの値に於て±2の誤差を生ずべし。



今本式を吟味し且任意の原油のKの値を定むる爲第5表に於て従来の代表的供試油24種に就て得たるKの値と軽油のアニリン點又はチーゼル指數とを對照するに二、三特殊の原油を除き、兩者は略比例するを以て軽油のアニリン點又はチーゼル指數を求むることに依りKの値を豫想すること可能にして大略第6表の關係あり。

第6表 K の 値

|          | 1     | 2      | 3      | 4     |
|----------|-------|--------|--------|-------|
| アニリン點 °C | 50°以上 | 40~50° | 30~40° | 30°以下 |
| チーゼル指數   | 40 以上 | 30~40  | 20~30  | 20 以下 |
| K の 値    | 110   | 105    | 100    | 95    |

例 {石油原油類の大部 出礦坑 分解頁岩油 振老油  
(直溜及水添頁岩類 原油 類の大部 原油

依て今原油中の軽油分のアニリン點及セテン價既知なる場合第6表よりKの値を求め、之よりセテン價を減ずることに依り揮發油分のオクタン價を計算せるに第5表の如くオクタン價の實測値と±2の誤差範圍内に於てオクタン價を豫想することを得べし。尙逆に原油中の揮發分のアニリン點及オクタン價既知なる場合に於ても同様の方法に依りKの値を定め軽油分のセテン價を豫想すること可能なるべく此の點に關しては他日發表の機會あるべし。斯様にKの値は石油に對する恒數にして石油の炭化水素組成、内燃機關燃料の相互アンチノック性を示すものなり。依て著者は原油類の性狀の一目安として次式の如き原油指數の使用を提案す。

$$\text{セテン價}(A) + \text{オクタン價}(B) = \text{恒數}(K)$$

最後に本式の應用に就て二、三を擧ぐれば次の如し。

1. 天然若は人造石油原油類に於てはオクタン價又はセテン價の一方を實測するときは他の値を本式に依り直に推定し得る爲 C. F. R. モータ一法の測定に極めて便なり。又今日通常の揮發油類のオクタン價は實測

第5表 各種原油類に於けるセテン價とオクタン價との關係

| No. | 種 類             | 輕 油         |            |               | 揮發油のオクタン價 |                  | K<br>= a1<br>+ b1 |              |
|-----|-----------------|-------------|------------|---------------|-----------|------------------|-------------------|--------------|
|     |                 | アニリン<br>點°C | チーゼ<br>ル指數 | セテン價<br>實測値a1 | 實測<br>値b1 | 計算値b2<br>(=K-a1) |                   | 誤 差<br>b2-b1 |
| 1   | 水添頁岩油           | 68.2        | 69         | 71            | 40        | 39               | -1                | 111          |
| 2   | 頁岩粗油            | 57.3        | 54         | 62            | 47        | 48               | 2                 | 109          |
| 3   | 水添頁岩油           | 59.1        | 53         | 59            | 49        | 51               | +2                | 108          |
| 4   | バーレン原油          | 67.2        | 59         | 57            | 51        | 53               | +2                | 108          |
| 5   | 頁岩粗油            | 50.3        | 36         | 53            | 53        | 52               | -1                | 106          |
| 6   | 出礦坑原油           | 51.0        | 39         | 51            | 62        | 59               | -3                | 113          |
| 7   | ケツトルマンヒル<br>ス原油 | 63.1        | 54         | 50            | 60        | 60               | 0                 | 110          |
| 8   | 西山原油            | 56.1        | 45         | 48            | 61        | 62               | +1                | 109          |
| 9   | 八橋 ”            | 57.7        | 46         | 44            | 66        | 66               | 0                 | 110          |
| 10  | 東山 ”            | 57.2        | 46         | 42            | 69        | 68               | -1                | 111          |
| 11  | オハ ”            | 54.7        | 40         | 40            | 68        | 70               | +2                | 108          |
| 12  | 石炭液化粗油          | 23.2        | 20         | 34            | 67        | 66               | -1                | 101          |
| 13  | 振老原油            | 28.5        | 20         | 30            | 67        | 65               | -2                | 97           |
| 14  | 分解頁岩油           | 53.6        | 48         | 55            | 53        | 55               | +2                | 108          |
| 15  | ”               | 47.1        | 40         | 51            | 53        | 54               | +1                | 104          |
| 16  | ”               | 42.0        | 34         | 49            | 53        | 51               | -2                | 102          |
| 17  | ”               | 37.6        | 32         | 45            | 56        | 55               | -1                | 101          |
| 18  | ”               | 34.0        | 26         | 44            | 56        | 56               | 0                 | 100          |
| 19  | ”               | 33.6        | 26         | 44            | 57        | 56               | -1                | 101          |
| 20  | ”               | 30.4        | 24         | 44            | 57        | 56               | -1                | 101          |
| 21  | ”               | 33.8        | 27         | 44            | 57        | 56               | -1                | 101          |
| 22  | ”               | 32.4        | 25         | 43            | 55        | 57               | +2                | 98           |
| 23  | ”               | 25.1        | 19         | 41            | 55        | 54               | -1                | 96           |
| 24  | ”               | 26.9        | 20         | 40            | 55        | 55               | 0                 | 95           |



