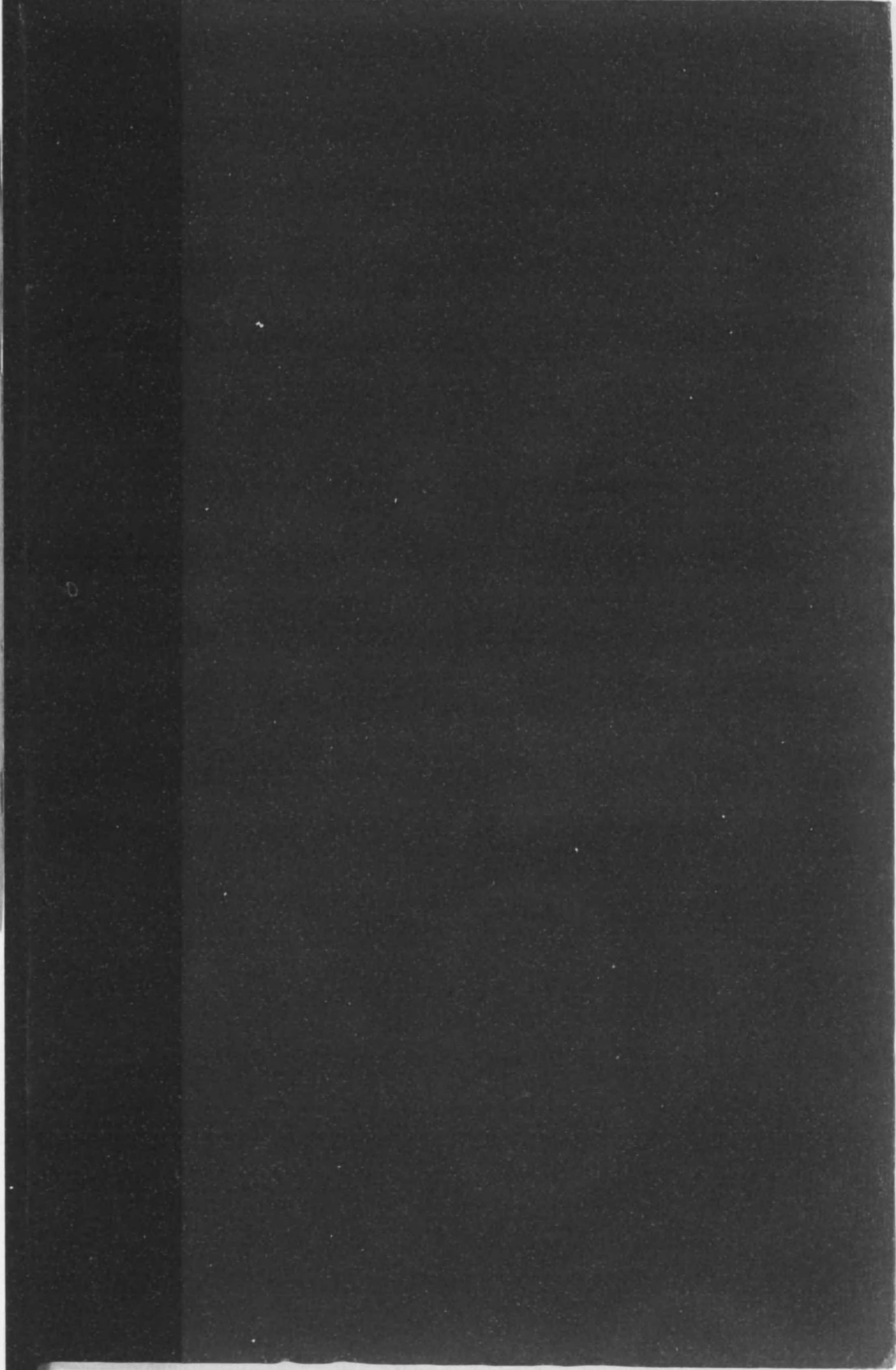




始



349

182_n

有機製造工業化學



工學博士

田中芳雄

工學博士

喜多源逸

共著

改 版

東 京

丸善株式會社



349-182_ハ

下巻改版第一版緒言

本書下巻の舊版は、上巻及び中巻と共に關東大震災に遭遇したるものにして、上中兩巻は其後改版して已に刊行し、幸に斯學の基準として世の推稱を得たれども、下巻は絶版の儘に今日に及べり。是れ著者等の公務極めて多端にして自ら執筆するの餘暇を得る能はざりしに依る。爾來下巻發刊に對する世の熱望を耳にするに久しく、又近年に於ける本邦化學工業の飛躍的發展を見るに及び、速かに下巻を刊行し以て本書を完結するこの責任を痛感し、茲に友人諸氏の援助の下に漸く其の完成を見るに至れり。

下巻に記載するものは、ガソリン、燈油、輕油、重油、潤滑油、石蠟、ワセリン、アスファルトの如き石油製品、頁岩油、石炭ガス、及び其他の工業用ガス、コークス、石炭低溫乾溜、石炭液化、コールタール製品、木材炭化、染料、染色、インキ類、蛋白質工業等の如き人類日常生活に極めて重要な關係を有するものにして、更らに國防上並に産業上にも亦密接なる關係を有するも

のなり。而して其の内容を舊版に比する時は、全く其の面目を一新したるものにして、是れ素より此等工業化學並に化學工業の進歩に伴ふ必然的結果なりとす。

猶本書下巻編纂に當り畏友工學博士栗原鑑司君の執筆を得たること、並に友人各位の援助に對し感謝の意を表し、殊に栗原博士は本書發刊を見ずして昨夏長逝せられ誠に追憶の念に堪えざるものあり。

著者等は下巻改版の甚だしき遅延に對し謹で讀者に陳謝すると同時に本書が上中兩巻と同様に愛讀の榮を賜らんことを希望して止まざるものなり。

昭和十年六月二十日

著 者 識

有機製造工業化學

下 卷 目 次

	頁
第一編 石油	1
第一章 石油の歴史	2
第二章 原油の採取、貯藏及び輸送	4
第一節 總 說	4
第二節 鑿井法	5
1 總 說	5
2 手掘法	6
3 上總掘法	6
4 網掘式鑿井法	7
5 水壓ロータリー式鑿井法	9
6 水壓循環式鑿井法	12
第三節 採 油	12
1 自噴採油	12
2 汲油法	13
3 ガスリフト採油法	13
第四節 原油の貯藏	14
1 總 說	14
2 鋼製タンク	14
3 コンクリート・タンク	15
4 コンクリート・レザーボア	16
5 浮き屋根タンク	16

第五節 原油の輸送	17
1 總 說	17
2 鐵管線	17
3 油槽車	18
4 油槽船	19
5 製品の輸送	19
第三章 石油の成分	19
1 總 說	19
2 原油の分類	20
3 原油中の炭化水素	21
4 石油の高沸點溜分の成分	26
5 原油中の酸素化合物	27
(1) ナフテン酸、(2) 脂肪酸、(3) フェノール類、	
(4) 樹脂及びアスファルト質	
6 原油中の硫黄化合物	31
7 原油中の窒素化合物	33
第四章 石油の物理的性質	33
1 總 說	33
2 色	34
3 螢 光	35
4 臭	35
5 比 重	35
6 溶解性	37
7 乳化性	37
8 粘 度	39

9 膨脹係數	40
10 比 熱	41
11 氣化熱	42
12 沸點範圍	43
13 發熱量	44
14 自然發火溫度	45
15 燃燒範圍	47
16 引火點	48
17 旋光性	49
18 屈折率	49
19 電氣的性質	49
第五章 石油の化學的性質	50
1 總 說	50
2 酸素又は空氣に對する作用	51
3 ハロゲンに對する作用	51
4 硫酸に對する作用	52
5 無水鹽化アルミニウムの作用	54
6 フォルモリット反應	54
7 熱に對する作用	54
8 水素添加及び水素化	55
第六章 石油の成因	55
1 總 說	55
2 無機成因說	56
3 有機成因說	57
第七章 原油の蒸溜	60

第一節 總 說	60
第二節 蒸溜理論と蒸溜装置	62
1 蒸溜法の方式	62
2 蒸溜理論	63
3 單獨蒸溜罐	71
4 連続蒸溜装置	72
横置圓筒式連續罐、パイプ・スチル、 一罐式連續蒸溜罐、	
第三節 熱交換器	77
1 總 說	77
2 熱交換器の理論	77
3 熱交換器の構造	78
第四節 コンデンサー(凝縮器)	80
1 總 說	80
2 コンデンサーの理論	80
3 コンデンサーの構造	82
第五節 蒸溜操作概説	83
1 原油の脱水	83
2 原油の蒸溜	83
3 溜出油の再蒸溜	85
4 重油の蒸溜	85
第六節 真空蒸溜	86
1 總 說	86
2 真空蒸溜の理論	87
3 真空蒸溜装置及び作業	88

第七節 分解蒸溜法(クラッキング)	89
1 總 說	89
2 分解蒸溜理論	90
3 分解蒸溜の諸式	94
第八章 石油分溜油の化學的精製	99
第一節 總 說	99
第二節 硫酸及び苛性ソーダに依る精製	100
1 硫酸洗滌	100
2 芳性ソーダ洗滌	101
3 連続式洗滌	103
第三節 特殊精製法	104
1 總 說	104
2 フラッシュ氏法	104
3 プランバイト法	105
4 アルコール・ソーダ法	105
5 エデレアヌ氏法	106
6 溶剤に依る精製法	106
7 吸着法	107
8 ハイポクロライト法	108
第九章 石蠟(パラフィン蠟)	109
1 總 說	109
2 石蠟の組成及び結晶	109
3 石蠟の性状	110
4 石蠟の製造	111
5 石蠟の應用	112

第十章	ペトロラタム	113
1	總説	113
2	製造法	113
3	成分	114
4	性質及び用途	114
第十一章	石油アスファルト(附、地蠟)	114
第一節	總説	114
1	アスファルトの意義及び分類	114
2	アスファルトの成分	115
3	アスファルト生成の化学	116
第二節	石油アスファルト製造法	117
1	總説	117
2	直溜法	117
3	空気吹込法	119
第三節	石油アスファルトの性質	120
1	外観	120
2	比重	120
3	針入度	120
4	伸度	120
5	融点	121
6	引火点	121
7	蒸発量	121
8	四鹽化炭素可溶分(全瀝青分)	121
9	日本標準規格	121
第四節	アスファルトの應用	122

1	總説	122
2	道路の舗装	123
3	防水、防湿材料の製造	123
4	電気絶縁材料の製造	123
5	アスファルト塗料、其他	123
第五節	地蠟	124
1	總説	124
2	地蠟の精製(セレシン)	124
3	セレシンの性状	125
4	セレシンの應用	125
第十二章	主要なる石油製品	126
1	總説	126
2	ガソリン	127
3	燈油	130
4	軽油	130
5	潤滑油	131
6	絶縁油	136
7	燃料重油	137
8	アスファルト及びピッチ	137
9	ナフテン酸	137
第二編	頁岩油	工學博士 田中芳雄 138
第一節	油母頁岩	138
1	撫順の油母頁岩	138
2	油母頁岩の成因	139
3	撫順産油母頁岩の性質	139

第二節 頁岩油の製造	140
1 頁岩油製造の理論	140
2 撫順式乾溜爐と乾油法	142
第三節 頁岩粗油の精製	144
1 頁岩粗油の性状	144
2 撫順に於ける粗油の處理	145
第三編 石炭ガス	工學博士 栗原鑑司 147
第一章 石炭乾溜工業の沿革	147
第二章 石炭ガス製造總說	147
第一節 石炭	147
1 石炭の成分	147
2 石炭の不純物成分	150
3 石炭の粘結性	151
4 石炭乾溜用原料炭	152
5 本邦産ガス用炭	154
第二節 石炭ガス製造法概說	155
第三章 石炭ガス製造の理論	157
第一節 石炭乾溜中に於ける化學的變化	157
第二節 石炭乾溜の主産物及び副産物	160
1 總說	160
2 石炭ガス	161
3 コールタール	162
4 ガス液	164
5 コークス	165
第三節 石炭乾溜に要する熱量	166

第四章 ガス窯	169
第一節 水平式レトルト	170
1 總說	170
2 直火爐式水平レトルト	171
3 半ガス焚燒式水平レトルト	171
4 ガス焚燒式水平レトルト	172
第二節 傾斜式レトルト	173
第三節 直立式レトルト	174
1 總說	174
2 間歇式直立レトルト	177
3 連続式直立レトルト	178
第四節 室窯式レトルト	181
1 總說	181
2 傾斜室窯式ガス窯	182
3 水平室窯式ガス窯	182
4 連続直立室窯式ガス窯	183
第五節 石炭の装入及び排炭	184
第六節 各種石炭ガス製造装置の優劣	185
第七節 ガス窯附屬の諸設備	188
第五章 石炭ガスの冷却	191
1 總說	191
2 空氣冷縮装置	192
3 用水冷縮装置	193
第六章 ガス排送機	194
第七章 タール及びナフタリンの除去	197

第一節 タールの除去	197
第二節 ナフタリンの除去	200
第八章 窒素化合物の除去	201
第一節 青酸の除去	201
第二節 アンモニアの除去	202
第九章 硫黄化合物の除去	206
第一節 水酸化鐵に依る硫化水素の除去	206
第二節 水酸化鐵に依る青酸の除去	209
第三節 脱硫器	210
第十章 ガスメートル	211
1 總 說	211
2 濕式ガスメートル	211
3 乾式ガスメートル	212
4 ガスの通過速力に依るガスメートル	212
5 電氣式ガスメートル	212
第十一章 ガス溜	212
第十二章 ガス整壓器	214
第四編 發生爐ガス、水性ガス、油ガス、空氣ガス、 アセチレン、天然ガス、	
工學博士 田中芳雄	216
第一章 發生爐ガス	216
第一節 總 說	216
1 發生爐ガスの意義	216
2 發生爐ガスの種類	216
3 發生爐ガスの利點	217

第二節 普通發生爐ガス	218
1 總 說	218
2 ガス發生爐	219
3 發生爐ガスの成分	220
第三節 半水性發生爐ガス(半水性ガス)	221
1 總 說	221
2 ガス發生爐	222
(1) ドウソン式人力作業ガス發生爐、(2) ケルベリー式 機械作業ガス發生爐、(3) モンド式アンモニア回収式ガ ス發生爐、(4) 獨逸モンド低温タール回収ガス發生爐、 (5) 吸引式ガス發生爐、	
3 半水性發生爐ガスの成分	230
第二章 水性ガス	230
1 總 說	230
2 水性ガス製造の理論	231
3 水性ガスの製造	232
4 水性ガスの精製及び成分	234
5 應 用	236
第三章 油ガス、ピンチガス、ブラウガス、及び プロパンガス(パイロフアックス)	236
1 總 說	236
2 油ガス類	237
油ガス、ピンチガス、ブラウガス	
3 プロパンガス(パイロフアックス)	240
第四章 空氣ガス(エヤガス)	240
1 總 說	240

2	空気ガス発生装置	240
第五章	アセチレン	242
1	總説	242
2	アセチレンの発生及び精製	242
3	アセチレンの性状及び應用	245
第六章	天然ガス	247
1	總説	247
2	天然ガスの産地及び本邦天然ガスの由來	248
3	天然ガスの成因及び成分	249
4	天然ガスよりガソリンの回收	250
5	天然ガスよりガス黒(ガスブラック)の製造	256
6	天然ガスより化學品及び液體燃料の製造	257
7	燈用及び熱用としての天然ガスの應用	258
第五編	コークス(燐炭)	工學博士 喜多源逸 259
第一節	總説	259
第二節	コークス窯	261
1	ビーハイブ式コークス窯	261
2	副産物回收式コークス窯	262
	(1) ソルヴェー式、(2) コッパーズ式	
第三節	裝炭及び副産物の回收	265
第六編	石炭低温乾溜	工學博士 喜多源逸 268
第一節	總説	268
第二節	石炭低温乾溜爐	271
1	總説	271
2	外部加熱式爐	272

3	内部加熱式爐	278
4	内外併熱式爐	279
第三節	低温乾溜製品の用途	280
第七編	石炭の液化	工學博士 喜多源逸 281
第一節	總説	281
第二節	直接水素化法	282
第三節	シントールの合成	287
第四節	メタノールの合成	293
第五節	常壓に於ける石油炭化水素の合成	295
1	酸化炭素の還元反應	295
2	石油炭化水素の生成	297
第六節	10~15 atm にて酸化炭素の還元並に 高分子炭化水素の生成	302
第七節	メタンより液體及び固體炭化水素の生成	303
第八編	コールタール	工學博士 栗原鑑司 305 工學博士 喜多源逸
第一章	コールタルの成分	306
第一節	タール生成理論	306
第二節	タールの成分	308
1	總説	308
2	コールタール	310
3	コークスタール	314
4	水性ガスタール	314
5	完全ガスタール	315
第二章	コールタルの評價	315
1	水分	315

2	發熱量	315
3	比重	315
4	遊離炭素	316
5	灰分	316
6	總分析	316
第三章	コールタールの脱水	317
第四章	コールタールの直接用途	318
1	ガス原料	318
2	加熱用	318
3	防腐塗料	319
4	屋根葺材	320
5	油煙製造原料	320
第五章	コールタールの蒸溜	321
第一節	蒸溜装置	321
1	蒸溜罐	321
2	冷却装置	322
3	溜出物受器	323
4	貯藏器	323
第二節	蒸溜操作	323
第三節	連続蒸溜法	329
第四節	軽油	332
第五節	中油	332
第六節	ナフタリン	337
第七節	石炭酸	341
第八節	ピリヂン鹽基	343

第九節	重油	344
第十節	アンスラセン油	346
第十一節	ピッチ	348
第九編	木材乾溜	工學博士 田中芳雄 349
第一章	木材	349
1	乾溜用木材の種類	349
2	木材の性状	350
3	木材の成分	350
第二章	木材乾溜生成物	351
1	總説	351
2	木ガス	352
3	木醋液	352
4	木タール	353
5	木炭	353
6	松材よりの油分	354
第三章	木材乾溜法	354
1	總説	354
2	堆積炭化法	354
3	レトルト式炭化法	356
第四章	松材の乾溜	357
1	總説	357
2	本邦に於ける松根の乾溜	357
3	米國に於ける松材の乾溜	357
第五章	副産物處理法	358
1	木醋液の處理法	358