備考 1及3は頁岩軟蠟及頁岩重油の分解水素添加油

2及5は内熱式及外熱式頁岩粗油

12ハ石炭の一次水素添加油

14~24ハ内熱式頁岩粗油のダブス式分解油

に依り求むるの外なきも、軽油のセテン價は其の物理恒數等に依り計算に依り求め得らるるを以て、本式に依り揮發油のオクタン價を間接に求め得る便あるべし。

2 或る原油に就てKの値を知るときは原油が直溜油なりや、分解油なりや或は分解、水素添加等加工の程度を知り得べく天然石油と人造石油の判定法に利用し得べし。

3 石油分解工業に於て原料油の選擇に本式を應用せば製品のオクタン價を豫想し得べし。例へば或る分解装置に依りオクタン價高き製品を得んとせば可及的セテン價低き原料油を選擇すること必要なるべし。

#### 7 總 括

揮發油類のアンチノック性と軽油類の燃焼性との關係を求めたる實驗結果を總括すれば次の如し。

1 一般に同一原油より同一分溜條件に依る分溜揮發油のオクタン價(A)と分溜軽油のセテン價(B)の合計値(K)は同種類の原油に於ては常に一定となる。即ち  $A + B = K$

Kは原油の種類に依る恒數にして著者は之を原油指數と名付けたり。

2 分溜揮發油を200°C迄、分溜軽油を200~300°Cとし C.F.R. モーター法に依りオクタン價又はセテン價を測定し多數の原油類に就てKの値を求めたるに、直溜油類(石油原油、直溜頁岩油、水素添加頁岩油類)に於ては約 110、分解油類(ダブス分解頁岩油、石炭一次液化油類)に於ては約 100 を示せり。

3 本式に依りオクタン價とセテン價は定義の如く全く相反する性質を

示すこと、原油類の300°C迄の溜分は揮發油、軽油共炭化水素組成に於て大差なきことを證するものなり。

4 本式は C.F.R. モーター法に依る測定を容易ならしめ、石油分解工業に於ける原料油の選擇に資する等應用の可能性に就て述べたり。

## 第6章 頁岩油の炭化水素組成と發火性

### 1 緒 言

軽油類の發火性は其の炭化水素組成と密接なる關係ありて、從來一般にパラフィン族炭化水素最も良く、不飽和炭化水素、ナフテン族炭化水素之に次ぎ芳香族炭化水素は最も不良と稱せらる。頁岩油より高速ディーゼル油の製造に際し豫め頁岩油中の各炭化水素族の發火性の順位を決定し置く事は製油上の根本問題に屬す。今此等の關係を明かならしむるため頁岩油及石油試料に就て溶劑分離を行ひ各炭化水素族の發火性を求めたる結果に就て述べんとす。

### 2 純炭化水素の配合と發火性

頁岩油成分の溶劑分離に先だち純炭化水素の配合と發火性の變化に就て實驗せり。純炭化水素としてセタン價測定用標準燃料(米國製)2種及ナフテン族炭化水素を代表するものとして適當なるものなきため純デカリン(東京小島製)1種を使用したるが、供試油の性狀並に此等配合と發火性との關係を検したる結果第1~2表及第1圖の如し。

第1表 供試純炭化水素の性狀

|     | セタン                             | メチルナフタリン                        | デカリン                            |
|-----|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 分子式 | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> |
| 分子量 | 226.27                          | 142.08                          | 138.14                          |
| 比重  | 0.775                           | 1.005                           | 0.877                           |



|         |     |         |      |
|---------|-----|---------|------|
| 融 點°C   | +19 | -22     | -125 |
| 沸 點°C   | 288 | 240~243 | 188  |
| セ タ ン 價 | 100 | 0       | 40.8 |

第2表 純炭化水素の配合とセタン價

1 セタン+デカリン

| 種 類     | 配 合 割 合 |      |      |      |      |
|---------|---------|------|------|------|------|
| セ タ ン   | 50%     | 40%  | 30%  | 20%  | 10%  |
| デ カ リ ン | 50%     | 60,, | 70,, | 80,, | 90,, |
| セ タ ン 價 | 74.1    | 67.8 | 61.4 | 52.5 | 47.0 |

2 デカリン+メーメチル ナフタリン

| 種 類            | 配 合 割 合 |      |      |      |      |
|----------------|---------|------|------|------|------|
| デ カ リ ン        | 90%     | 80%  | 70%  | 60%  | 50%  |
| メーメチル<br>ナフタリン | 10,,    | 20,, | 30,, | 40,, | 50,, |
| セ タ ン 價        | 36.9    | 34.0 | 32.4 | 29.9 | 25.8 |

3 50%セタン+デカリン+メーメチル ナフタリン

| 種 類            | 配 合 割 合 |      |      |      |      |
|----------------|---------|------|------|------|------|
| セ タ ン          | 50%     | 50%  | 50%  | 50%  | 50%  |
| デ カ リ ン        | 40,,    | 30,, | 20,, | 10,, | 0,,  |
| メーメチル<br>ナフタリン | 10,,    | 20,, | 30,, | 40,, | 50,, |
| セ タ ン 價        | 65.8    | 62.5 | 59.1 | 54.1 | 49.1 |

4 30%セタン+デカリン+メーメチル ナフタリン

| 種 類            | 配 合 割 合 |      |      |      |      |      |
|----------------|---------|------|------|------|------|------|
| セ タ ン          | 30%     | 30%  | 30%  | 30%  | 30%  | 30%  |
| デ カ リ ン        | 60,,    | 50,, | 40,, | 30,, | 20,, | 10,, |
| メーメチル<br>ナフタリン | 10,,    | 20,, | 30,, | 40,, | 50,, | 60,, |
| セ タ ン 價        | 54.3    | 50.4 | 48.0 | 45.2 | 42.3 | 38.2 |

第2表に依ればセタンにデカリンを配合せる場合はデカリンの増加に

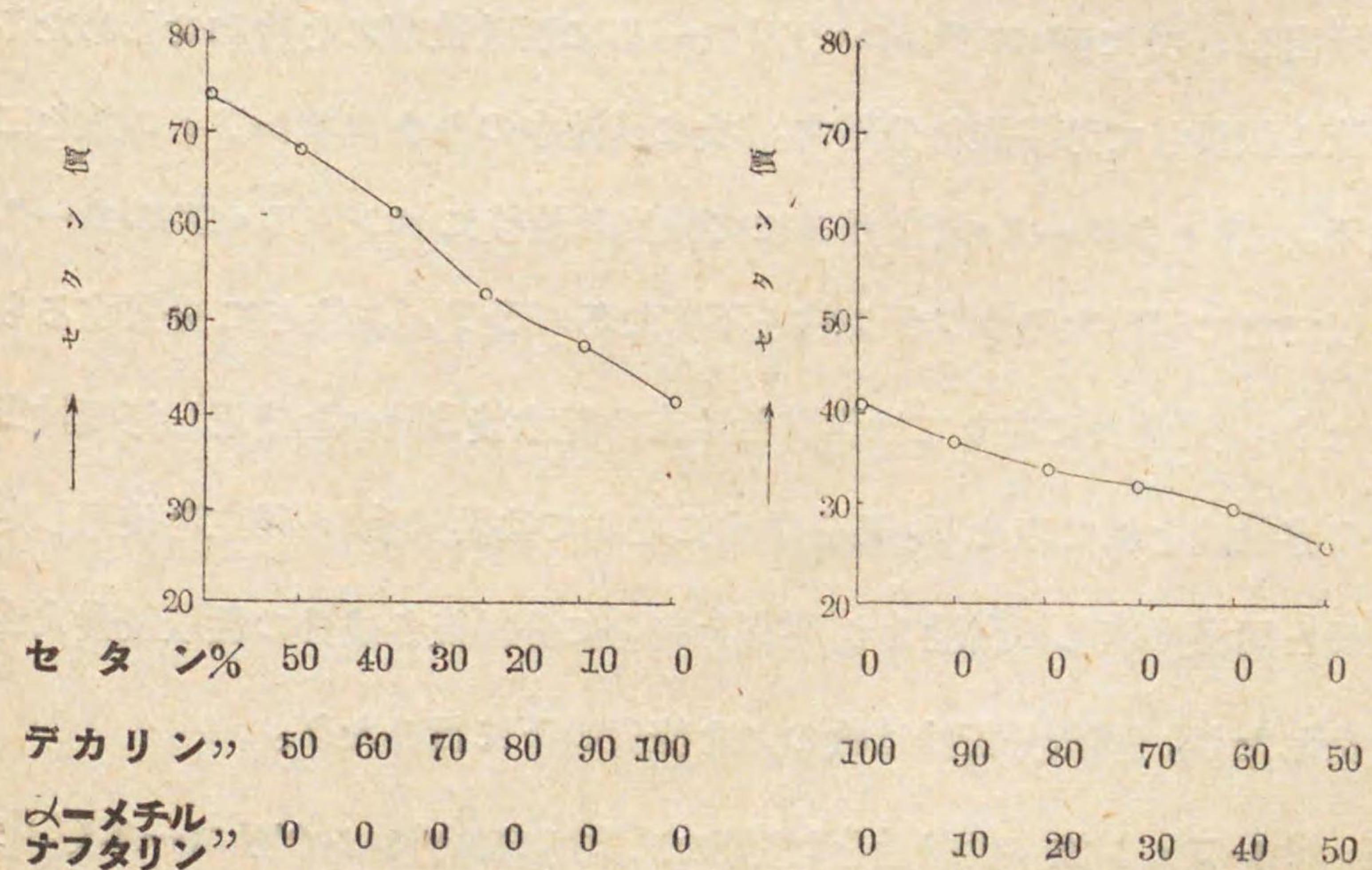
従ひセタン價は低下するも、此等2成分のセタン價は最も高き方に屬す。又デカリンにメーメチルナフタリンを配合せる場合はメーメチルナフタリンの増加に従ひセタン價は低下し、此等2成分のセタン價は最も低き方に屬す。然るにセタン、デカリン及メーメチルナフタリン3成分配合の一例としてセタンを50%及30%とせる場合他の2成分の變化と發火性との關係を見るに、セタン50%の場合はセタン30%の場合に比しセタン價高く、此等3成分の發火性は前記2成分配合の場合の中間に位する事を知るべし。