2	木タールの処理法	359
3	松材乾溜生成物の処理法	360
第十編 染料 ……………工学博士 喜多源逸 362		
第一章 天然染料 ……………364		
1	藍	364
2	ログウッド	365
3	茜根	365
4	紅	365
5	コチニール	366
6	ブラチルウッド	366
7	蘇枋	367
8	蘇苔色素	367
9	リトマス	367
10	黄木	367
11	福木	367
12	澁木	368
13	爵金	368
14	カテキュー	368
第二章 人造染料 ……………368		
第一節 トリフェニルメタン染料 ……………369		
1	ローズアニリン染料	369
2	フタル酸染料	375
第二節 アゾ染料 ……………375		
1	總説	375
2	簡單なるアゾ染料の例	376

3	ナフトール及びナフチラミンを含む染料	377
4	媒染アゾ染料	381
5	チアミン染料	382
6	氷染々料	386
第三節 アンスラセン染料 ……………387		
第四節 藍及びインヂゴイド染料 ……………392		
第五節 硫化染料 ……………396		
第六節 雑類 ……………398		
1	ニトロ染料	398
2	キノリン染料	398
3	アジン染料	399
4	チアジン染料	400
5	オキサジン染料	401
第三章 レーキ顔料 ……………401		
第一節 基質 ……………401		
1	總説	401
2	基質の分類	402
第二節 染料 ……………403		
1	天然染料よりのレーキ顔料	403
2	タール染料よりのレーキ顔料	403
第三節 レーキ顔料の性質 ……………412		
第十一編 染色 ……………工学博士 喜多源逸 413		
第一章 總説 ……………413		
1	染色の目的	413
2	染色理論	413

第二章 浸染法	416
第一節 羊毛の染色	416
1 精練	416
2 染色總説	416
3 直接染色	417
4 金屬鹽處理に依る一浴染法	418
5 媒染々法	420
6 天然染料に依る染色	421
7 建染々料に依る染色	422
第二節 木綿の染色	424
1 精練	424
2 直接木綿染料に依る染色	425
3 硫化染料に依る染色	428
4 建染々料に依る染色	428
5 金屬媒染々料に依る染色	429
6 鹽基性染料に依る染色	430
7 酸化染料に依る染色	430
8 不溶性アゾ染料に依る染色	433
第三節 人造絹絲の染色	434
第四節 天然絹絲の染色	435
1 精練	435
2 絹の増量法	436
3 染色	437
第五節 浸染用機械	439
第三章 捺染法	441

第一節 捺染法一般	441
1 總説	441
2 糊料	445
3 特殊捺染法	445
第二節 木綿捺染法	446
1 直接捺染法	446
2 型付浸染法	452
3 抜染及び防染	453
第三節 羊毛捺染	458
第四節 絹捺染	460
第五節 人造絹絲捺染	460
第十二編 インキ類	工學博士 田中芳雄 461
第一章 インキの分類	461
第二章 筆記インキ	462
第一節 筆記インキの歴史	462
第二節 インキの化學	465
1 インキ固定の作用	465
2 インキ生成物質の組成	466
3 タンニン酸鐵	469
第三節 タンニン酸原料	470
1 タンニン酸	471
2 五倍子	472
3 栗	473
4 スマツク	473
5 チヅィチヅィ	473

6	ミロバラン	474
7	ヅァロニア	474
8	懈皮	474
9	没食子酸	474
第四節	黒色調インキ	475
1	總説	475
2	製造法	476
3	黒色調インキの處方例	481
第五節	色インキ	483
第六節	墨及び墨汁	484
1	墨の沿革	484
2	墨の製造法	485
3	墨汁	486
第七節	筆記インキ、墨汁及び墨の必要條件	487
第三章	印刷インキ	488
第一節	印刷インキの歴史	488
第二節	印刷インキの製造法	489
1	總説	489
2	印刷インキ用ワニス	490
3	印刷インキ用ワニスの品種	492
4	顔料とワニスとの混和及び摩碎	493
5	謄寫版用インキ	494
第四章	複寫インキ(コピーインキ)	495
1	複寫インキの種類	495
2	直接複寫インキ	495

3	間接複寫インキ(寒天版インキ)	496
第五章	記標インキ	498
第十三編	蛋白質工業	工學博士 喜多源逸 499
第一章	蛋白質の化學	499
第一節	蛋白質の性質一般	499
第二節	蛋白質の分類	502
1	蛋白質の分類	502
2	各種蛋白質の概説	502
第三節	蛋白質の加水分解及び合成	505
第二章	アルブミン	506
第一節	卵白蛋白質	506
第二節	血清アルブミン	508
第三章	カゼイン	510
第四章	レグミン及び大豆蛋白質	513
索引		1—8

有機製造工業化學 下卷



工學博士 田中芳雄 共編
工學博士 喜多源

第一編 石油

工學博士 田中芳雄

石油 Petroleum; Erdöl は、一般に鑛油 Mineral Oils; Mineralöle と同意義に解せらるゝものにして、即ち天然に産出する油體の炭化水素、即ち原油、並に其の加工物を示す。天然には以上の外に天然ガスの如きガス體炭化水素、或は石炭、アスファルト、地蠟(オゾケライト)の如き固體炭化水素を産出す。總て是等の天然産炭化水素並に其の精製炭化水素をピチューメン Bitumen; Bitumen と總稱す。

是等のピチューメンは、燃料、潤滑油及び其他の工業用原料として最も重要なものなり。殊に天然産石油、即ち原油は之れを精製してガソリン、燈油、輕油、潤滑油、絶縁油、パラフィン、ワセリン、石油アスファルト、燃料重油等となし、百般の用途に向て其の需用汎く、就中航空機及び自動車の發達に従ひガソリンの需用激増し、又艦船用燃料として重油及び輕油の需用亦著しく増加せり。

本編に於ては主として石油及び其の製品に就て記載し、尙油母頁岩を乾溜して得らるゝ頁岩油、天然ガス並に石炭の加工物等に関しては夫々他の編に記載したり。

第一章 石油の歴史

石油の沿革

石油は上古の時代より知られたり。ヘロドタスは西暦紀元前 450 年にベビロン塔のモルタルとしてピチューメンの使用せられたることを記載し、ストラボ・プリニー等亦燈用として石油の使用を記載せり。而して埃及人は木乃伊の調製に石油類を使用せりと傳へられ、又プルタルヒはアレキサンダー帝の從者が油に似たる天然の石油をオクサス河岸に發見せる由を記し、死海のピチューメンが旅人の注意を惹きしは著明なる事實なり。シーザー時代の有名なる史家ヂオドラスは死海の周圍の住民がアスファルトを集めて防腐劑として埃及に賣ることを記せり。是等上古の石油類は其の産出少量にして用途も限られたり。

米國に於ける石油の沿革

現今世界に於ける最大の産油國たる米國も、石油の最初の記載は十七世紀の初めなり。1748 年北米を旅行せるカーム氏がストックホルムに歸りて著したる書物に米國ペンシルヴェニア州のオイル・クリークに噴油あることを記せり。爾來米國石油に関する記載多し。されど石油を工業的に採收するに到りしは何れも十九世紀以來のことにして、米國スタンダード石油會社の創立も 1870 年に過ぎず。爾來豊富なる油田を擁して之れを開發し、鑿井機の發達と製油法の進歩と相俟ちて今や世界原油總産高の 60 % 以上を産出するの盛況を呈するに到れり。

本邦に於ける石油の沿革

本邦に於ても、石油は古くより知られ、日本記に天智天皇七年『越の國燃ゆる土と燃ゆる水とを獻す』とあり。是れ蓋し本邦に於ける石油發見の嚆矢にして、今を距ること實に約 1270 餘年前(西暦 668 年)のことに屬す。和漢三才圖繪に『石油出於越後村上近處山麓黑川村。與泉水相雜汪汪而出。土人覆罽於上以掌挹入缶中多取之燃燈甚明。其臭如硫黃。俗曰臭水油』とあり。往古盛に地

上に噴出せるを知る。慶長 18 年真柄仁兵衛氏越後蒲原郡に油井を掘り明治の初年石坂周造氏石油會社を設け、遠州及び越後に試掘を行ひ明治 9 年米人ライマン氏を聘して本邦の油脈を調査せしめ手掘法を以て各地に石油を採取せしが、明治 21 年越後に日本石油會社の創立を見、明治 23 年初めて米國より網掘式鑿井機を輸入し尼瀨海岸に於て鑿井せり。是れ本邦に於ける機械掘の端緒とす。明治 26 年長岡に寶田石油會社創立せられ、同 33 年直江津にインターナショナル石油會社の創立となり、爾來各地に多數の會社勃興せしが、日露戰後に於て日本及び寶田の兩石油會社は競て他の石油會社を續々買収統一し、インターナショナル石油會社も明治 40 年日本石油會社に買収せら、日本及び寶田兩社の對立を見るに到れり。大正元年日本石油會社は初めてロータリー鑿井機を輸入し爾來各地油田は著しき發展を來し、大正 3 年 5 月秋田縣黒川村に於ける日本石油會社第 5 號井の大噴油あり。當初 1 日の噴油量 10,000 石にして石油界の驚異となり採油の制限を行ひしが翌月 19 日制限の一部を撤したるに猶 1 日の噴油量 5,000 石(壓力 68 lb)を超えたり。第 5 號井は漸次産油量を減じ終に出油を見ざるに到りしも、更に他の新油井の發見あり。大正 10 年日本及び寶田兩會社は合併し、日本石油株式會社の名稱を存続し、資本金 80,000,000 圓の大會社となり現今に及べり。大正 14 年日露條約成立し本邦は北樺太油田經營の權利を得。昭和元年北樺太石油株式會社創立せり。而して現今に於ては以上の外に小倉石油株式會社(大正 14 年創立)、中野興業株式會社、旭石油株式會社(大正 10 年創立)、三菱石油株式會社(昭和 5 年創立)等の會社あり。

秋田縣黒川村の大噴油

本邦に於ける製油法も近年著しく進歩し、大正 13 年日本石油株式會社はダブス式分解装置を創めて鶴見工場に建設し、大正 15 年クロス式分解装置を越後新潟工場(沼垂)に設け、同年小倉石油會社はヂ・ンキンス式分解装置を本所工場に建設したり。而して更に最新式クロス式分解装置は其後日本石油株式會社下松工場、小倉石油株式會社鶴見工場、三菱石油株式會社等に建設せられたり。又シュルツ式真空蒸溜装置は大正 15 年創めて小倉石油會社に依り本所工場に設けられ、同装置は昭和 3 年日本石油株式會社に依り新潟工場に見るに到り、更に昭和 4 年小倉石油鶴見工場に増設せられたり。

製油法の進歩

滿洲撫順の頁岩油

其他各種の新式製油装置は各工場に設備せられ、此等新式工場はそれを明治大正時代の舊態に比し全く面目を一新するに到れり。昭和4年南滿洲鐵道株式會社は、撫順炭礦に油母頁岩乾溜工場を設け、頁岩重油、ガソリン、粗蠟、ピッチ、硫安を製造し、頁岩粗蠟の精製は山口縣徳山に於ける日本精蠟株式會社に於て精製せらるゝに到れり。斯の如く本邦の石油工業は近年著しく發達するに到りしも、内地の産油は少くして需用に伴はず。従て多量の原油を輸入して之れを精製し、且多量の石油製品の輸入を見るの現状に在り。

石油業法

而して昭和9年石油業法の制定を見たり。之れに依て石油の輸入業並に精製業を政府の許可制度の下に置き、又石油の常時保有制度を設け、以て本邦石油業を確立し、供給の圓滑を圖るに到れり。

第二章 原油の採取、貯藏及び輸送

第一節 總 説

原油
油田

石油は地下の水成岩層に存在するを以て、井戸即ち油井を穿ちて汲上ぐ。地層に依ては油井掘鑿の初期には石油が自然に地上に噴出する場合あり。油井より採取せる際混入せる水、及び土砂類等を除去せる儘、何等の加工を施さざる石油を原油と稱し、原油を産出する地方を油田 Oil Field と稱す。油田の異なるに従ひ夫れより得らるゝ原油の性質を異にする。例へば本邦越後の東山油田、又は西山油田よりの原油は比重小にして、多量の低沸點成分（ガソリン分）を有すれども、越後の新津油田、又は秋田縣豊川油田等よりの原油は、比重大にしてガソリン分を含有せざるが如き是れなり。又同一油田に就ても油井の深淺に依て原油の性質を異にする場合あり。

油井の深度は地下に於ける油層の存在する深さに關係す。昔は油井淺くして採油し得たれども、近年は次第に深層の原油を採取する必要上油井の深度は、200~1,000m となり更に現今に於ては、2,000m 以上にも及ぶものあるに到れり。

世界に於ける最深井は米國ヂェネラル石油會社のサウス・ペルリッチのペーリー第1號井の 11,377ft なり。

油井を掘鑿し、原油を採取し、次に之れを陸路又は海路に依り製油所又は其他に輸送す。原油の輸送は石油工業に最も重要な事項なり。輸送と同時に考ふ可きことは原油の貯藏なり。此の事項も亦極めて重要にして、近年原油の輸送及び貯藏は共に著しき進歩を見るに到れり。

第二節 鑿 井 法

1. 總説 油井の掘鑿法、即ち鑿井法に諸式あり。掘進す可き油井の深さ、地質の硬軟、湧水量の多少等を考慮し適當なる方式を擇ぶ。

鑿井法を大別して (1)手掘法、(2)上總掘法、(3)機械掘法とし、更に機械掘法を分別して (a)綱掘式 Cable Tool System, (b)ロータリー式 Hydraulic Rotary System, (c)水壓循環式 Hydraulic Circulating System, とす。

以上の中機械掘法は、最も主要なる方法にして、殊に近年深掘井の増加の結果之れに使用する掘鑿具も著しく強度を増

し、大型となり、又掘鑿錐の刃先には特殊の硬質合金を熔接し、以て迅速なる作業を行ふに到れり。

2. 手掘法 水井戸を掘る場合と同様に錐、鉞又は鋤嘴の類を以て方形の鑿坑を穿ち、掘り進むに従ひ枠、板及び棧木を以て側壁土砂の崩潰を防止す。坑底は空氣の流通不完全にして坑夫の作業困難となるを以て、坑口に備えたる桶(たゞら)を足にて踏み、桶を通して新鮮なる空氣を坑底に供給す。斯くして油層に達すれば、井戸水を汲上ぐると同じく、鐵製釣瓶を用ひ滑車に依り又は齒車に依る捲取機の仕掛にて原油を汲揚ぐ。尙現今にては各種の機械裝置を應用するに到れり。

手掘法は最も幼稚なる方法なれども、鑿井簡易にして其の費用を要することも少き利あり。然れども1日の掘進速度は少く、例へば越後地方にては1日の掘進僅かに1~2mに過ぎず。又300m以上の深度に達すること能はざるを以て、近年は稀れに特殊の場合に行はるゝに過ぎず。

3. 上總掘法 此の方法も本邦舊來の鑿井法にして、上總地方に於て古くより用水井の掘鑿に行はれたるものなり。明治25年以來油井に應用せらるゝに到れり。

先づ凡そ9尺四方、高さ5~6間の櫓を設け、上部に弓と稱する丸竹の束を取り付け、此の下にビームと稱する横木を中央にて支へて櫓に据え、弓とビームとを繩にて結び、凡て跳釣瓶(はねつるべ)の梁の作用をなさしむ。其の一端に麻繩を結び其の先きに竹桿(「へね」と稱す)を結び、更らに掘鑿用の錐に連る。而して「へね」の他端は櫓に設けたる木製枠車に捲きつけらる。枠の内部に1~3人の人足あり足にて枠を同轉し之れに依り弓を上下せしめ此の上下動に依り地層を衝きて鑿井す。掘進するに従ひ鑿口と稱する工具を使用して泥土を汲揚ぐ。硬き岩層に遭遇せる場合には「石割り」と稱する重き鐵桿を「へね」の先端に附し、以て岩層を衝き碎き掘進す。油層に達する時は鐵鋼を接続せるペーラーを降下せしめて次に引上げて採油す。ペーラー Bailer は長さ約3~7mの鐵製圓筒にして、下端に瓣あり。井底に入る時は瓣開きて原油を圓筒内に收容し引揚ぐる時は瓣閉鎖す。近年此の採油に