尙第1圖に於ける各配合曲線が何れも稍曲線となるは標準燃料配合の發火性曲線は元來直線と假定しあるに依るものと考へらる。以上純炭化水素成分の變化に依り發火性の變化の大略を知る事可能なるも、實際のディーゼル油に在りては各炭化水素成分は極めて複雑なるを以て其の發火性が一層複雑なるへき事は想像に難からざるべし。

3 溶劑法に依る炭化水素組成の分離

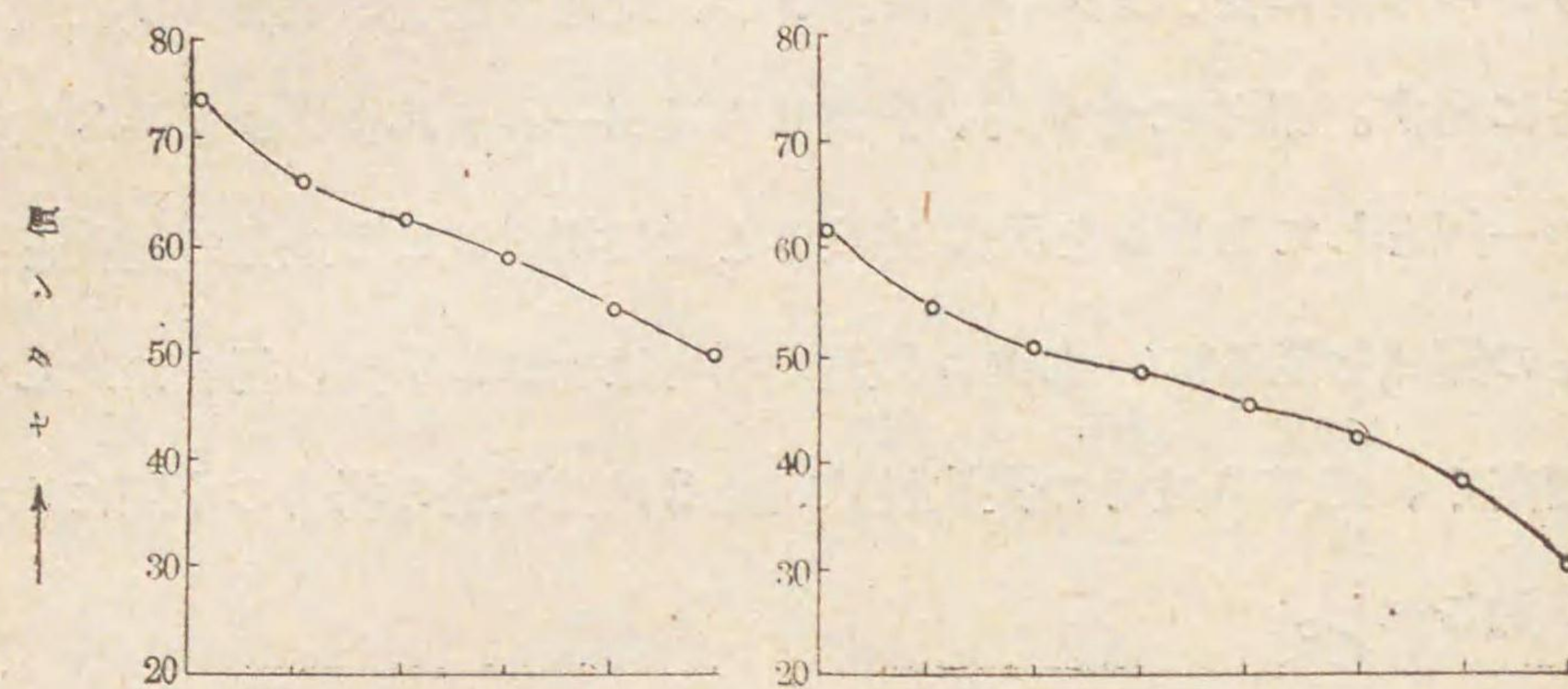
第1圖 純炭化水素の配合とセタン價

(1) セタン+デカリン (2) デカリン+メーメチルナフタリン





(3) 50%セタン + {デカリン  
メーメチル  
ナフタリン} (4) 30%セタン + {デカリン  
メーメチル  
ナフタリン}



|                |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| セタン%           | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| デカリン           | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0  | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0  |
| メーメチル<br>ナフタリン | 0  | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 0  | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |

鑛油類の選擇的溶劑分析法として Steinbrecher 氏 (Erdol Teer. 13, 1937 417, 481) が提案せる方法を採用し、ディーゼル油をオレフィン族、芳香族、シクロオレフィン族、ナフテン族及パラフィン族の5成分に分離し各成分の性状及發火性を檢したり。

先づ供試油中のオレフィン族を工業用ヂ・エチレン・グリコールに依つて抽出し、次にヂ・エチレン・グリコールに亞硫酸ガスを飽和せしめたる溶液と振盪して芳香族を分離す。次に残油中のシクロオレフィン族を工業用メメチ・クロール・ヒドリンにて抽出し最後にベンチル・アルコールを以て之に可溶なるナフテン族と不溶なるパラフィン族とに分離するものなり。定量法に在りては供試油は充分脱水後 200 cc を使用し毎回抽出後の容量減を以て示せり。又分離法に在りては供試油 8~10 立を使用し定量法と同様處理し抽出油より溶劑を完全に分離後各成分の性状及發火性を檢したり。溶劑分析法は次の如き條件の下に行ひたり。

1 オレフィン族 供試油を1倍量の工業用ヂエチレングリコール(CH<sub>2</sub>

OH, CH<sub>2</sub> OCH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>OH d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1.1220, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4470) にて 2 回振盪 2 時間の靜置 5 時間後溶解油を分離す。不溶解油及溶解油共 1~1.5 倍量の水にて充分洗滌し溶劑を除去脱水す。

2 芳香族 前記不溶解油並にヂエチレングリコールに精製亞硫酸ガスを約 10 °C に於て 5 時間吸収飽和せしめたる後直ちに供試油に對し 3 倍量の溶劑を加へて一回振盪, 2 時間靜置, 2 時間後溶解油を分離す。不溶解油及溶解油共加温に依り亞硫酸ガスを放出せしめ、水洗に依りグリコールを除きアルカリにて中和水洗脱水す。

3 シクロオレフィン族 次に前記不溶解油よりシクロオレフィンを抽出の豫定なりしもメメチクロールヒドリン(CH<sub>2</sub>Cl CHOH CH<sub>2</sub>Cl 豫定の如く入荷せざりしたため 96% 硫酸 2 倍量 (充分過剰) にて洗滌しシクロ・オレフィンを除去し残油は充分注意して中和水洗脱水す。

4 ナフテン族及パラフィン族 前記残油よりナフテン族の分離には倍量の工業用ベンチルアルコール(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1.0505 n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5394) にて一回常温にて振盪せしも尙多量のナフテン族を残し加温して行ふにパラフィン族の一部をも溶解す。故に常温にて 5~6 回の抽出を繰返し各振盪 30 分間、靜置 5 時間後溶解油を分離す。各溶解油は温水にて充分洗滌し溶劑を分離脱水す。毎回到ける溶解油及不溶解油のナフテン族及パラフィン族% はアニリン點法にて之を求め、理論値に近き 99.25~100% のパラフィン族及パラフィン族を含むナフテン族の兩者に分離す。

供試油としては第 3 表の如く豫め硫酸法に依る炭化水素組成の 4 成分が比較的均一に含有され且平均沸點が大差なきものとして分解頁岩油を選び尙比較のため直溜及分解石油を用ひ都合 3 種を使用せり。直溜頁岩油は参考として示せるものなり。