ポンプを使用するに到れり。

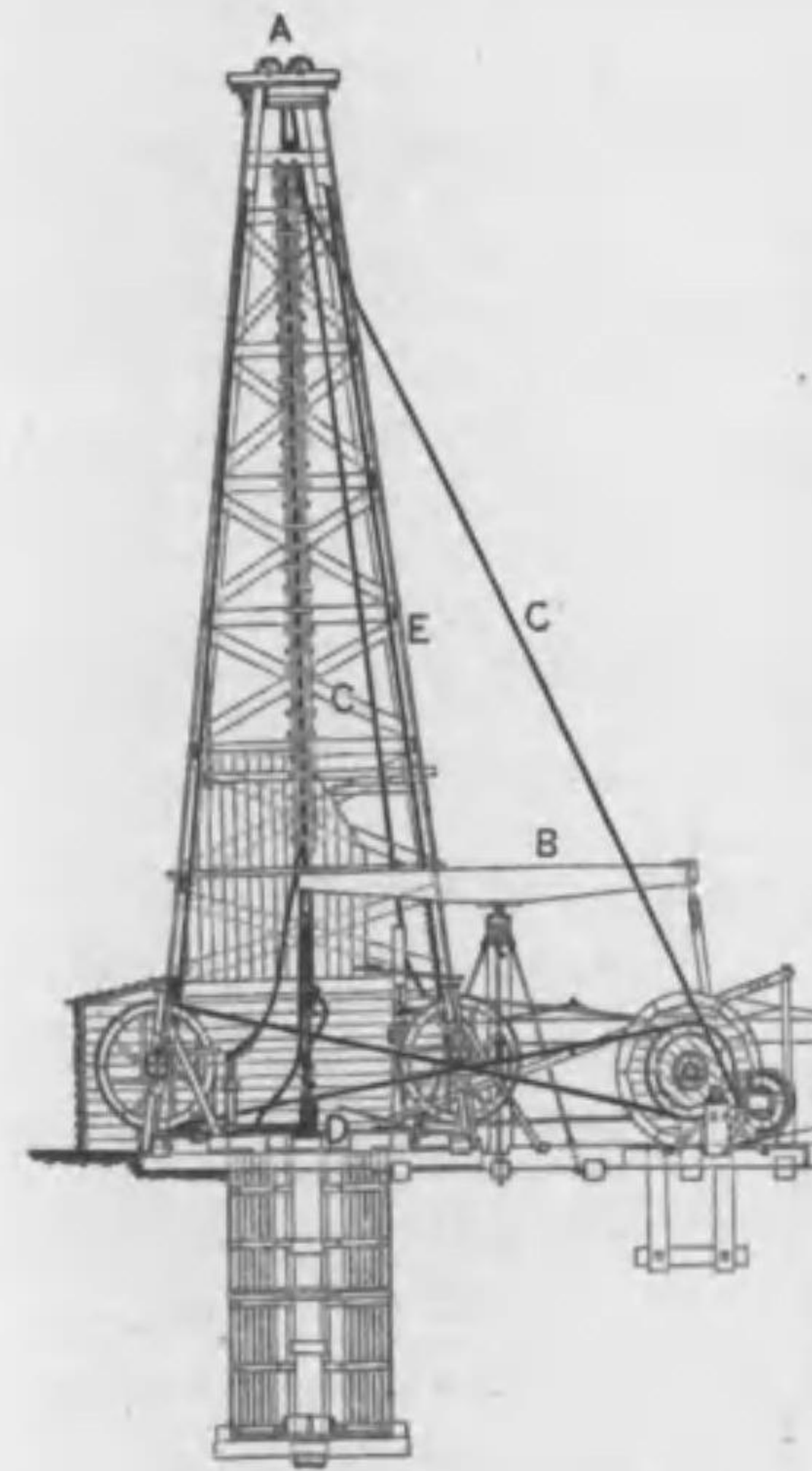
上總掘法は1日の掘進速度一般に1.5~2mにして、掘進可能深度は200~600mなり。何れも地質に依て異なる。従つて本法は淺井の場合又は出油量の僅少な小油井に好適す。

4. 網掘式鑿井法 上記の手掘法及び上總掘法は、地層の掘鑿を人力に依て行ふものなるが、近年機械力を應用する方法行はるゝに到れり。之れを總稱して機械掘法と稱す。此の中網掘式は其の原理とする所は上總掘法と同じく錐を以て

地層を衝撃し掘進するものなれども動力として機械力を使用するの差あり。

本式は米國に於て發達し現今世界に於て多く行はるゝものなり。先づ高さ15~30mの櫓を設く。櫓は一般に木造なれども時として鋼鐵造のものあり。其の高さは油井の深度に依りて異り深きもの程櫓高し。櫓の頂上に滑車 Crown Pulley を置

第1圖



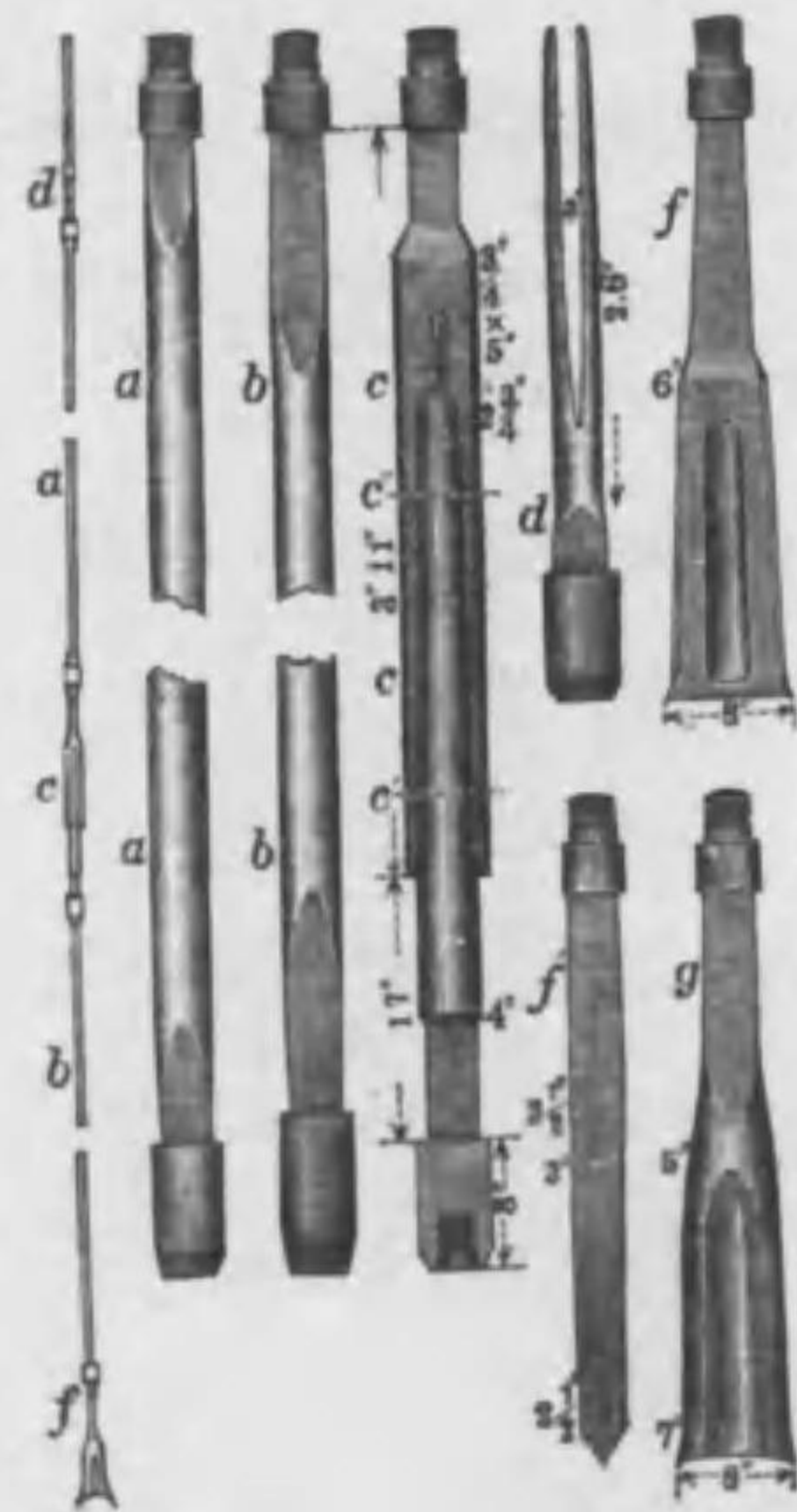
き之れに綱索(マニラ麻綱索又はワイヤー・ロープ)を懸け、其の一端には掘鑿具を連結せしむ。又坑口に近くワーキング・ビーム Working Beam を装置し其の一端には滑車より垂下せる綱索と連結し、更に下方坑口に直下せる掘鑿具と連結す。而してワーキング・ビームの他端は原動機の動力に依り上下動を受くる機構に接続するを以て掘鑿具も上下し、其の下端の錐 Bit の衝撃作用に依り地層を掘進す。

第1圖は綱掘装置の1例を示すものにして、圖中 A は滑車、B はワーキング・ビーム、C は綱、D は坑口、E は槽なり。

掘鑿具

掘鑿具はロープ・ソケット Rope Socket, シンカー・バー Sinker Bar, チャー Jars, オーガー・ステム Auger Stem, 錐, 即ちビット Bit の5種より成り錐を最下とし、此の上部に長きオーガー・ステムと連り、更にチャーに依り上部のシンカー・バーと連絡し、此の上部はロープ・ソケットに依り綱、即ちロープと結着す。

第2圖



第2圖は掘鑿具の1例にして、a はシンカー・バー、b はオーガー・ステム、c はチャー、d はロープ・ソケット、f は錐、f' は其の側面なり。錐は鋼鐵製、又はダイヤモンド製なり。左端は是等を連結したる圖なり。

又坑を擴げ坑側を平滑ならしむるにはリーマー Beamer を使用する。上圖の g 是なり。而して g' は其の

側面なり。

底面圓なり。掘鑿具の長さ及び重量は坑井の直徑及び作業條件に依て異なる。

坑底に於ける碎岩泥土はペーラー又はサンド・ポンプを使用して汲出し、又掘進中に一般に鐵管を打ち込み以て井側の崩壊を防止す。

掘進中に水層に遭遇する時は水止め作業を行ふ。是れには水止め作業一般に鐵管の外側にセメント泥を注入し之れを硬化せしむる方法、即ちセメント注入法 Cementing を行ふ。セメント硬化せる後更に掘進を繼續す。水止め作業には以上の外にも諸法あり。

油層に通する時はペーラー、又はポンプを使用し、或は壓縮空氣を應用して汲油す。

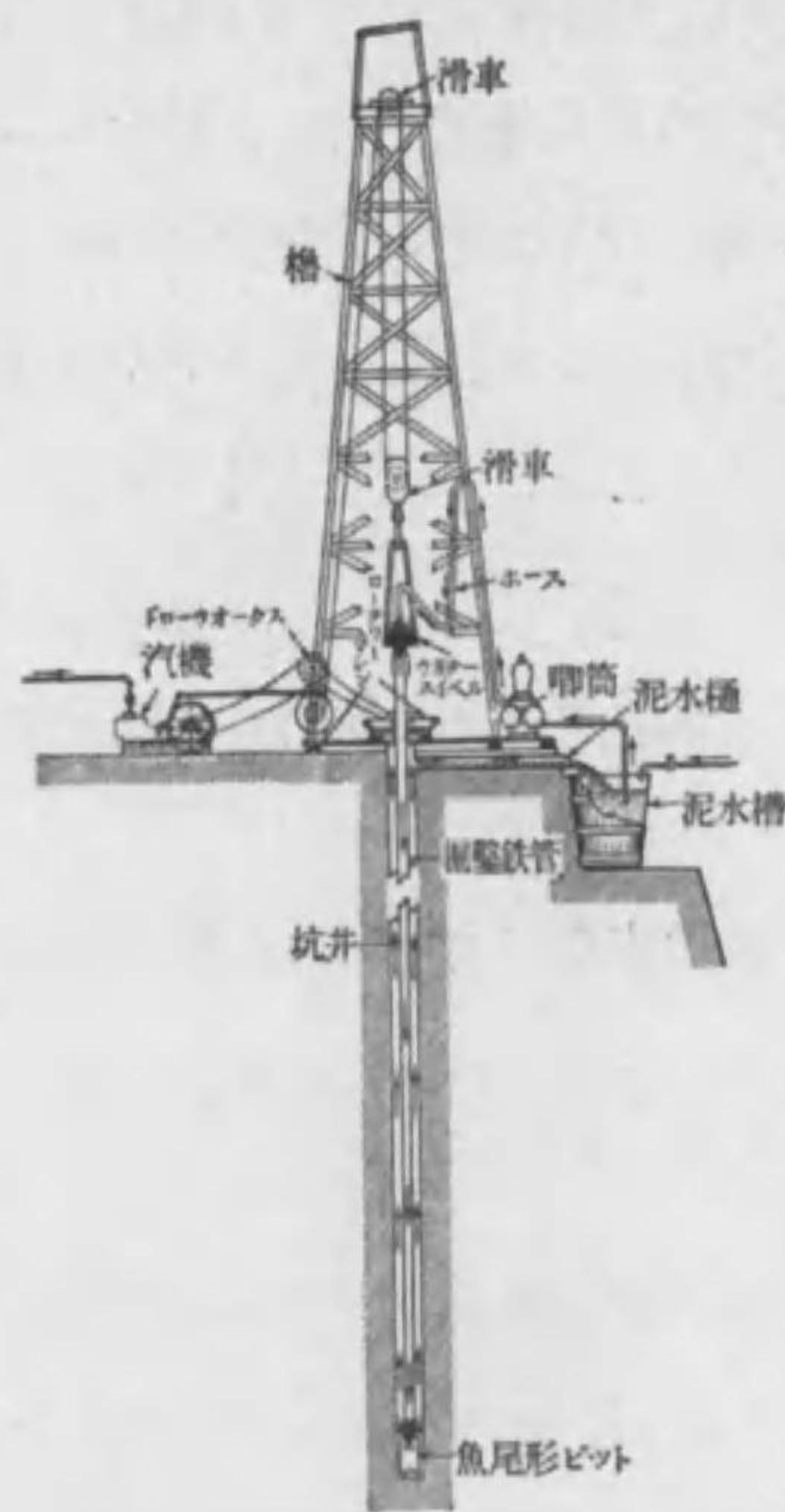
綱掘式は本邦に於て一般に掘進速度 1 日 2~6m なり。本式に依り 400m 以上の深度に達し得可く、設備の如何に依ては 1,500m の深度に達せしめ得。

5. 水壓ロータリー式鑿井法 機械掘法の1種にして、恰も木材に錐を揉みて孔を穿つと同一の原理を應用し、廻旋する所の中空鐵管の先端に錐を固定し、錐の廻旋に依り地層を穿ち、且鐵管内には泥水を壓入し、是れに依り地層の掘進を促進し、水流に依り錐先を清淨ならしめ、又井壁を糊塗して其の崩壊を防ぎ且岩屑砂土を鐵管の外側を上りて地上に搬出せしむるに便ならしむ。

槽は普通に基礎に於て 6~9m 平方、高さ 30~40m にし

て木造又は近年は一般に 34m 又は是以上の亜鉛鍍鐵造を使用す。槽下の中央部に廻轉盤 Turn Table あり。其の中央を

第 3 圖

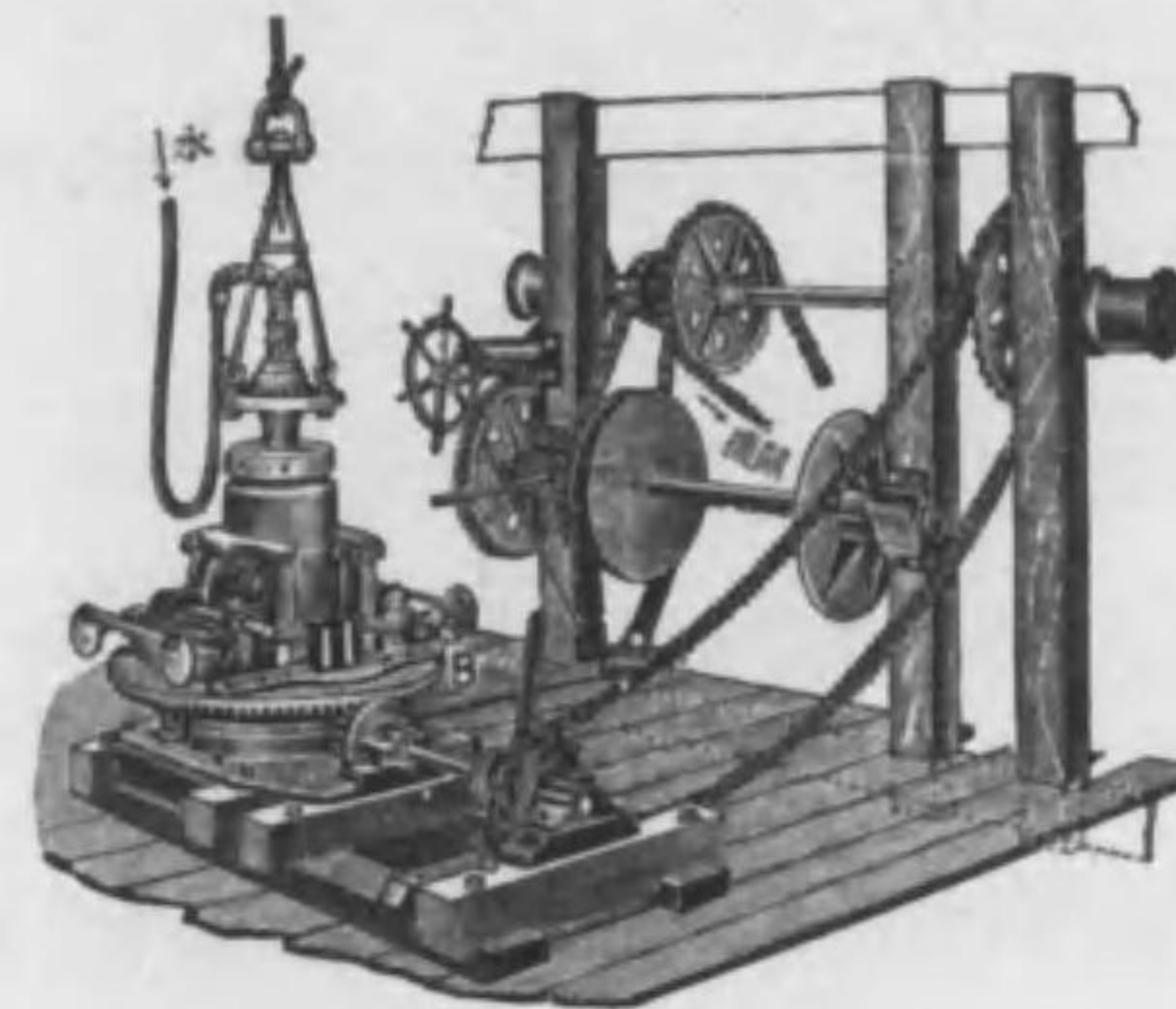


貫きて掘鑿鐵管を把持し、其の下端には錐を固定す。槽下の一方に設備せらるゝ中繼軸は鎖にて廻轉盤に連結せられ中繼軸の回轉に依り廻轉盤は廻旋す。而して中繼軸は汽關又は電動機に依り運轉す。掘鑿鐵管は極めて堅牢なるものにして、内徑 4~6in なり。槽の頂上に於ける滑車に吊られたる儘に廻轉盤の中央に確實に把持せられ其の廻旋と同時に少しづゝ下降せらるゝ如くす。掘進と同時に強力