第3表 供試油の性状

| 種類               | 直溜頁岩油  | 分解頁岩油  | 分解石油   | 直溜石油   |
|------------------|--------|--------|--------|--------|
| 比重( $d_4^{20}$ ) | 0.8550 | 0.8385 | 0.8550 | 0.8695 |
| アニリン点 °C         | 57.3   | 44.4   | 45.1   | 56.7   |
| 平均沸点 °C          | 294    | 281    | 241    | 262    |
| ディーゼル指数          | 44.4   | 40.5   | 37.4   | 40.5   |
| 不飽和%             | 40.0   | 18.5   | 23.0   | 7.5    |
| 芳香族%             | 6.9    | 12.7   | 12.3   | 12.0   |
| ナフテン族%           | 10.9   | 35.1   | 35.1   | 43.9   |
| パラフィン族%          | 42.2   | 33.7   | 29.6   | 36.6   |
| セタン價             | 55.1   | 49.1   | 43.0   | 37.5   |

次に硫酸法に依る軽油炭化水素組成の分析法は山崎毅六、太田榮兩氏法(燃料協會誌、16. 昭和12年、87)に準じ試料100ccを90%硫酸2倍量にて處理し不飽和分を求め、96%2.5倍量にて處理し芳香族を求め、次に Griffith氏法(J. I. Pet, Tech 1933, 701)に依り純パラフィン族炭化水素及純ナフテン族炭化水素の沸点とアニリン点との關係曲線に依り、不飽和及芳香族炭化水素を除去したるもののアニリン点よりナフテン族を算出し此等3種の炭化水素の残部をパラフィン族としたり。供試油に就て溶劑法及硫酸法に依る炭化水素組成を比較したる結果第4表の如し。

第4表 溶劑法と硫酸法に依る軽油炭化水素組成の比較

| 供試    | 分析法 | オレフィン族% | 芳香族% | シクロオレフィン族(差)% | ナフテン族% | パラフィン族(差)% |
|-------|-----|---------|------|---------------|--------|------------|
|       |     |         |      |               |        |            |
| 分解頁岩油 | 溶劑法 | 8.2     | 12.0 | 14.5          | 44.1   | 17.2       |
|       | 硫酸法 | 18.5    | 12.7 | —             | 35.1   | 33.7       |
| 分解石油  | 溶劑法 | 10.7    | 12.7 | 20.3          | 28.3   | 28.0       |
|       | 硫酸法 | 23.0    | 12.3 | —             | 35.1   | 29.6       |
| 直溜石油  | 溶劑法 | 8.2     | 24.0 | 9.0           | 39.4   | 19.4       |
|       | 硫酸法 | 7.5     | 12.0 | —             | 43.9   | 36.6       |

第4表に依れば溶劑法と硫酸法とは炭化水素組成に於て著しき差異

を示せるは溶劑及硫酸に依る選擇的溶解性の相違に基くためなり。例へば溶劑法に依るオレフィン及シクロオレフィンの合計値は硫酸法の不飽和分に相當すべきにも拘らず前者の方高き値を示せり。

5 不飽和及芳香族炭化水素類の發火性

次に溶劑法に依り大量分離せる不飽和及芳香族炭化水素類に就て性状及セタン價を求めたる結果第5表の如し。但しセタン價は分離油の試料僅少なる場合若くは測定不可能なる場合は本編第4章の比パラコール計算法に依り求めたり。特に記載なき場合のセタン價はC.F.R. モーター法に依る實測値を示すものとす。

第5表 不飽和及芳香族炭化水素類の性状及發火性

1 オレフィン族

| 供試油               | 分解頁岩油  | 分解石油   | 直溜石油   |
|-------------------|--------|--------|--------|
| 比重( $d_4^{20}$ )  | 0.9795 | 0.9410 | 0.8935 |
| 屈折率( $n_D^{20}$ ) | 1.5564 | 1.5363 | 1.4962 |
| アニリン点 °C          | -20°以下 | -20°以下 | 39.9   |
| 平均沸点 °C           | 246.6° | 244.0° | 265.2° |
| セタン價              | 約22    | 約24    | 32.3   |

2 オレフィン抜残油

| 供試油              | 分解頁岩油  | 分解石油   | 直溜石油   |
|------------------|--------|--------|--------|
| 比重( $d_4^{20}$ ) | 0.8230 | 0.8470 | 0.8665 |
| 不飽和(シクロオレフィン)%   | 11.21  | 22.72  | 5.45   |
| 芳香族%             | 13.85  | 13.80  | 13.11  |
| ナフテン族%           | 38.27  | 30.38  | 47.82  |
| パラフィン族%          | 36.67  | 23.10  | 33.63  |
| セタン價             | 52.4   | 43.8   | 39.3   |