なるポンプに依り掘鑿鐵管の上端より泥水を送り、泥水は錐の小孔より井底に噴出し、更に鐵管の外側を上りて坑外に出づ。此の泥水は重き岩屑等を沈澱したる後再び鐵管に送入せらる。斯くして泥水は循環使用せらる。以上に使用する泥水ポンプは最高壓 1000 lb を普通とせしが、近年は 1500 lb 常

用壓の大型を見るに到れり。

第 4 圖



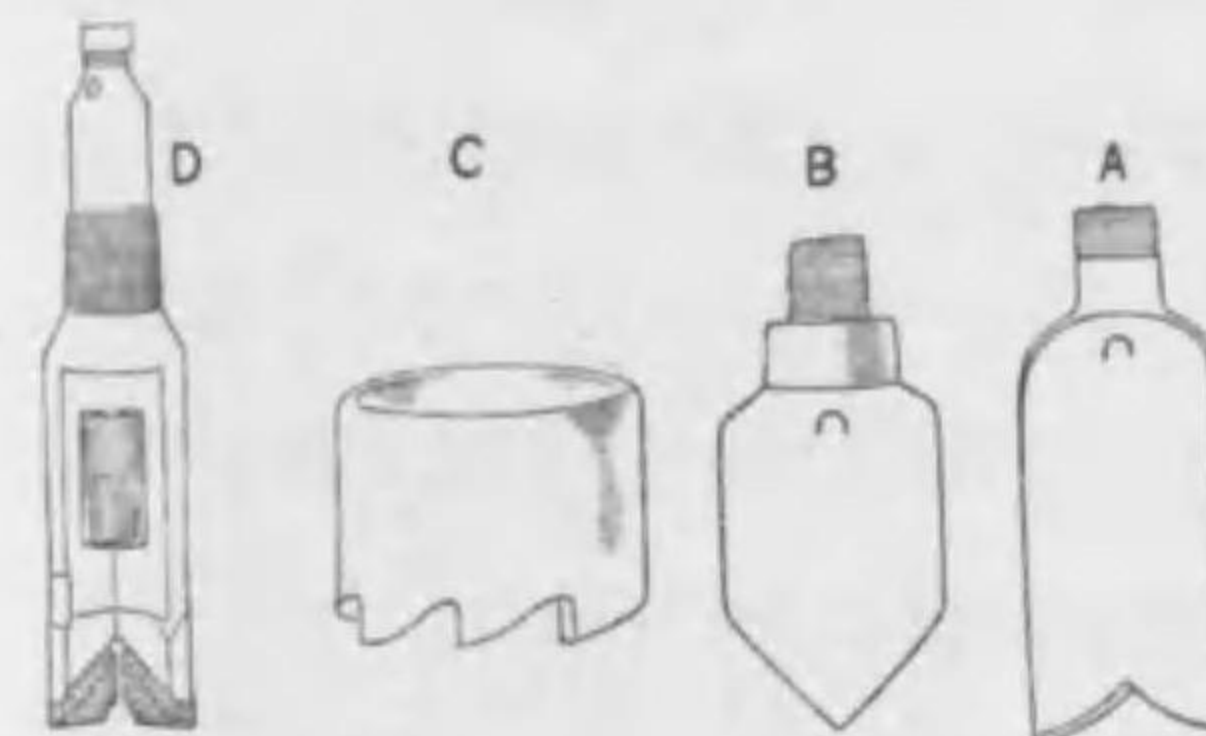
第 5 圖



第 3 圖はロータリー式鑿井装置の略圖にして、第 4 圖は槽下の廻轉盤 (B) を示し、第 5 圖は掘鑿鐵管の下部を示す。

掘鑿鐵管の下端に連絡せる錐は、舊時は専ら刃先を單に焼入せる魚尾型 錐(ビット)

第 6 圖



(第 6 圖 A) 等を使用せしが、近年は諸種の硬質合金の小片を刃先に植込みたる種々なる形状のものあり。地質の硬軟に應じ適當の型式のものを使用す。第 6 圖 C, D は硬質地層の掘進に使用せらるゝ錐の例なり。

ロータリー式は一般に地質軟弱にして崩壊し易き油田に好適す。掘進速度大にして、1 日 30m 以上に及ぶ。現今最も多く行はる。

6. 水壓循環式鑿井法 此の方式は綱掘式とロータリー式の泥水循環とを組合せたものにして、即ち綱掘式にて掘進し、鐵管を下し鐵管の頭部にサーキュレーティングヘッド Circulating Head を取付け、綱索を通じ且泥水を壓入するに在り。泥水はロータリー式の場合と同じく坑底に達し管の外側に沿ひ上昇し岩層泥砂を坑口に搬出す。之れに依てペーラー等に依て井底を浚濁するの煩を除き、且井壁の崩壊を防ぐ。

第三節 採油

油層に到達したる時は速かに採油を行ふ。採油の方法は出油の状況、油量、其他に依て異なる。

1. 自噴採油 油層中に高壓のガスを包藏する場合には、原油はガスの壓力の爲めに地上に噴き揚げられ、槽上高く噴出し、或は坑口より溢れて奔流する場合あり。

自噴井 斯の如き油井を自噴井 Flowing Well と稱し、噴油の量特
ガッシャー により多きをガッシャー Gusher と稱す。現今迄のガッシャーの最大記録はメキシコ國ポトレロ・ド・ラノ第4號井にして、1日の噴油量實に 25,000t に及べるといふ。本邦に於ける最大の自噴井は大正3年5月日本石油會社秋田縣黒川第5號井の深度 408 m にて日産 1 萬餘石を噴出せるものなり。

斯の如き自噴井に於ては概ね 2.5 in の鐵管を適當の深さ迄挿入しそれを密閉槽に連結し、以てガスと原油とをそれに導き、原油は槽底より、ガスは頂部より取り出し他に導く。

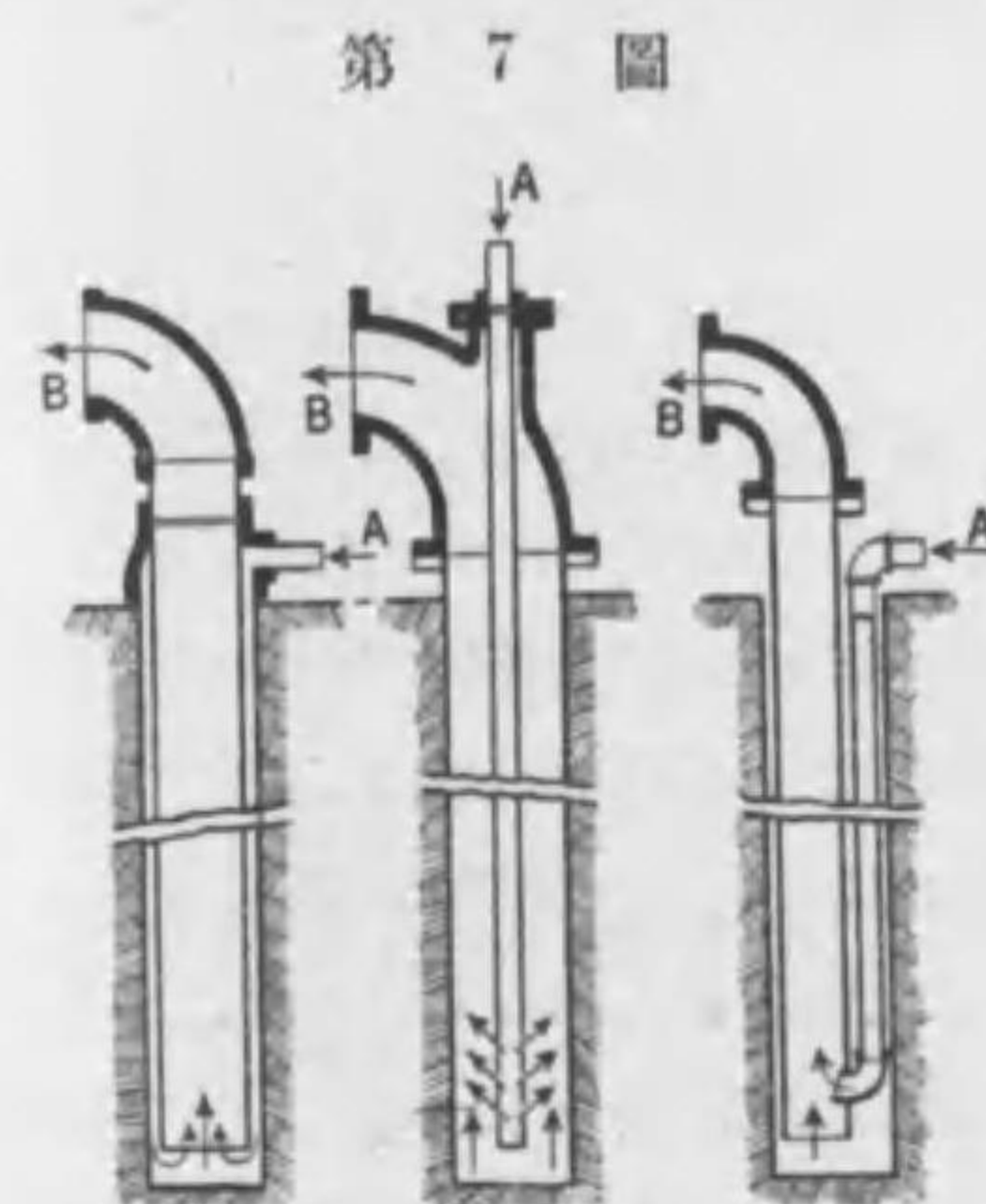
自噴井は長く噴油を繼續するものにあらず。ガスの壓力次

第に弱り終に地上に噴油せざるに到る。茲に於て次記の如く適當の方法にて汲油す。

2. 汲油法 自噴井の最早や噴油せざるに到れるもの、又は最初より噴油せざる油井に於ては、ペーラー又はポンプに依りて汲油す。又は空氣を壓入して採油を行ふ。

ペーラー(第9頁)を使用する汲油法は、油層が軟弱にして從て原油中に泥砂を多量に含める場合に行はる。此の外にポンプを使用する方法は、坑内に鐵管を下し其の下方にパーレルを取り付け、其の下部に弁を設け、又此のパーレルの内部には鐵桿を上下せしめ、之れに附したる上方弁の作用に依りポンプの作用を爲し採油す。

3. ガス・リフト採油法 以上の外に壓縮せる空氣又はガスを井底に送り地下の噴出ガスを補助し原油を地上に噴油せし



むる方法あり。空氣リフト採油法 Air Lift System 又はガス・リフト採油法 Gas Lift System と稱す。之れを行ふには油井の鐵管内に更に小徑の鐵管を降し、此の中にガス又は空氣を壓入す。又は採油量小なる時は内部鐵管の

外側より壓入す。第7圖は是れを示す。

圖中 A より空氣又はガスを壓入し、原油は B より出づ。

此の採油法は主として出油量多き比較的淺き油井の場合に應用せられ、採油能力は極めて大なり。殊に油中に、泥砂又は多量の水を含める場合にも行ひ得るの利あり。然れども水の存在するが爲めに之れに空氣吹込まれ、原油が乳化する缺點あり。

第四節 原油の貯藏

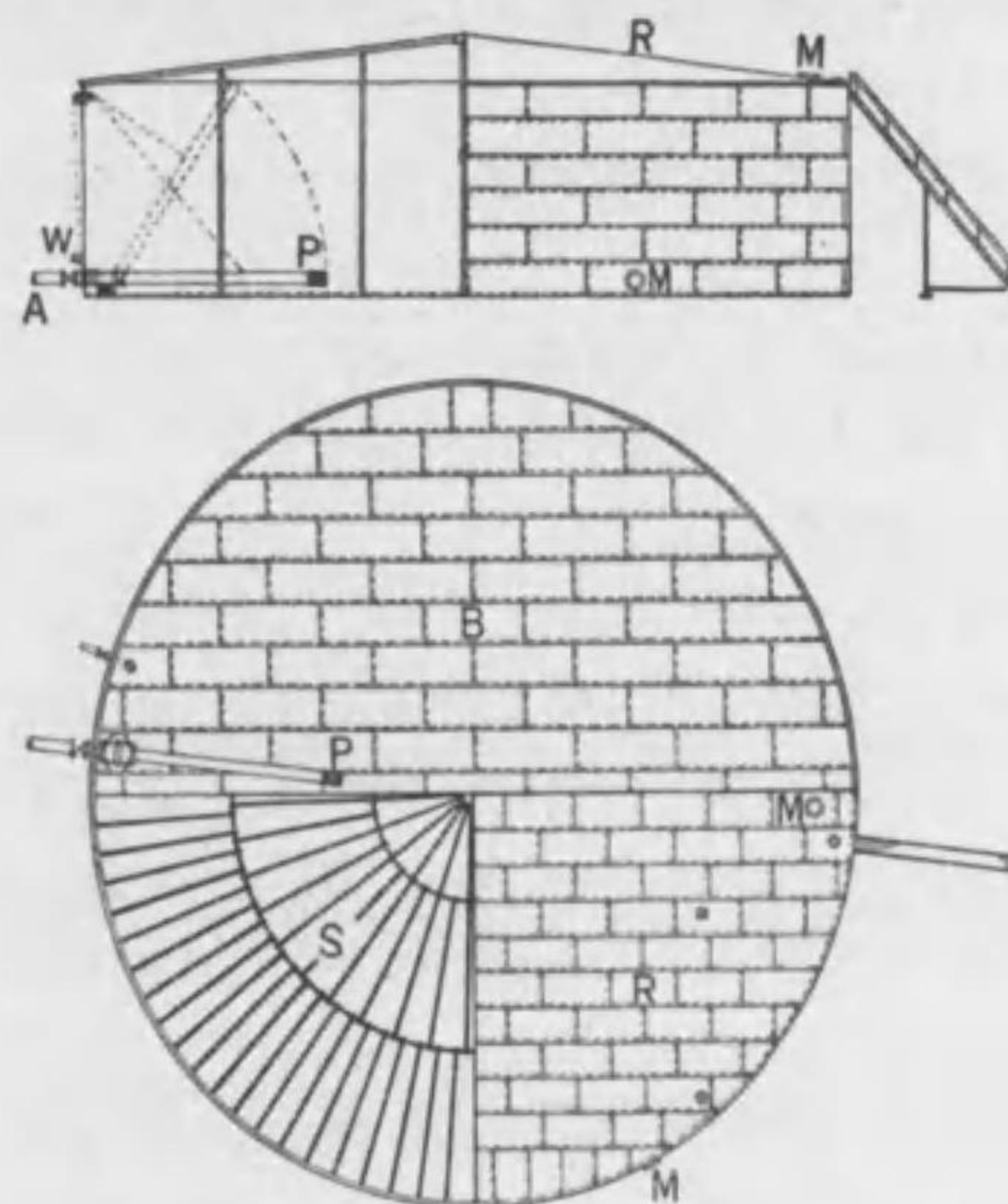
1. 總説 油田地に於ては原油を製油所に輸送する迄に或期間貯藏するを餘義なくせらる。又製油所に於ても然り。製油所に於ける多量の製品及び半製品の貯藏も亦同様なり。斯
タンク の如き貯藏容器をタンク(貯油槽) Oil Tank と稱す。猶此の外に濃稠なる原油の巨大量を貯藏するに屢々レザーボア Oi
レザーボア Reservoir を使用す。

2. 鋼製タンク 鋼製タンクは最も普通にして、鋼板を鉄絞して造れる低き圓筒形をなせる密閉容器なり。第8圖は之れを示す。上圖は正面圖にして、左半は内部、右半は外觀を示し、下圖は平面圖を示す。而して下圖に於て(B)は底部、(R)は屋根、(S)は屋根支架なり。底部の隅に近く水抜き管を備え、原油に含まるゝ水分が貯藏中に分離するに當り、弁を開きて水を抜き取るに供す。又原油の注入及び流出の爲めに夫々注入管及び流出管(A)を備ふ。流出管には浮き鐵管(P) Swing Pipe を接續しウインチ(W)に依て之れを上下し得可らしむ。流出管の弁が故障ある場合にもウインチを捲き、浮き鐵管の先端を油面外に出し置く時は、油の漏洩を防止す。猶ほ此の外に下部側

壁及び屋根に仕事口(M)を設く。

鋼製タンクの容量は小なるは 2kl 等より大なるは 9,000 kl に及び近年米國にては 13,000 kl 以上に達するものあり。

第 8 圖



以上の如き鋼製タンクは石油製品並に半製品の貯藏用にも供せらるゝものにして、唯原油タンクに比し容量小なり。

ガソリン又は其他蒸氣壓の大なる石油類の貯藏タンクは、日光の直射に依り内部の壓力増加し、以て石油蒸氣の漏洩を來し、損失を起し、或は火災の原因となることあり。之れを防止する爲めにタンクに上屋を設けて日光の直射を防ぎ、又はタンクの屋根に撒水装置を設け水を注加して冷却し、或は白色ペイント又はアルミニウム・ペイント等を塗布す。

3. コンクリート・タンク 鐵筋コンクリート・タンクは地上又は地下に建設し得れども一般に地下に設くるを便とす。コンクリート・タンクは鐵製タンクと異り腐蝕することなく、任意の形狀に造り得可く又構造堅牢な

り。又熱の不良導體なるのみならず氣密に製作し得るを以て油の蒸發損失少し。又電氣の不良導體なるに依り感電の恐少し。又鋼製タンクに比し長期の使用に耐ゆ。

然れども其の不利の點は移轉すること能はざるに在り。

コンクリート・タンクの大きさは築造の上より一般に 1,200 kl 以下の容量のものを便とすれども、近時米國に於ては更に大なるものあり。

4. コンクリート・レザーボア コンクリートを裏塗せるレザーボア Reservoir は前記の一般のタンクに比し一層大なる容量のものにして、地面を圓形又は楕圓形に掘り、池を造り其の内面にコンクリート又は鐵筋コンクリートを裏張す。一般の容量は 9,000~10,000 kl にして、近年米國にては更に大なるもの建設せらる。

コンクリート・レザーボアの築造上に重要なことは膨張及び收縮に依りコンクリート層に龜裂を生ぜしむることなく、依て以て油の漏洩を完全に防止す可きに在り。現今米國に於てはレザーボアの基礎工事を完全に行ひ、次に鐵網を張り適當の装置に依り之れにコンクリートを流し完成す。