3 芳香族炭化水素類

| 供試油              | 分解頁岩油  | 分解石油   | 直溜石油   |
|------------------|--------|--------|--------|
| 比重( $d_4^{20}$ ) | 0.8695 | 0.8900 | 0.9520 |



|                   |        |        |        |
|-------------------|--------|--------|--------|
| 屈折率( $n_D^{20}$ ) | 1.4907 | 1.5027 | 1.5052 |
| アニリン點 °C          | 26.4°  | 24.3°  | 31.4°  |
| 平均沸點 °C           | 231.1° | 243.1° | 268.1° |
| セタン價(計算値)         | 35.8   | 28.8   | 25.3   |

4 オレフィン及芳香族抜残油

|                  |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|
| 比重( $d_4^{20}$ ) | 0.8155 | 0.8400 | 0.8645 |
| 不飽和(シクロオレフィン)%   | 12.90  | 26.46  | 7.38   |
| 芳香族%             | 0.89   | 0.65   | 0      |
| ナフテン族%           | 44.03  | 35.39  | 58.08  |
| パラフィン族%          | 42.18  | 37.50  | 34.54  |
| セタン價             | 55.8   | 46.7   | 39.9   |

6 シクロオレフィン抜残油(ナフテン族及パラフィン族)

|                |        |        |        |
|----------------|--------|--------|--------|
| 比重 $d_4^{20}$  | 0.7845 | 0.8000 | 0.8450 |
| 屈折率 $n_D^{20}$ | 1.4370 | 1.4430 | 1.4619 |
| アニリン點 °C       | 80.0°  | 78.1°  | 72.2°  |
| 平均沸點 °C        | 239.3° | 241.7° | 260.0° |
| ナフテン族%         | 72.00  | 50.31  | 67.00  |
| パラフィン族%        | 28.00  | 49.69  | 33.00  |
| セタン價           | 75.8   | 59.1   | 42.9   |

6 シクロオレフィン族(硫酸法)

|           |       |      |        |
|-----------|-------|------|--------|
| セタン價(計算値) | -10.5 | 12.2 | ” 20.2 |
|-----------|-------|------|--------|

第5表に依れば各オレフィン族共原試料の平均沸點と大差なきに拘らず比重、屈折率著しく大にしてアニリン點低く特に分解油に於て然り。即ちセタン價の實測値と能く比例し居る事を知るべし。セタン價の實測値は25以下に於ては測定稍困難にして分解油よりのオレフィン族は何れも概數を示せり。オレフィン族の發火性が従來の豫想に反し不良なりしは注目すべき點なり。オレフィン抜残油のセタン價は原試料に比し稍向

上せるはセタン價低きオレフィン族を除去せるためなり。

次に芳香族炭化水素類はオレフィン族と同様比重屈折率大にしてアニリン點低く、セタン價は試料僅少なりしたため實測し得ざりしも計算値低かりしは當然なるべし。芳香族に在りては分解油中のものセタン價稍大なる結果を示せり。オレフィン及芳香族抜残油は更に比重を減少しセタン價を稍向上せるは當然なるべし。

次にシクロオレフィン族の發火性を推定するため、本残油を96%硫酸2倍量に依り處理しシクロオレフィン抜残油の性状を検するに比重、屈折率著しく減少し、アニリン點を著しく増加し従つてセタン價は著しく向上し居れり。本残油はナフテン族の混合油にして發火性良好なるは當然にして發火性は分解油よりのもの特に向上せるは注目すべき點なり。残油(4)及(5)のセタン價實測結果に依りシクロオレフィン族のセタン價を求めたるにオレフィン族に比し一層低く、特に多量のシクロオレフィン族を含む分解油に於て認められ、分解頁岩油に於ては發火性負なる事を示せり。

尙参考として分解及直溜頁岩油に就て90%硫酸2倍量にて處理し不飽和分(オレフィン及シクロオレフィン類)を除きたる試料の實測値より不飽和炭化水素のセタン價を計算したるに第6表の如く夫々23及33.5にして頁岩油に於ても分解品よりのものは直溜品に比し稍低き値を示せり。

第6表 頁岩油中の不飽和分の發火性(硫酸法)

1 不飽和分抜頁岩油のセタン價

|               | 直溜頁岩油  | 分解頁岩油  |
|---------------|--------|--------|
| 比重 $d_4^{20}$ | 0.8355 | 0.8315 |
| 芳香族%          | 11.5   | 15.6   |
| ナフテン族%        | 18.1   | 43.1   |
| パラフィン族%       | 70.4   | 41.3   |



|                  |      |       |
|------------------|------|-------|
| 平均沸點°C           | 13.2 | 252.1 |
| セタン價             | 69.5 | 55.0  |
| 1 原試料のセタン價       | 55.1 | 49.1  |
| 2 不飽和分のセタン價(計算値) | 33.5 | 23.1  |