屋根は鐵筋コンクリート、又は木組の上にタールと砂利とを以て被覆せるものを以て造る。

コンクリート・レザーボアは主として米國加州沿岸に於て重油の貯藏に使用せらる。

5. 浮き屋根タンク 密閉式タンクに於ても氣温上昇する時は油面上の石油蒸氣は膨張し、何れかの間隙を通して逃散するを免れず。又氣温降下する時は、石油蒸氣は一部凝縮し減壓を生じ空氣は多少侵入す。斯くして外氣の温度の變化に依り石油蒸氣は常に減失するを免れざるものにして、此の事は蒸氣壓大なる成分に富みたる原油、中製品及び製品の場合に殊に著しとす。斯の如き蒸發減は油の減失の最も主要なる原因にして、之れを防止するには諸法あり。例へば前項記載の如くタンクの屋根に撒水装置を設け撒水してタンクを冷却するが如き、又は白色のペイント又はアルミニウム・ペイントを塗布する方法の如き又は絶縁劑を塗布するが如き其例なり。

近年更に浮き屋根タンク Tank with Floating Roof と稱し、タンクに蒸氣

を存在せざらしむる爲めに、油面の上下に従ひ夫れに接して屋根も亦上下する如くしたるものあり。之れに依て温度の差に依り又は油の出入に際し、發散蒸氣の減失を著しく防止することを得。

第五節 原油の輸送

1. 總説 原油は油田より製油所に輸送するを要す。而して其の輸送量は極めて多量にして、而も極めて遠距離の場合あり。又海を隔てて輸送するを要することあるを以て特殊の考慮を要す。

原油の輸送には鐵管線、油槽車及び油槽船に依るを普通とす。而して製品の運搬は以上より數量少きを以て以上の外に油槽自動車、ブリキ罐又はドラム罐に入れて輸送すること普通なり。

2. 鐵管線 原油を恰も上水を鐵管にて輸送すると同様に油田の油槽と製油所の油槽とを連絡せる 6~10 in 直徑の鐵管中を流して輸送を行ふ方法は、現今原油輸送の最も主要なるものにして、是れを鐵管線輸送 Pipe Line Transportation と稱す。

鐵管線輸送の最も發達せるは米國にして、主要なる油田は悉く鐵管線を以て連絡せらる。

輸送距離短き時は、油田に於けるポンプに依り原油を製油所に壓送するを得れども、長距離なる時は、其の距離に従ひ途中數個所に中繼のポンプ場を設け、各ポンプ場にはポンプ

及びタンクを置く。

鐵管中に油を流す場合に普通の水力學の理論を直ちに適用すること能はず。原油の輸送に於て2種の摩擦抵抗を受く。第一は鐵管の内壁と、之れに接する油との間の摩擦抵抗にして、第2は油が流るゝ場合の油自身の内部の抵抗にして、即ち油の粘度は之れを示す。是等の摩擦抵抗の大きさは鐵管の長さ、鐵管の内壁の状態、油の流速、及び粘度に依て定り、粘度は溫度に依て著しく變化す。而して油を高所に輸送せんとする場合には、以上の外に更に其の高さ及び油の比重を考へざる可らず。而して是等の各種の抵抗に打ち勝つ場合に油は流動するものなるを以て、適當の壓力を加へざる可らず。斯の如き作用をなす原動力は、ポンプに依て行はるゝなり。之れに依てポンプの壓力が全く消費せらるゝ迄油は流動す。而して單位長の鐵管に對する壓力損失は、鐵管線の計算に必要なことにして、之れを知る時は、與へられたるポンプの壓力に依て油が輸送せらる可き距離、又は或る一定の距離に油を輸送するに要するポンプの壓力を求むることを得。

3. 油槽車 油槽車 Railway Tank Car は、油槽即ちタンクを車臺に取附けたるものにして、之れを汽罐車に連結し鐵道に依り運轉し、原油又は製油の輸送を行ふものなり。其の大きさには種々あり。本邦に於て使用せらるゝものは7t、10t及び20t車にして、原油積載量は1tに對し6石と見積れば可なり。米國に於ては50tに達するものあり。ガソリン輸送用の油槽車は、保温塗料を油槽の表面に塗布するを可とす。

油槽車は空車を送還するを要するを以て多量の油を輸送するに適せず。

本邦の油槽車

4. 油槽船 油槽船 Tank Steamer とは原油を直接に船に積入れ輸送し得べくなしたる特殊構造のものなり。専ら海を渡りて原油を遠く輸送するに使用せらるゝものにして、其の大なるものに於ては20,000tに達するものあり。此種の油槽船に於ては無線電信、電燈、冷蔵庫、其他の文明的施設を完備せり。

5. 製品の輸送 石油製品は、屢々鐵管線、油槽車又は油槽船に依て輸送せらるれども、少量宛運搬するに油槽自動車を用ゆること多し。油槽自動車は現今ガソリン等の近距離輸送に見るが如く、油槽を自動車に取附けたるものなり。又製品を鍍力板製の石油罐 Can に入れ、2罐を木製の外函に入れ1函として之れを鐵道貨車、船舶、自動車、其他に依り運搬すること多し。或は石油罐の代りに鋼板製ドラム罐を使用する時は、ガソリン等の輸送には一層安全なり。

第三章 石油の成分

1. 總説 原油の元素的組成は炭素及び水素を主成分とし、炭素 83~87%、水素 12~15% に位す。此の外に酸素は 0~3%、硫黄 0~4% 及び窒素は 0~2% なり。而して此の外に微量 (0.5% 以下) の無機物を含む。即ち原油の主成分は炭化水素 Hydrocarbons にして、此の外に微量の酸素化合物、硫黄化合物、窒素化合物及び無機物を含有す。而して石油に

含まれる炭化水素は其の數多く、其の主要なるものはパラフィン族炭化水素、ナフテン族炭化水素、芳香族炭化水素にして、猶此の外に各種の不飽和炭化水素あり。

2. 原油の分類 石油工業に於ては、原油を分類して通常パラフィン基 Paraffin Base, アスファルト基 Asphalt Base 及

パラフィン
基原油

び混合基 Mixed Base の3種とす。パラフィン基原油とはアスファルト質極めて微量にして、パラフィン族炭化水素 (C_nH_{2n+2}) に屬する固體パラフィン(石蠟)を相當量に含有するものなり。

本邦の西山、東山の原油の如き、又米國ペンシルヴェニア、

West Virginia, North Louisiana, Oklahoma, Kansas 等各油田の原油の如き是れに屬す。是等の原油は

アスファルト
基原油

固體パラフィン及び優良なる潤滑油を製造し得可く、又一般にガソリンの含量多し。アスファルト基原油とは蒸溜殘油としてアスファルトを残すものにして、此の殘油中には多量のナフテン族炭化水素 (C_nH_{2n}) 等を含む。本邦秋田の黒川及び豊

混合基原油

川の原油、或は米國のカリフォルニア、二三のテキサスの原油、及び比重大なるメキシコ原油の如き其例なり。而して混合基原油とは以上兩基の混在せるものにして、本邦秋田の桂根、内道川、羽川、勝手等の原油或は米國のイリノイ州、二三のオクラホマ及びキャンサスの原油又は比重小なるメキシコ原油の如き其例なり。

然れども以上の分類法は決して正確なるものにあらず。

ヘーファー及びエングレー兩氏は原油の分類を次の如くす可きを提唱したり。

ヘーファー
及びエング
ラーの分類
法

(1) パラフィン基原油 66% 以上のパラフィン族炭化水素を含める原油にして、例へばペンシルヴェニア、オハイオ、一部のガリシヤ、北海道等の原油の如き之れに屬す。

(2) ナフテン基原油 66% 以上のナフテン族炭化水素を含める原油にして、例へば露西亞バクー、南カリフォルニア、チャバ、スマトラ、日本の多くの原油の如き之れに屬す。

(3) ナフテン、パラフィン基原油 略同量に近きパラフィン族、及びナフテン族炭化水素を含める原油にして、ルーマニア、一部のガリシアの原油の如き是れに屬す。

(4) 異常原油 パラフィン族、ナフテン族炭化水素以外に特殊の成分を相當多量に含める原油にして、例へば臺灣苗栗原油、ホルネオ原油の如き多量の芳香族炭化水素を含める原油の如き是なり。

但し以上の分類法も亦概略の意義を有するに過ぎず。要するに原油の分類には未だ合理的のものなし。

3. 原油中の炭化水素 原油の主成分は炭化水素にして、今原油に存在す可き主要なる炭化水素を記せば次の如し。

(1) パラフィン族(メタン族炭化水素) C_nH_{2n+2} 石油炭化水素の最も主要なるものにして飽和炭化水素なり。主要なるものは次の如し。

パラフィン
族炭化水素

名	稱	分子式	沸點°C	比重		
メ	タ	ン Methane	CH ₄	-164	0.415(-164°C)	
エ	タ	ン Ethane	C ₂ H ₆	-84	0.446 (0°C)	
プ	ロ	バ	ン Propane	C ₃ H ₈	-37	0.536 (")
正	ブ	タ	ン Norm. Butane	C ₄ H ₁₀	1	0.600 (")

イソブタン	Iso-butane	C_4H_{10}	-17	—
正ペンタン	N-Pentane	C_5H_{12}	36.3	0.626(17°C)
イソペンタン	Isopentane	C_5H_{12}	30.4	0.638(14°C)
テトラメチルメタン	Tetramethylmethane	C_5H_{12}	9	—
正ヘキササン	N-hexane	C_6H_{14}	69	0.663(17°C)
チイソプロピル	Di-Isopropyl	C_6H_{14}	58	0.668(17°C)
ジメチルプロピルメタン	Di-methylpropylmethane	C_6H_{14}	62	0.676(0°C)
メチルジエチルメタン	Methyl-diethylmethane	C_6H_{14}	64	0.676(20°C)
トリメチルエチルメタン	Trimethyl-ethylmethane	C_6H_{14}	49	0.649(20°C)
ヘプタン	Heptane	C_7H_{16}	98(760mm)	0.700(0°C)
オクタタン	Octane	C_8H_{18}	125 (")	0.719(0°C)
ノナン	Nonane	C_9H_{20}	149 (")	0.733(0°C)
デカン	Decane	$C_{10}H_{22}$	173 (")	0.746(0°C)
ウンデカン	Endecane	$C_{11}H_{24}$	194 (")	0.774
ドデカン	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	214 (")	0.773
トリデカン	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	234 (")	0.775
テトラデカン	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	252 (")	0.776
ペンタデカン	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	270 (")	0.776
ヘキサデカン	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	287 (")	0.775
ヘプタデカン	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	303 (")	0.777
オクタデカン	Octadecane	$C_{18}H_{38}$	317 (")	0.777
ノナデカン	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	330 (")	0.777
アイコサン	Eicosane	$C_{20}H_{42}$	205(15mm)	0.778
ヘナイコサン	Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	215 (")	0.778
ドコサン	Docosane	$C_{22}H_{46}$	224 (")	0.778
トリコサン	Tricosane	$C_{23}H_{48}$	234 (")	0.778
テトラコサン	Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	243 (")	0.778

融
點
に
て

ヘプタコーサン	Heptacosane	$C_{27}H_{56}$	270 (")	0.779(融點)
オクタコーサン	Octacosane	$C_{28}H_{58}$	—	—
ノナコーサン	Nonacosane	$C_{29}H_{60}$	—	—
セリル	Ceryl	$C_{30}H_{62}$	370 (")	—

(2) オレフィン族炭化水素 C_nH_{2n}

不飽和炭化水素にして天然原油に存在する量は少し。

オレフィン
族炭化水素

名	稱	分子式	沸 點(°C)	比 重
エチレン	Ethylene	C_2H_4	-102.7(757mm)	—
プロピレン	Propylene	C_3H_6	-48.2 (749mm)	—
ブチレン	Butylene	C_4H_8	-5	—
アミレン	Amylene	C_5H_{10}	39-40	—
ヘキシレン	Hexylene	C_6H_{12}	68-70	0.683(15°)
ヘプチレン	Heptylene	C_7H_{14}	95	0.703(19.5°)
オクチレン	Octylene	C_8H_{16}	122-123	0.722(17°)
ノニレン	Nonylene	C_9H_{18}	153	—
デシレン	Decylene	$C_{10}H_{20}$	172	0.7512(15°)
ウンデシレン	Undecylene	$C_{11}H_{22}$	195	—
ドデシレン	Dodecylene	$C_{12}H_{24}$	96(15mm)	0.795(融點にて)
ヘキサデシレン	Hexadecylene	$C_{16}H_{32}$	155(15mm)	0.792(")
オクタデシレン	Octadecylene	$C_{17}H_{34}$	177(15mm)	—
セロテン	Cerotene	$C_{27}H_{54}$	—	—
メレン	Melene	$C_{30}H_{60}$	—	—

(3) ナフテン族炭化水素 C_nH_{2n}

飽和環状炭化水素なり。

ナフテン族
炭化水素

名 稱	分 子 式	沸 點(°C)
シクロペンタン Cyclopentane	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	50.25—50.75
メチルシクロペンタン Methylcyclopentane	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	72
シクロヘキサン Cyclohexane	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	80.8
ジメチルシクロペンタン Dimethyl 1,3, Cyclopentane	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	91—91.5
メチルシクロヘキサン Methylcyclohexane	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	100.2 (751mm)
シクロヘプタン Cycloheptane	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	117—117.5 (763mm)
オクタナフテン Octonaphthene	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	120(744mm)
イソオクタン Dimethyl 1,2, Cyclohexane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$	C_8H_{16} 126
エチルシクロヘキサン Ethylcyclohexane	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	C_8H_{16} 130
ノナナフテン Nononaphthene	C_9H_{18}	137—138
イソデカナフテン Isodecanaphthene	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	150—152
α-デカナフテン α-decanaphthene	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	162—164
β-デカナフテン β-decanaphthene	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	168—170
ウンデカナフテン Undecanaphthene	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	179—181
ドデカナフテン Dodecanaphthene	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	196—197
テトラナフテン Tetranaphthene	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	240—241
ペンタナフテン Pentanaphthene	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$	246—248

此の外更らに高級のものにして構造不明のもの多し。

$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 族
炭化水素

(4) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 族炭化水素

(イ) アセチレン族炭化水素 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

名 稱	分 子 式	沸 點(°C)
アセチレン Acetylene	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	ガス體
アリレン Allylene	$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$	"
クロトニレン Crotonylene	$\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$	27
エチルアセチレン Ethylacetylene	$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	18

(ロ) 環状炭化水素 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

(ハ) 飽和炭化水素 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

(5) $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ 族炭化水素

$\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ 族
炭化水素

此の分子式を有する炭化水素には構造に依て諸種あり。原油の成分として存在す可き主要なるものはテルペン族なり。一般に原油に含まるゝ量少なく又精製の際概ね除去せらる。此の外 $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ を有する飽和炭化水素あり。

(6) 芳香族炭化水素 $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$

芳香族炭化
水素

一般に原油に含まるゝ量は少し。但し臺灣苗粟産原油には其量比較的多し。

小林、片山諸氏に依て初めて研究せらる (小林久平氏工業化学雑誌第13編, 第154號, 及び片山徹吉氏, 同誌第16編, 第190號)。

名 稱	分子式	沸 點(°C)	比 重
ベンゼン Benzene	C_6H_6	80.4	0.8785 ($\frac{20}{4}^\circ\text{C}$)
トルエン Toluene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	110.3	0.8690 (16°C)
メタ、キシロール m-xylene	C_8H_{10}	138.9	0.8810 (0°C)
バラキシロール p-xylene	C_8H_{10}	138.0	0.8800 (0°C)
メシチレン Mesitylene	C_9H_{12}	164.5	0.8650 (0°C)
シュードキュモール Pseudocumol	C_9H_{12}	169.8	0.8950 (0°C)
エチルトルオール Ethyl-toluene	C_9H_{12}	162.0	0.8640 ($\frac{20}{4}^\circ\text{C}$)
バラ、チモール p-Cymol	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	175.0	0.8560 (20°C)
メタ、イソチモール m-Isocymol	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	175—176	0.8620 (20°C)

ジエチルベンゾール	Diethylbenzene	$C_{10}H_{14}$	178—182	0.8645 ($-\frac{19.2}{4}^{\circ}C$)
デュロール	Durol	$C_{10}H_{14}$	193—195	0.8380 ($-\frac{19.3}{4}^{\circ}C$)
イソデュロール	Isodurol	$C_{10}H_{14}$	195—197	—
ジエチルトルオール	Diethyltoluene	$C_{11}H_{16}$	198—200	—
イソアミルベンゾール	Isoamylbenzene	$C_{11}H_{16}$	194	0.8350 (18°C)

炭素に富み
たる炭化水
素

(7) 炭素に富みたる炭化水素

以上の外に炭素に富みたる炭化水素あり。 C_nH_{2n-4} ; C_nH_{2n-6} ; C_nH_{2n-8} ; C_nH_{2n-10} 等に相当するものにして其の構造明かならず。不飽和物と飽和物との2種ある可く、後者は多環式炭化水素なる可し(次頁参照)。

4. 石油の高沸点溜分の炭化水素成分 石油の高沸点溜分の成分に關しては、成分の分離困難なるが爲めに、現今極めて不明なり。高沸点溜分中のパラフィン族炭化水素の含量は比較的少量なるを以て之れを主成分と認むること能はず。固形パラフィンを除去せる大部分の高沸点溜分は、 C_nH_{2n} 乃至 C_nH_{2n-8} の如き一般式に相當する炭化水素を含有することは元素分析に依て知らる。此等の炭化水素はパラフィン族炭化水素に比する時は、炭素に對し水素の著しく不足せるものなれども、沃素價測定に依り主として飽和炭化水素なることを知る。是れに依て石油の高沸点溜分の炭化水素成分は、比較的少量のパラフィン族炭化水素の外に環状炭化水素を主成分とするものなるを推定し得可し。マーベリー氏は原油を分析し、沸点高き溜分程炭素に對する水素の減することを認め、又固形パラフィン(石蠟)を充分に除去せる残油は、ペンシルヴェ

ニア油に於ては C_nH_{2n} より C_nH_{2n-4} に到る成分を有し、加州油に於ては C_nH_{2n-8} に到る成分を有することを認め、而かも沃素價の測定に依り不飽和價標の存在せざるを認めたり。

斯の如く石油の高沸点溜分の炭化水素成分は、飽和せる一環式炭化水素(例へばナフテン族炭化水素)、乃至多環式炭化水素より成り、環の數及び側鎖の長さの増加に依り、沸点及び比重等を増大し、閉鎖式なるパラフィン族炭化水素は一般に比較的少量なりとす。

5. 原油中の酸素化合物 原油の酸素含有量は一般に2~3%を超ゆることなし。此の酸素は種々なる化合物となりて原油中に存在す。其の主要なるものはナフテン酸、脂肪酸、フェノール類、アスフルト質、樹脂質等なりとす。

(1) ナフテン酸 ナフテン酸 Naphthenic Acid は石油に存在する $C_nH_{2n-1}COOH$ なる一般式を有する一群の飽和有機酸にして、外觀は高級液體脂肪酸に類似すれども、夫れとは全く構造を異にする環状化合物なり。

ナフテン酸は最初 Eichler 氏に依て露西亞 Baku 原油に発見せられ、其後 Roumania 原油、Galicia 原油、原油等にも発見せられ、本邦石油中よりは最初吉村悌治氏に依て秋田黒川原油より発見せられ、更に田中芳雄、永井彰一郎、桑田勉及び共同研究者に依り本邦各地油田を異にせる原油、或は其の溜分に含まるゝナフテン酸に就て詳細なる研究を受け、

本邦石油の
ナフテン酸

更に田中・永井氏等は米國加州原油、ボルネオ原油に就ても初めてナフテン酸を發見し且其性状を明かにしたり (田中芳雄、永井彰一郎、桑田勉、共同研究者; 工業化學雜誌、大正 11 年第 1031 頁、大正 12 年第 309 頁、第 1115 頁、第 1190 頁; 大正 13 年第 374 頁、第 446 頁、第 588 頁、第 810 頁; 大正 14 年第 187 頁、第 285 頁、第 947 頁; 大正 15 年第 1 頁、第 58 頁、第 115 頁; 昭和 2 年、第 48 頁、第 236 頁; 昭和 3 年、第 837 頁、第 842 頁、第 1032 頁; 昭和 4 年、第 1 頁)。

田中及び永井兩氏の研究を摘録すれば次の如し。

根原の明かなる燈油分又は輕油分の曹達洗滌に依て得らるる廢曹達液を硫酸にて酸性とし、茲に分離する酸性物質は、所謂石油酸にして、ナフテン酸の外に複雑なる多數の化合物を夾雜す。之れより純粹なる混合ナフテン酸を分別する時は、何れも無色乃至淡黄色透明の濃稠油體として得らる。無臭又は輕微なる特臭を有し沃素價を有せず。主成分は何れのナフテン酸にても概ね 160~220°C (8.9~9.0mm 壓) に溜出し、主成分の中和價も略相近似すれども、比重及び屈折率は原油の種類に依り異り、秋田黒川系、及び越後新津系のナフテン酸は比重 d_{4}^{15} 0.99 以上、屈折率 n_D^{15} 1.48 以上を有するに反し、越後西山、頸城、或は北海道系のは比重 0.97 又は夫れ以下にして、屈折率は 1.47 臺なり。而して是等ナフテン酸のメチルエステルも亦同様の差異あり。此の事はナフテン酸に異性體の存在することを示すものなり。

今本邦産石油よりの混合ナフテン酸及び其のメチルエステルの性状を表示すれば次の如し。

本邦産石油よりの混合ナフテン酸及び其のメチルエステルの性状

根原	ナフテン酸				メチルエステル		
	比重 d_{4}^{15}	屈折率 n_D^{15}	中和價	主成分の沸點 (8.9-9.0mm)	比重 d_{4}^{15}	屈折率 n_D^{15}	主成分の沸點 (8.9-9.0mm)
秋田黒川系(輕油)	0.9918	1.4824	254	170-210	0.9613	1.4715	130-180
越後新津系(輕油)	0.9902	1.4887	226	190-230	0.9631	1.4792	150-200
秋田桂根系(燈油)	0.9766	1.4790	230	170-220	0.9470	1.4676	130-180
越後西山系(輕油)	0.9741	1.4762	248	170-210	0.9446	1.4651	130-180
越後西山系(燈油)	0.9712	1.4728	263	160-210	0.9423	1.4611	120-170
越後頸城系(燈油)	0.9587	1.4707	244	150-210	0.9368	1.4662	120-180
北海道石狩系(輕油)	0.9272 (20°C)	1.4635 (20°C)	231	180-230	0.9062 (20°C)	1.4540 (20°C)	130-200

田中、永井兩氏は比重の異なる 2 種の混合ナフテン酸として、一は秋田黒川系混合ナフテン酸を採り、一は越後西山系混合ナフテン酸を採り、此の兩者に就て其の主成分としてツリデカナフテン酸 $C_{13}H_{24}O_2$ 、テトラデカナフテン酸 $C_{14}H_{26}O_2$ 、ペンタデカナフテン酸 $C_{15}H_{28}O_2$ を分離し、猶西山系ナフテン酸よりは以上の外に更にドデカナフテン酸 $C_{12}H_{22}O_2$ を得たり。而して其の性状を比較し兩者の主成分が互に異性體をなす可きを認めたり。

分離したる本邦ナフテン酸成分の性状を示せば次の如し。

ナフテン酸	分子式	沸點(8.9-9.0mm)		比重 d_{4}^{15}		屈折率 n_D^{15}	
		黒川	西山	黒川	西山	黒川	西山
ドデカナフテン酸 Dodecanaphthenic Acid	$C_{12}H_{22}O_2$	—	168-170	—	0.9712	—	1.4697
ツリデカナフテン酸 Tridecanaphthenic Acid	$C_{13}H_{24}O_2$	167-169	177-179	0.9916	0.9736	1.4784	1.4727
テトラデカナフテン酸 Tetradecanaphthenic Acid	$C_{14}H_{26}O_2$	178-180	186-188	0.9930	0.9762	1.4807	1.4759
ペンタデカナフテン酸 Pentadecanaphthenic Acid	$C_{15}H_{28}O_2$	191-193	194-196	0.9941	0.9776	1.4848	1.4784

猶外國文獻に記載せられたるナフテン酸は比較的低位同族體にして即ち次表の如し。

ナフテン酸	分子式	沸 点	比 重
ヘプタナフテン酸 Heptanaphthenic Acid	$C_7H_{12}O_2$	215—217	0.9503(18.4°C)
オクタナフテン酸 Octanaphthenic Acid	$C_8H_{14}O_2$	237—239	0.9820(18°C)
ノナナフテン酸 Nonanaphthenic Acid	$C_9H_{16}O_2$	251—253	0.9795(20°C)
デカナフテン酸 Decanaphthenic Acid	$C_{10}H_{18}O_2$	—	—
ウンデカナフテン酸 Undecanaphthenic Acid	$C_{11}H_{20}O_2$	258—261	0.982(0°C)

著者の一人(田中)は本邦黒川系及新津系ナフテン酸は極めて高き比重を有することは外国文献にも見ざる異例にして、又其の異性体として低比重のナフテン酸存在し、本邦西山系、頸城系、桂根系、北海道系のナフテン酸の如き之に属し、従来外国文献に記されたるものも亦此種のものに属することを認む。又著者(田中)は臺灣原油よりの燈油又は輕油廢曹達液よりナフテン酸を得ること殆ど痕跡なることを認めたり。

桑田勉氏は黒川系ナフテン酸及び西山系ナフテン酸の比重の大小と化学構造との關係に就て研究したり(工業化学雑誌、昭和3年、837, 842, 1032頁)。

(2) 脂肪酸 原油中に高級脂肪酸の存在することは著者(田中)及び桑田兩氏の研究に依て初めて発見せられたり(田中芳雄及び桑田勉; 工業化学雑誌、昭和4年、第1頁)。

著者等は北海道系及び米國系石油ナフテン酸の研究に就て其の高沸点溜分より結晶性固体酸を分離し、それが高級固体脂肪酸の混合物なるを明かにし、其の主成分としてミリスチン酸 $C_{14}H_{28}O_2$ 、バルミチン酸 $C_{16}H_{32}O_2$ 、ステアリン酸 $C_{18}H_{36}O_2$ 及びアラキチン酸 $C_{20}H_{40}O_2$ を純粹に單離し、之を證明し、更に C_{14} 以下の脂肪酸、及び C_{20} 以上の脂肪酸の存在をも推定するを得たり。斯の如き高級固体脂肪酸の多數が天然石油

中に現存することは、石油が動物の油脂を根源とする一證たるものなり。

(3) フェノール類 原油の酸素化合物として微量のフェノール類の存在することはマーベリー、ザロチーキー、フロイン Mabery Zaloziecki Freund ド、岡俊平等の諸氏に依て指示せられたることあり。最初の詳細なる研究は田中芳雄、小林良之助兩氏に依る本邦秋田原油より分離せるフェノール類の研究とす(工業化学雑誌、昭和3年、第23頁)。田中、小林兩氏の発見したるフェノール類は p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、1,3,4 m-ザイレノール、チエチル・フェノール、ツリエチル・フェノール、及び 1,2,3 o-ザイレノールにして、p-クレゾール最多量を占め順次に m-クレゾール、o-クレゾール等之に亞ぐ。

(4) 樹脂質及びアスファルト質 多くの原油は樹脂質及びアスファルト質を種々なる程度に含む。是等は比較的酸素成分に富むものなり。是等の化合物の生成に關し、ナフテン族炭化水素の酸化に依りナフテン酸となり、更にポリナフテン酸に重合し亞て樹脂質となり更に進で水素に乏しきアスファルト質に縮合するものなるか、或はジオレフィンがゴム質に重合し、更に酸化してアルデヒドとなり、天然に存在するフェノール類と共に縮合して樹脂質を生ずるものなるか。要するに其の生成機構に關しては未だ知らるゝ所なし。

6. 原油中の硫黄化合物 原油中の硫黄含量は、一般に痕跡より4%に到る。比重小なる原油は其の大なるものよりも硫黄含量小なり。原油を蒸溜する時は硫黄化合物は各溜出油

に分配せられ、高沸点溜分程硫黄含量多し。

原油中に存在する硫黄化合物は (a)遊離硫黄、(b)硫化水素、(c)有機硫黄化合物にして、有機硫黄化合物は其の種類多く、現今迄に発見せられたるものは(i)チオフェン Thiophene C_4H_4S 及び其の同族體、(ii)チオフェン類 Thiophanes, $C_nH_{2n}S$ (iii)スルフォーン類 Sulphones, $C_nH_{2n}SO_2$ (iv)硫化アルキル類 Alkyl Sulphides, $(C_nH_{2n+1})_2S$, (v)メルカプタン類 Mercaptanes $C_nH_{2n+1}SH$, (vi)硫酸アルキル類 Alkyl Sulphates $(C_nH_{2n+1})SO_4$ 等なり。

マーベリー氏がカナダ原油より分離せる硫黄化合物 (チオフェン類及びスルフォーン類)の性状は次表の如し。

分子式	沸点°C(50mm)	スルフォーン類 分離の溜分	スルフォーン類
$C_7H_{14}S$	71—73	87—89	$C_7H_{14}SO_2$
$C_8H_{16}S$	79—81	97—99	$C_8H_{16}SO_2$
$C_8H_{16}S$	97—98	110—115 (50 mm)	$C_9H_{18}SO_2$
$C_9H_{18}S$	110—112	129—131	$C_{11}H_{22}SO_2$
$C_{10}H_{20}S$	114—116	142—144 (50 mm)	$C_{12}H_{24}SO_2$
$C_{11}H_{22}S$	129—131		
$C_{14}H_{28}S$	168—170		
$C_{18}H_{36}S$	198—200		

尙マーベリー氏は、オハイオ原油より硫化メチル (CH_3)₂S_{Ohio}より硫化ヘキシル (C_6H_{13})₂S に到る 10 種の硫化アルキル類の存在を認めたり。

然れども此等の硫黄化合物は何れも廢酸より分離せられたるものにして、原油中に果して此等の状態に就て存在するや疑問にして、實際に是等の原油中に於ける存在を否定する研究者多し。原油中の硫黄化合物は更に複雑なるものなる可し。

7. 原油中の窒素化合物 殆ど凡ての原油は窒素化合物を含有す。窒素として痕跡より 1% に到る。カリフォルニア原油中の窒素化合物は、マーベリー氏に依ればキノリン Quinoline C_9H_7N の誘導體にして、比重高く悪臭強し。次表は其の分子式と沸点を示す。

分子式	沸点 °C	分子式	沸点 °C
$C_{12}H_{17}N$	130—140	$C_{15}H_{19}N$	223—225
$C_{13}H_{18}N$	197—199	$C_{16}H_{20}N$	243—245
$C_{14}H_{19}N$	215—217	$C_{17}H_{21}N$	270—275

されど原油中には更に複雑なる窒素化合物を存在す可く、此等に関しては更に研究を要す。

8. 原油中の無機物 原油中の無機物は、何れも微量にして、鐵、マンガ、カルシウム、アルミニウム、銅、金、銀、珪素、磷、硫黄等の元素を酸化物又は鹽類として含み、新しき原油はラヂウムエマナチオンを含む。又原油は微量のヘリウム、ネオン、アルゴン等を含むといふ。

第四章 石油の物理的性質

1. 總説 原油は、其産地の異なるに従ひ性質も多少異なる。此のことは原油が地下に於て地層を通過して濾過せらるゝ作用或は石油の成因等に依れる結果と考へらる。又同一油田に

於ても、油井の深淺に依て原油の性質を異にする場合あり。凡て原油の斯の如き性質は、充分に之れを知るにあらずんば最も適當なる精製加工を行ふこと能はず。又製油所に於ける装置及び機械の設計に當りても、又一般石油製品の使用に關しても石油類の性質殊に其の物理的性質を充分に理解し置くの要あるものとす。

本章に於ては石油一般に關して其の物理的性状を詳説す。

2. 色 原油の色は、得らる可き製品の種類及び精製の必要程度を暗示す。黒色乃至濃褐色なるものは、一般に潤滑油類及びアスファルト等の製品を得可く、赤褐色乃至黄色なるものは、ガソリン、燈油、輕油等に富む可し。而して濃色なるものは淡色なるものに比し、其の製品は多くの精製を要す可し。越後の新津、秋田の黒川、豊川の原油の如きは前者に屬し、越後の西山、東山、頸城又は秋田の桂根、或は遠江の相良、臺灣の原油の如きは後者に屬す。

製品の色も屢々精製の程度を指示することあり。然れども色のみ依て製品優劣の判定標準となすこと能はず。

色は直徑 $1\frac{1}{4}$ in の平底圓筒硝子壺に入れ肉眼にて檢し、又はロヴ、ボンド比色計 Tintometer 及びセーボルト比色計 Lovibond Saybolt Chromometer 等使用せらる。是等の装置は標準色硝子に比較し其結果を數字にて表はす如くなしたるものなり。石油類の色は濃硫酸又は酸性白土等にて處理する時は著しく脱色せし

め得可く、水素添加に依ても脱色せしめ得。

3. 螢光 原油又は高沸點の石油溜分は、それを反射光にて見る時は一般に螢光 Fluorescence を示す。螢光がクリセン Chrysene の如き著しく縮合せる芳香族炭化水素、コロイド性物質又は光線屈折性の強き物質等の存在に基くとの説あれども未だ明かならず。斯の如き螢光は多量の發烟硫酸にて處理するか、空氣又は酸化窒素にて酸化するか、又は日光に曝露して脱色する時は消失す。又ニトロ化合物を加ふる時は螢光を失ふと雖も、之れを除く時は再び螢光を示すを以て、之れは單なる物理的現象に過ぎず。

4. 臭 原油は何れも特殊不快なる石油臭を有し産地に依り多少の差異あり。硫黄成分に富めるものは一般に惡臭強し。米國オハイオ州、南テキサス州の原油或はメキシコ原油の如きは是れなり。硫黄成分を除去する時は著しく惡臭を減す。原油の惡臭は硫黄成分の外に窒素化合物、不飽和炭化水素等にも關係す。充分に精製するも猶石油臭を有す。但し其の臭は石油の主成分たる炭化水素の臭にして不快臭にあらず。

5. 比重 原油の比重 Specific Gravity は産地に依て異り一般に 0.75~0.95 なり。今主要なる原油の比重を例示すれば次表の如し。

原油	比重	原油	比重
露西亞バクー原油	0.854—0.899	日本原油	
米國原油	0.768—0.996	東山	0.864—0.891
ガリシア原油	0.799—0.902	西山	0.800—0.859
メキシコ原油	0.975—0.992	新津	0.875—0.966
		苗栗	0.809—0.854

原油の比重は其の成分に依て異なるものにして、即ち比重小なるものはガソリン、燈油、輕油の如き沸點の比較的低き成分に富み、比重大なるは潤滑油、アスファルト等の如き高沸點成分に富む。又石油の主成分たるパラフィン族、ナフテン族及び芳香族炭化水素を比較するに同一炭素数の化合物に就て芳香族炭化水素の比重最大にして、ナフテン族之れに亞ぎ、パラフィン族の比重は最小なり。従て原油又は石油製品の比重は、以上の如き異族炭化水素の含量に依ても影響せらる。

原油を蒸溜し溜出油の比重を測定する時は、沸點の上昇と共に溜出油の比重は増加す。然れども沸點の上りて反て比重の低下することあり。是れ原油が上記の如く異族炭化水素或は同族に於ても異性體の混合物なるを以てなり。