6 ナフテン族及パラフィン族炭化水素類の發火性

不飽和分及芳香族を完全に除去せる殘油に就てベンチルアルコールに依り數回抽出し溶解油及不溶解油を検するに第7表の如し。同表に依ればベンチルアルコールに依るナフテン族の抽出は完全ならざりしも、不溶解油は殆んどパラフィン族と看做して可なり。即ちパラフィン族は比重及屈折率最も低く且アリニン點最も高く、之がセタン價を計算値に依り求むるに分解頁岩油最も高く、分解石油之に次ぎ直溜石油は最も低き事を知る。之が理由は略同一の平均沸點に於て比重及屈折率が著しき差異を示し居り、恐らく異性パラフィン存在の多少に基づくものと考へられ従つて發火性に著しき差異を生ぜしものなるべし。即ち供試油中の異性パラフィンは頁岩油には乏しく石油には比較的多きものと考へらる。

次に純ナフテン族のセタン價を求むるため同一試料に就て夫々3種のナフテン族及パラフィン族の混合油の組成とセタン價との關係を圖示するに第2圖の如く何れも直線的關係を示し之が延長に依り純ナフテン族及パラフィン族のセタン價を容易に求め得たり。

本結果に依れば純ナフテン族のセタン價は分解頁岩油最も高く、直溜石油之に次ぎ分解石油は最も低く25~60の間に在り。即ちナフテン族に在りてもパラフィン族と同様其の構造に依り發火性に著しき差異あるものと考へらる。又純パラフィン族のセタン價は分解頁岩油最も高く分解石油之に次ぎ直溜石油最も低く55~117の間に在り。

第7表 ナフテン族及パラフィン族炭化水素類の  
性狀及發火性

1 ベンチルアルコール溶解油

|                  | 分解頁岩油  | 分解石油   | 直溜石油   |
|------------------|--------|--------|--------|
| 比 重 $d_4^{20}$   | 0.7800 | 0.8005 | 0.8460 |
| 屈 折 率 $n_D^{20}$ | 1.4351 | 1.4430 | 1.4617 |
| ア ニ リ ン 點 °C     | 78.7   | 76.6   | 72.3   |
| 平 均 沸 點 °C       | 236.1  | 237.1  | 262.0  |
| ナ フ テ ン 族%       | 12.75  | 18.25  | 36.63  |
| パ ラ フ ィ ン 族%     | 87.25  | 81.75  | 63.37  |
| セ タ ン 價(計算値)     | 109.8  | 81.0   | 48.2   |

2 ベンチルアルコール不溶解油

|                  | 分解頁岩油  | 分解石油   | 直溜石油   |
|------------------|--------|--------|--------|
| 比 重 $d_4^{20}$   | 0.7760 | 0.7925 | 0.8380 |
| 屈 折 率 $n_D^{20}$ | 1.4347 | 1.4409 | 1.4598 |
| ア ニ リ ン 點 °C     | 82.0   | 81.8   | 81.0   |
| 平 均 沸 點 (55%)    | 223.0  | 220.0  | 215.0  |
| パ ラ フ ィ ン 族%     | 99.50  | 100.0  | 99.25  |
| ナ フ テ ン 族%       | 0.50   | 0      | 0.75   |
| セ タ ン 價(計算値)     | 117.0  | 94.0   | 55.1   |

3 ナフテン族及パラフィン族混合油の發火性

| 供 試 油<br>種 類 | 分解頁岩油 |       |       | 分解石油  |       |       | 直溜石油  |       |       |      |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
|              | a     | b     | c     | a     | c     | b     | a     | b     | c     |      |
| ナフテン族%       | 72.0  | 12.8  | 0.5   | 50.3  | 18.2  | 0     | 67.0  | 36.6  | 0.8   |      |
| パラフィン族%      | 28.0  | 87.2  | 99.5  | 49.7  | 81.8  | 100.0 | 33.0  | 63.4  | 99.2  |      |
| 平均沸點°C       | 239.3 | 236.1 | 223.0 | 241.7 | 237.1 | 220.0 | 260.0 | 262.0 | 215.0 |      |
| セタン價         | 實測値   | 75.8  | —     | —     | 59.1  | —     | —     | 42.9  | —     | —    |
|              | 計算値   | —     | 109.8 | 117.0 | —     | 81.0  | 94.0  | —     | 48.2  | 55.1 |

4 純ナフテン族及パラフィン族炭化水素のセタン價計算値

|             | 分解頁岩油 | 分解石油 | 直溜石油 |
|-------------|-------|------|------|
| 純 ナ フ テ ン 族 | 59.6  | 24.6 | 36.8 |