比重は工業上には 15°C の水の重量に對する 15°C の同容の油の重量の比を以て示す (d_{15}^{15})。米國に於ては標準温度を 60°F とす (d_{60}^{60})。學術上には 4°C の水に對する 15°C の油を比較すること多し (d_{4}^{15})。又石油工業上にはボーメ比重計を用ひボーメ度 (Bé 度) にて示すことあり。米國にて制定せる Bé 度は A. P. I. 度 (American Petroleum Institute Degree) にして比重との關係は次式にて示し得可し。

$$\text{A. P. I. 度} = \frac{141.5}{d_{60}^{60}} - 131.5$$

$$d_{60}^{60} = \frac{141.5}{131.5 + \text{A.P.I. 度}}$$

6. 溶解性 石油はエーテル、ベンゼン、クロロホルム、四鹽化炭素、二硫化炭素、絶對酒精等の溶劑に良く溶解し、94%酒精、メタノール、アミルアルコール等には溶解度小なり。又水中には極めて微量に溶解す。例へば 100g の水は 22°C に於て 0.227g のガソリン ($d_{15}^{15} = 0.6646$) を溶解す。斯の如き溶解度は石油炭化水素の分子量の小なるもの程大なり。

石油は硫黄、樹脂、油脂類を溶解す。又極めて微量の水を溶解す。例へば次表の如し (グロシュッフ氏)。
E. Groschuff

温度(°C)	燈油(0.794—0.796)に於ける水の溶解度(%)	温度(°C)	パラフィン油(18°Cの比重0.88)に於ける水の溶解度(%)
18	0.005	16	0.003
23	0.007	50	0.013
30	0.008	65	0.022
53	0.026	73	0.030
61	0.035	77	0.035
94	0.097	94	0.055

7. 乳化性 石油類と水とを混合し烈しく振盪する時は乳化す。殊に粘度大なるものに於て容易なり。然れども此の場合の乳狀體 Emulsion は不安定にして、若干時間後には油水

は互に分離す。然れども若し以上の場合に石鹼を微量に混和し置く時は乳状態は極めて安定にして油は永く分離せず。斯の如く兩液體の乳状態を助くるものを乳化劑 Emulsifier と稱す。乳化劑の作用は乳化劑が水と油との界面に吸着せられ、界面張力を減少するに基く。

石油と水との場合の如き乳状態に兩種あり。水中に油粒の分散せるもの、即ち水が分散媒となり油が分散質たるものを水中油乳状態 Oil in Water Emulsion と稱し、油中に水粒の分散せるもの、即ち油が分散媒、水が分散質となれるものを油中水乳状態 Water in Oil Emulsion と稱す。而して此の兩種の乳状態は、主に存在する乳化劑の種類に依て定まるものなり。例へば水とベンゾール、又は水とガソリンにナトリウム石鹼を乳化劑として加へ乳状態を作れば、水中油乳状態となり、アルミニウム石鹼を乳化劑として使用する時は油中水乳状態となる。此の理を説明せん油と水とにナトリウム石鹼を加ふる時は、石鹼分子は一分子層となりて油と水との界面に並立し、其の細長き分子の足に相當する所の $-COONa$ は有極性溶媒たる水に入り、頭に相當する CH_3- は無極性なる油に入る。而して此の場合に石鹼分子の頭の斷面積は足の斷面積より小なるを以て足の方が互に押し合ひ頭の方は間に餘裕あるを以て、界面は頭が内側に、足が外側に向く如く屈曲す可く、即ち水中油乳状態となる。然るにアルミニウム

石鹼又は亞鉛石鹼等を乳化劑として使用する時は、是等の石鹼分子の足 $\begin{matrix} -COO \\ -COO \\ -COO \end{matrix} \rangle Al$ 又は $\begin{matrix} -COO \\ -COO \\ -COO \end{matrix} \rangle Zn$ は、頭に比し細きものと考へ得可きを以て、前と反對に頭が外側に向く如く界面は屈曲す。依て此の場合には油中水乳状態を生成す可きなり。

斯の如き石油の乳化性は石油のアルカリ洗滌、石油乳劑、旋盤油等の場合に關係ある事柄なり(第102頁)。

8. 粘度 粘度 Viscosity とは一般に液體が管を流るゝ時其の分子が受くる摩擦抵抗にして、 $1cm^2$ に於けるダイン (poises) にて表はさる。今 v なる容積の液體が p なる壓力に依り動かされ、長さ l 、半径 r なる管を時間 t に於て流るゝものとすれば次式あり。

$$v = \frac{\pi r^4 p}{8l \eta} t$$

$$\text{即ち} \quad \eta = \frac{\pi r^4 p}{8vl} t$$

以上に於て η は絶対粘度なり。

絶対粘度の測定は煩雜なるを以て、石油工業に於ては簡單なる特定の粘度計 Viscosimeter を使用し、規定の操作に依て粘度を測定す。普通に使用せらるゝものはレッドウッド氏、Redwood エングラー氏及びセイボルト氏等の粘度計なり。本邦に於て Engler Saybolt は主としてレッドウッド氏粘度計を使用し、50 cc の油が一定溫度に於て該粘度計の小孔を通して流下する秒數を粘度と

す(田中、安藤著;最近化學工業試驗法上巻第340頁参照)。

原油の粘度は其の産地に依て大差あり。粘度小なるものは一般に比重も亦小にして、従て低沸點の成分に富む。越後の新津原油、秋田縣の豊川原油、黒川原油等は粘度の大なるものなり。

原油の粘度は鐵管線輸送に重大の關係あり(第17頁)。又潤滑油の品位は主に粘度に重きを置く。

9. 膨脹係數 石油の膨脹係數 Coefficient of Expansion は 1°C の溫度上昇に對する石油の容積の膨脹する割合にして、比重壺又はヂラトメーター Dilatometer を使用して測定す(田中、安藤著;最近化學工業試驗法上巻第233頁)。

原油の膨脹係數は其産地に依て多少異なる。二、三の例を示せば次表の如し。

原 油	膨 脹 係 數
ペンシルベニア原油(比重 0.816)	0.000 840
ウェスト・ヴァージニア原油(比重 0.841)	0.000 839
ルーマニア原油(比重 0.8310)	0.000 717
カナダ原油(比重 0.8280)	0.000 784
露西亞バク原油(比重 0.890)	0.000 817
東山原油(比重 0.8971)	0.000 74
西山原油(比重 0.8953)	0.000 72
新津原油(比重 0.9420)	0.000 66

一般に膨脹係數は、比重増加するに従て減するものなれど

も例外あり。

露西亞バク原油よりの各分溜油の膨脹係數は次の如し。

比 重	膨 脹 係 數	比 重	膨 脹 係 數
0.700—0.720	0.000 820	0.860—0.865	0.000 700
0.720—0.740	0.000 810	0.865—0.870	0.000 692
0.740—0.760	0.000 800	0.870—0.875	0.000 685
0.760—0.780	0.000 790	0.875—0.880	0.000 677
0.780—0.800	0.000 780	0.880—0.885	0.000 670
0.800—0.810	0.000 770	0.885—0.890	0.000 660
0.810—0.820	0.000 760	0.890—0.895	0.000 650
0.820—0.830	0.000 750	0.895—0.900	0.000 640
0.830—0.840	0.000 740	0.900—0.905	0.000 630
0.840—0.850	0.000 720	0.905—0.910	0.000 620
0.850—0.860	0.000 710	0.910—0.920	0.000 600

石油の膨脹係數は、異なる溫度に於ける石油の比重を計算し、或はタンク、又は蒸溜罐の中に石油が溫度の上昇に依て膨脹する容量を知るに必要なり。

10. 比熱 原油の比熱 Specific Heat は、常溫附近に於て0.4~0.5にして、比重大なるものは其の小なるものに比して低き比熱を示す。

パラフィン族、ナフテン族及芳香族炭化水素の各族に於て、比熱は分子量の増加と共に減少す。正炭化水素は其の異性體よりも大なる比熱を有す。エチレン族炭化水素(C_nH_{2n})はパラフィン族炭化水素($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)に比し同一炭素數の化合物に就

て比熱小なり。測定温度上昇するに従て比熱は何れも増大す。例へば 100°C に於て 0.48 の比熱を有するもの、400°C に於ては約 0.60 に増大す。

比熱は原油を豫熱し、又は蒸溜する場合等に於て、所要熱量、加熱面積等を計算するに必要な事項なり。

11. 氣化熱 氣化熱又は氣化潜熱 Latent Heat of Vaporization は、1g の液體を同温度の氣體に氣化するに要する熱量なり。石油炭化水素の數種に就て其の氣化熱を示せば次の如し。

石油炭化水素	沸點(°C)	氣化熱(1g に対するカロリー)
ヘキサン(C ₆ H ₁₄)	68	79.4
ヘプタン(C ₇ H ₁₆)	98	74.0
オクタン(C ₈ H ₁₈)	125	71.7
シクロヘキサン(C ₆ H ₁₂)	68—70	87.3
デメチル・シクロペンタン(C ₇ H ₁₄)	90—92	81.0
メチル・シクロヘキサン(C ₇ H ₁₄)	98	75.7
デメチル・シクロヘキサン(C ₈ H ₁₆)	118—119	71.7

然れども原油又は其の分溜油は、沸點異なる多數成分の混合物なるを以て、其の氣化熱の測定は極めて困難なりとす。

次式の如きトラウトン氏法則を使用し氣化熱を計算するを得。式中 K は Trouton 數にして、此の場合に之れを 20 とす。

$$K = 20 = \frac{\text{分子氣化熱}}{\text{絶對沸點}}$$

上式中の絶對沸點は、先づ平均沸點を求め、之れに 273° を加へて得可く、

又平均分子量は、ステアリン酸を溶劑とし水點法に依り、又は其他の方法に依りて求む。然る時は

$$\text{氣化熱} = \frac{20 \times \text{絶對沸點}}{\text{平均分子量}}$$

而して平均沸點の求め方は、原油又は製油をエングレー氏フラスコに入れて蒸溜し、初溜温度を求め、爾後 10% 溜出油を得る毎に其の温度を求め、最後には約 98% 溜出油の温度を求め、是等の 11 の測定温度を合計し 11 にて除して平均沸點とす。

以上は平均沸點に於ける石油を氣化するに要する熱量なるが、若し常温に於ける石油を氣化するに要する熱量を求むるには、常温より平均沸點迄加熱するに要する熱量を求めて以上に加算す可きなり。

二、三の原油又は製油の氣化熱を例示すれば次表の如し。

石油	比重	平均分子量	絶對沸點	氣化熱(cal)
重原油	0.905	158	543°C	68.7
軽油	0.890	158	546°C	69.2
ガソリン	0.743	—	—	79.6

氣化熱は石油の分子量の増加するに従ひ減少す。大體に於て石油類の氣化熱は 60~80 cal と見爲し得可く、之れを他種液體の氣化熱、例へば水の 535 cal, 酒精の 206 cal, ベンゾールの 93 cal, エーテルの 91 cal 等に比すれば著しく小なるものなり。

石油類の氣化熱は、冷却器の寸法、冷却用水量、加熱装置の決定等に重要な事項なりとす。

12. 沸點範圍 原油及び石油製品は、何れも沸點の異なる炭化水素の混合物なるを以て、一定の沸點を示さずして沸點

範圍を有す。沸點範圍の測定には規定の硝子製丸底フラスコを使用し一定の蒸溜法に依て行ふ。一般にエングレー氏標準フラスコを使用す(田中、安藤著;最近化學工業試驗法上巻第250頁)。此のフラスコを使用し蒸溜する時は、原油に依り一定範圍の溫度に就て溜出する分量異なる。一般に150°C以下に溜出する部分をガソリン分とし、150~300°C間の溜出油を燈油分とし、300°C以上の残油を重油分とす。是等の溜出油の分量は、工業的蒸溜の場合の各分量を示すものにあらずとも、原油の概性並に工業的價値を略示するものなり。本邦産原油に於て越後東山、西山、大面、頸城の原油、秋田の桂根、羽川の原油、北海道原油、臺灣原油等はガソリン分及び燈油分に富めるものにして、越後の新津原油、秋田の黒川、豊川の原油は全くガソリン分を含まず、燈油分も含まざるか又は微量にして何れも高沸點成分に富めるものなり。

13. 發熱量 物質の發熱量 Calorific Value とは、該物質の單位量が燃焼する時生ずる熱量を云ふ。

熱量の單位 熱量の單位にメートル制熱單位と英制熱單位とあり。前者は蒸溜水1kgを其の溫度1°Cだけ上昇せしむるに要する熱量を單位とするものにして、之れを Cal なる記號を以て示し、キログラム・カロリーと稱す。或は1gの蒸溜水を1°C上昇せしむる熱量を單位とすれば之れを cal にて示し、グラム・カロリーと稱し、之れはキログラム・カロリーの $\frac{1}{1000}$ なり。英制熱量單位は蒸溜水1lbを其の溫度1°Fだけ上昇せしむるに要する熱量を單位とするものにして、之れを B. t. u. にて示し英制熱單位 British thermal unit と稱す。

而して石油類の發熱量は、石油類の1kgが燃焼して生ずる熱量を Cal 單位にて示せる數(又は1gが燃焼して生ずる熱量の cal 數)又は其の1lbが燃焼して生ずる B. t. u. 數を云ふなり。

原油の發熱量は10,000~11,000 cal にして、比重及び沸點の高きものは發熱量比較的小なり。ガソリンの發熱量は約12,000 cal なり。

シャーマン及びクロップ兩氏に依れば、比重(Bé度)と發熱量(B. t. u.) Sherman Kropff との間の關係は次式にて示し得可し。

$$B. t. u. = 18,650 + 40(Bé \text{ 度} - 10)$$

上式に依り比重又は Bé 度(ボーマ度)より發熱量を概算することを得。

14. 自然發火溫度 可燃性ガスと空氣(又は酸素)との或る混合物を適當なる溫度に保つ時は、内部に於て徐々に起る酸化に依り溫度は次第に高まる。而して溫度の高まるに従て益々其の酸化を促進し遂に燃焼するに到る。斯の如き結果を誘致する爲めに混合ガスが最初に有す可き最低溫度を自然發火溫度 Spontaneous Ignition Temperature と稱す。然れども斯の如き理想的自然發火溫度は、其の測定困難なるを以て普通にムーア氏の創案せる装置並に其の改良型に依て測定す。即ち小なる白金容器を加熱し此の内部に酸素又は空氣を通し、之れに微量の可燃性液體を滴下し、爆發す可き最低溫度を求めて之れを自然發火溫度とす。從て白金容器の表面に於ける燃焼にして、上記の理想的自然發火溫度よりも低きを

免れず。

ムーア氏の自然發火溫度測定装置、並に田中芳雄、永井雄三郎兩氏の改良型に就ては最近化學工業試験法上巻、第 271~274 頁、及び工業化學雜誌、大正 14 年、第 487 頁、及び同誌大正 15 年、第 266 頁を参照す可し。

田中、永井兩氏が上記改良自然發火溫度測定装置を使用し、最適測定條件を定めて測定せる各種可燃液體の自然發火溫度(酸素中に於ける)は次表の如し。

可燃性液體	比重	自然發火溫度 °C (酸素中)
正ヘキサン	0.6631($d_{4}^{19.8}$)	285
メチル・シクロペンタン	0.7457($d_{4}^{19.8}$)	329
シクロ・ヘキサン	0.7780($d_{4}^{19.8}$)	318
正ヘプタン(稍不純)	0.7036($d_{4}^{16.8}$)	298
イソヘプタン(稍不純)	0.6931($d_{4}^{16.8}$)	290
メチル・シクロ・ヘキサン	0.7543($d_{4}^{19.8}$)	312
飛行機ガソリン	0.6962(d_{4}^{15})	310
燈油	0.8203(d_{4}^{15})	267
エーテル	0.7196(d_{4}^{15})	200
メチルアルコール	—	513°C迄に發火せず
エチルアルコール	0.79594(d_{4}^{15})	340
正プロピルアルコール	0.8035($d_{4}^{21.8}$)	328
正ブチルアルコール	0.8056($d_{4}^{24.8}$)	334
イソブチルアルコール	0.7979($d_{4}^{24.8}$)	364
アミルアルコール	0.8086($d_{4}^{21.9}$)	332
フーセル油	—	322
アセトン	—	504°C迄に發火せず
ベンゾール	—	513°C迄に發火せず

即ち一般にナフテン族炭化水素は、パラフィン族炭化水素よ

りも自然發火溫度高く、芳香族炭化水素は更に高し。又沸點低き炭化水素は其の高きものよりも自然發火溫度の高きを見る。而してアルコール類、アセトン等は極めて高き自然發火溫度を有し、エーテルの夫れは極めて低し。

以上は酸素中に於ける測定結果なれども、酸素の代りに空氣を使用する時は更に高き自然發火溫度を示す。猶以上の結果及びムーア氏の測定結果に依るもガソリン、燈油、輕油、重油の順序に従ひ自然發火溫度は次第に降下す。但し其中に含まるゝ特殊成分に依て例外の場合あり。

15. 燃焼範圍 凡て可燃性ガスと空氣との混合氣體は、其の中の可燃性ガスの割合が一定の範圍の間にあらざれば點火に依て燃焼を起すことなし。其の可燃性ガスの最小濃度を燃焼の低極限 Lower Limit と稱し、最大濃度を高極限 Upper Limit と稱す。而して此の兩極限の間の濃度範圍を燃焼範圍 Range of Combustion と稱す。

燃焼範圍は可燃性ガスの種類に依て著しく異り、又測定装置及び測定方法に依て若干の差異あり。一般に直徑 5 cm 以上、長さ 1 m 以上の硝子管に、可燃性ガスと空氣との混合氣體を充し、其の一端に封入せる白金線兩極間に電火を通じて燃焼を開始するや否やを檢するなり。但し火焰が管の全長を傳播する時は燃焼したるものにして、火焰が発生せず、又は發生するも途中にて消ゆる時は該混合氣體は燃焼せざるも

のとす。

石油蒸気と空気との混合気体の燃焼範囲は極めて狭く、殊に其の低極限は極めて小なる濃度なり。田中芳雄、永井雄三郎兩氏の沸點約 90°C のガソリンに就て測定せる結果は、低極限 1.14%、高極限 4.00% なり。之れに比して水素の低極限が 8.89%、高極限が 71.2%、或は二硫化炭素の低極限が 1.90、高極限が 37% なるに比し燃焼範囲の頗る狭きを見る可し。

石油蒸気の低極限が極めて小なることは製油工場に於ける火災に關し特に注意す可き事柄なり。

6. 引火點 規定の装置に於て空気と共に燃焼性混合気体を生成するに足る可き蒸気を油面より發生せしむ可き最低溫度を引火點 Flashing Point と稱す。

規定の引火點試験器としてはエーベル・ペンスキー式、ペンスキー・マルテンス式、タグリアビュー式等の閉鎖式試験器、及びクラーグランド式、マーカッソン式等の開放式試験器あり（田中、安藤著；最近化学工業試験法、上巻、第311頁）。

ガソリン分を含める原油は引火點極めて低く常溫以下なり。例へば越後の西山、又は東山の原油の如きは其の引火點 15°C 以下なり、新津原油の如きはガソリン分、燈油分を含まざるを以て引火點高く凡そ 85~98°C なり。秋田豊川原油も引火點は約 93°C なり。ガソリンの引火點は最も低く 0°C 以下なり。凡て蒸氣壓大なるものは引火點低きは當然なれど

も、蒸氣壓の極めて大なる潤滑油の引火點は極めて高けれども蒸氣壓大なるガソリンが微量（例へば 1%）混入するも頗る低き引火點を與ふ。

17. 旋光性 原油は多くは弱き旋光性を示し一般に右旋性なり。然れども屢々無旋性のものあり。エングラール氏に依れば原油の旋光性はコレステロール Cholesterol 又は類似物質の分解生成物の存在に基くものなる可し。コレステロール又は其の異性體なるフィトステロール Phytosterol は夫々動物又は植物に存在する高級アルコール類にして $C_{26}H_{46}OH$ なる分子式を有し旋光性強きものなり。是等の分解生成物も亦旋光性を有す。猶原油中には以上の外にも旋光性を有する微量物を含むを以て此等にも關係ある可し。

18. 屈折率 原油の屈折率 Refractive Index は産地に依て多少の差あり。原油を分溜して各溜出油の屈折率を検する時は、沸點の上昇と共に屈折率は増加す。固形パラフィンの場合には其の融點の上昇と共に増加す。一般に原油の屈折率は (n_D^{20}) 1.42~1.50 なり。

19. 電氣的性質 石油の誘電恒數 Dielectric Constant は誘電恒數

何れも小なり。ウィンケルマン氏に依れば次表の如し。
Winkelmann

石油	誘電恒數
ヘキサレン	1.864
オクタレン	1.929
デカレン	1.967
石油エーテル	1.779
燈油	1.92-2.26
潤滑油	2.13

因に水の誘電恒數は約 76、ベンゼンは 2.28 なり。

絶縁耐力 又石油の電気絶縁耐力 Dielectric Strength は極めて大にして直徑 2.5 cm の電極を用ひ、電極間の距離 2.5 mm の場合に商品の絶縁油(開閉器油、變壓器油)は 22,000~40,000 ヴォルトの電圧に耐ゆ。

電気傳導度 又石油の電気傳導度は極めて小にして、ホルデ氏に依れば
石油エーテル(d_{15}^{20} 0.695~0.705) は $2 \times 10^{-13} \sim 4 \times 10^{-13}$, 一般
石油ペンチン (d_{15}^{20} 0.670~0.710) は $1.1 \times 10^{-14} \sim 1.8 \times 10^{-14}$,
潤滑油は約 10^{-12} なり。他物の混入する時は著しく電気傳導度を高む。

帯電現象 石油は屢々帯電現象 Electrification Phenomena を示す。殊に絹、羊毛の織布をドライ・クリーニングするに當り是等をガソリンより引き揚ぐる場合に織布は著しく帯電す。是れ織布の摩擦電氣がガソリンの傳導度小なる爲めに逃散するに困難なる爲めなり。此の爲めに火花を生じ火災の原因を爲すことあり。又金屬管を流れてタンクに放流せらるゝガソリンは 2,000~4,000 ヴォルトに帯電せらるゝことあり。

第五章 石油の化學性質

1. 總説 石油は其の主要成分たる炭化水素の種類に依て其の化學的性質に多少の差異あり。例へば強硫酸に依て芳香族炭化水素はパラフィン族、並にナフテン族炭化水素に比し容易に作用せらるれども、熱に對しては芳香族炭化水素は最

も安定なり。又分子量大なる成分は其の小なるものに比し一般に化學的に作用せられ易し。是故に斯の如き各種の炭化水素の含量に依て夫々異なる各原油の化學的性質が多少の差異を示すは當然なり。茲には酸素、又は空氣、ハロゲン、硫酸、フォルマリン等に對する作用に就て略述す可し。

2. 酸素又は空氣に對する作用 石油類は酸化に對して比較的抵抗性を有する如く考へらるゝも、實際には酸素又は空氣に依り常溫に於ても酸化を受け、高温又は日光の存在等に於ては比較的容易に酸化せらる。而して此の場合の酸化は主として自動酸化作用にして、脂肪油の自動酸化作用(上巻、自動酸化作用 第 249 頁)と同様なり。斯の如き酸化作用は低温に於ては石油中の不飽和炭化水素のみに就て起るものなれども、高温に於ては飽和炭化水素も水素を分離して水を生成し自らは不飽和化合物となり酸素を取りて種々なる酸素化合物(酸類又はフェノール類)を生ず。又白金の如き觸媒の作用を假り飽和炭化水素の酸化を行ふを得可し。又自動酸化作用の結果として重合作用を起す。而して此等の酸化及び重合作用の結果としてアスファルトを生ず。一定の溫度以上に加熱すれば酸素と燃焼急激に化合し燃焼し、光と熱とを生ず。

チャリシュコフ氏はアルカリの存在に於て石油に空氣を吹込みボリナフテン酸を得たり。

3. ハロゲンに對する作用 ハロゲンの中、鹽素は置換作

用を行ひ温度上昇せる場合に其の作用著し。不飽和化合物に對しては添加作用をも行ふ。臭素は最初に添加し、次に置換す。沃素は一般に不飽和炭化水素に對し添加作用を行ふのみ

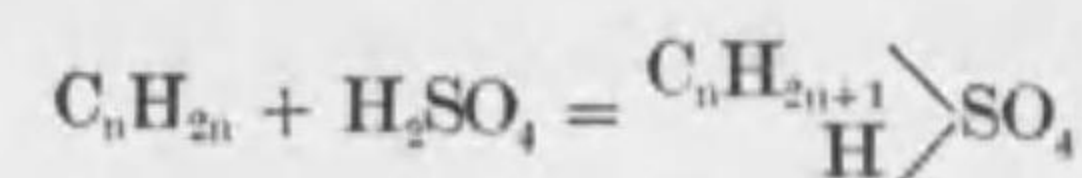
固形パラ
フィンの
塩素化

なり。著者(田中)、小林良之助、古本博人三氏は固形パラフィンの塩素化を研究し、塩素化の進行に従て比重及び粘度を増し、融點を低下することを認め、又此の塩素化パラフィンに少量の酸性白土等を加へ加熱し、脱鹽素する時は、粘度高く融點低き炭化水素油を得ることを認めたり(田中芳雄、小林良之助、古本博人;工業化学雑誌、昭和8年、第614頁)。同系の炭化水素に於ては炭素数の増す程鹽素との作用容易なり。メタン等の低級炭化水素に於ては觸媒、光線等の存在に於て鹽素と容易に反應す。

4. 硫酸に對する作用 石油の主要成分たるパラフィン族及びナフテン族炭化水素は、夫等が純粹なる時は、常溫に於て強硫酸又は發烟硫酸に依て殆ど作用を受けざれども、原油又は一般の分溜油の場合の如く他に硫酸に依て作用せられ易き物質を同時に含有する時は、以上の飽和炭化水素も一部分硫酸中に溶解し、恰も作用せられたる如く觀察せらる。然れども温度を高むる時は、凡ての場合に於て強硫酸、殊に發烟硫酸は、石油に作用し酸化及びスルホン化作用を行ふ。

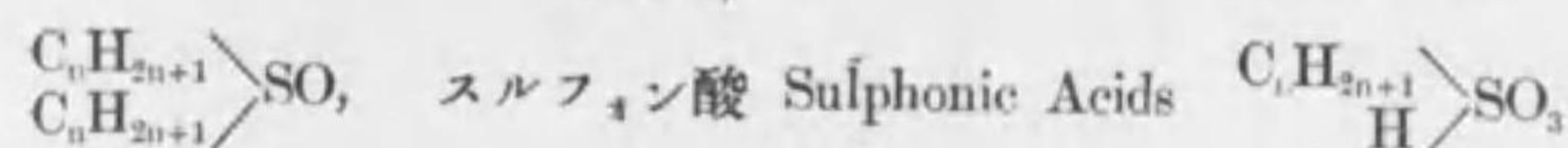
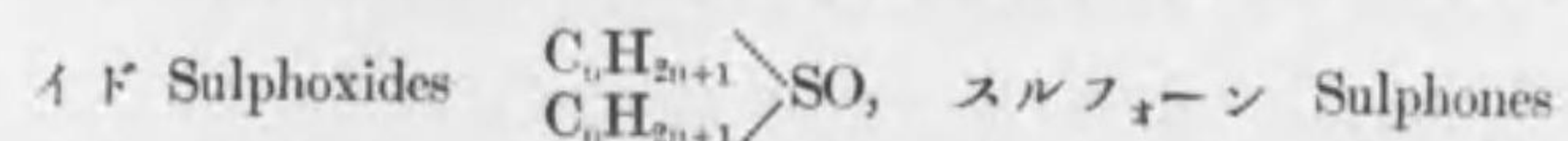
不飽和炭化水素は、強硫酸に依て最も作用せられ易し。而して生成する物質は不飽和炭化水素の炭素數、硫酸の濃度及

び作用温度等に依て種々あり。然れども一般に最初にはアルキル硫酸を生成すること次の一般式に見るが如し。



此のアルキル硫酸は、大部分は硫酸中に溶解すれども、微量は石油中に溶存す。尙此のものは、他のオレフィン類と作用して重合し、又は水と加温すれば加水分解してアルコール類を生成す。

以上の外に強硫酸又は發烟硫酸の作用に依てスルフォキサイド Sulphoxides



等を生成す。

芳香族炭化水素は、常溫に於て強硫酸(66°Bé)に依り極めて徐々に作用せられスルフォン酸を生成す。98%以上の濃度の硫酸なる時は比較的速かに作用を受く。芳香族炭化水素とオレフィン類と共存する時は、強硫酸の存在に於て両者は縮合を起す。

尙ナフテン酸は、常溫に於て強硫酸に作用せられず。フェノール類はスルホン化作用を受く。

原油又は石油製品に強硫酸(濃度93%以上)を加へて振盪すれば發熱す。是れは石油中に含まる成分と硫酸との間に起る反應熱に基く。

5. 無水鹽化アルミニウムの作用 石油に対する無水鹽化アルミニウムは、條件に依り分解と合成の兩作用を行ふ。即ちマッカフェー氏は之れに依り重油を熱分解してガソリン製造の方法を發見し、ブラウンリー氏は不飽和のガソリンより重合に依り潤滑油を製造する方法に無水鹽化アルミニウムを用ひたり。

斯の如き無水鹽化アルミニウムの作用機構に就ては未だ明かならず。

6. フォルモリット反應 石油にフォルマリンを加へ、次に強硫酸を以て處理する時は、黄色乃至褐色の沈澱を生ず。該沈澱をフォルモリット Formolite と稱し、此の反應をフォルモリット反應と稱す。此の反應は石油中に於ける芳香族及び環状不飽和化合物の存在を示すものなり。

7. 熱に対する作用 石油炭化水素は、一般に其の同族體の低きもの程、即ち炭素数の少きもの程熱に對して比較的安定なり。例へばパラフィン族炭化水素に於ては、最低同族體なるメタンは最も安定なり。主要なる石油炭化水素の各族に就て比較する時は、芳香族炭化水素が熱に對して最も安定にして、ナフテン族之れに亞ぎ、パラフィン族は熱に依り最も分解せられ易し。従て多數炭化水素の混合物たる原油、或は一般石油類に於ては其の分解溫度を適確に指示すること能はず。然れども重油は常壓及び300°Cに於て已に顯著なる分解を起す。壓力増加する時は分解溫度は上昇す。重油、輕油又は燈油を高壓及び高温に於て熱分解しガソリンを製造することは、現今

工業的に行はれ熱分解法又はクラッキング法 Cracking Process として知らるゝものなり（第七章、第七節参照）。

8. 水素添加及び水素化 石油類に金屬觸媒を少量に加へ、之れに凡そ200°C以上の溫度に於て水素を作用せしむる時は、水素は石油中の不飽和炭化水素に添加す。以上の反應は高壓、例へば100氣壓以上に於て行ふ時は著しく促進せらる。若し以上を高壓と共に400~500°Cの如き高温に加熱して行ふ時は、石油の熱分解と分解物に對する水素添加とが相伴ひて行はれ、前項の如き普通の熱分解の場合に比し、ガソリンの收量を増し、其の品位を優良ならしむ。此場合の作用を石油工業上に水素化 Hydrogenation と稱す。金屬觸媒としては還元せるニッケル、銅、鐵、其他の還元金屬の一種又は數種の混合物を使用す。混合割合に依り觸媒作用に強弱あり。又は金屬酸化物若くは水酸化物として使用し石油の水素化反應に先だち反應メヂウム中にて還元せしむるを得可し。

著者（田中）及び共同研究者は、以上の場合に觸媒と同時に酸性白土を其の吸着性を保有する状態に於て石油中に存在せしむる時は著しく水素添加反應並に水素化反應を促進することを認めたり。

第六章 石油の成因

1. 總說 現今天然に地中より産出する石油は、如何なる

根原より如何なる變化に依て生成せるものなるかに關し諸説未だ全く確定するに到らず。石油の成因が無機物なりとする無機成因説は、既に十九世紀の當初に於て唱へられ、十九世紀の後半に於てベルトロー氏に依り總説せられ、爾來多くの學説を見たれども、現今に於ては寧ろ有機成因説に傾くもの如し。有機成因説は石油の成因が動物及植物の脂肪油、脂肪及び蠟、即ち簡単に略して油脂類なりとするに在り。此の説には多くの實驗的證明あり。又地質學上よりの證明も尠からず。略眞實に近しと考へらる。然れども現今猶問題とする所は、根原たる油脂を含める原生物が動物なりや、植物なりや、又如何なる種類の動植物なりやといふことなり。最も有力なるはエングラール氏等の唱へたる海産動物、殊に魚油根原なりとす。而して之れには他の成因説に比し比較的多くの適證存す。

2. 無機成因説 1804年フムボルト氏は石油が火山力に依り無機性ガス生成物より生ずることを初めて推定し、1866年ベルトロー氏は地球の内部に於てアルカリ金屬が高壓高温に於て炭酸ガスを含める水に作用せられてアセチリド類を生じ、水素と作用してアセチリン誘導體を生成し、更に種々なる縮合作用を受けて石油を生ずるものなりとせり。1864年ハーン氏はスピーゲル・アイゼン（鐵の一種）に酸を作用せしめて發生するガス中に $C_{16}H_{32}$ に到る迄の高級炭化水素を含有するを認めたり。之れ鐵中に不純物として存在する炭化金屬 Carbide の分解に基くものなり。1871年ピアソン氏は石油炭化水素の生成が白熱せる鐵又は硫化鐵に對する硫化水素・炭酸ガス及び水蒸氣の作用に基くものなりとし 1877年メンデレーフ氏は地球内部に

存在する炭化鐵又は他の炭化金屬に對する水の作用に依るものなりとし此説は1877年クレーツ氏に依て實驗的に證明せられたり。而して1891年ロース氏はピアソン氏説を變更し火山ガス殊に硫化水素及び亞硫酸ガスが灼熱せられたる石灰質岩石に觸れて石膏を形成し硫黄及び炭化水素を生ずるものとせり。然れども此等の諸説は理論並に事實と相容れざる所多し。然るに1894~1896年モアサン氏は炭化アルミニウムに對する水の作用に依て飽和炭化水素並に不飽和炭化水素の生成を實驗し 1896~1902年サバチエー及びセンドレン兩氏はニッケルの接觸作用に依り不飽和炭化水素に水素を與へて石油に存在するが如き飽和炭化水素を製し 1908年ブルン・スチーゲル及びベッカー等の諸氏は高温に於ける炭化鐵及び鹽化アルミニウムの作用に依てパラフィン類の炭化水素を生成す可きを證明し 1912年チャリシュコフ氏は炭化物に基く不飽和炭化水素の重合作用に依て固體のピチューメンとなり更に熱に依て分解し又は繼續せる自然分解に依て石油を生成するものとし、キツナ氏は水素を赤熱せる鑄鐵中に通ずる時は鐵中の炭素は炭化水素となり、硫黄、磷、砒素等は皆有機化合物となり、又窒素を赤熱せる鑄鐵中に通ずればシアンを生ずる事實より石油の生成は地球内部に存在する鐵中に溶解せる炭素と水素との作用に基くものなりとせり。然れども是等の無機根原説は事實と合致せざる點頗る多きを以て後記の有機成因説に比し支持する學者尠し。

3. 有機成因説 有機成因説は、動植物を其の根原とする學説なり。此の中にも有機根原物の種類に依て異説多し。石炭を根原なりとする説は天然に石油層と石炭層と相伴はず。又石油と石炭とは各生成時代の異なる地層中に存在するが如き事實と相容れざるが爲めに現今殆ど認められず。ピクテー、ザロチーキー、飯盛里安氏等の樹脂を以て石油の成因なりとする説も事實に適合せず。

今日最も一般に信ぜらるゝものは、動植物の油脂を成因な

油脂成因説 りとする説なり。此の説はエングラー氏に依て初めて唱導せられ、其後ヘーファー氏其他多くの學者に依て共鳴せらるゝに至れるものなり。

エングラー氏等の説は、油脂類に富みたる有機物（動物及び植物）が、先づ腐敗又は醱酵を起し、蛋白質及び纖維素等を失ひ、油脂は比較的安定なるを以て残留し、之れが更に水又は酵素に依て大部分分解を受け、脂肪酸とアルコール類となり、前者よりは炭酸ガスを分離し、後者よりは水分子を脱却し、以て夫々高分子の炭化水素を生じ、更に分解を受けて液状炭化水素を生成するものにして、是等の變化は著しき高温の下に起らず、然れども相當に高壓に於て行はれ、現今の石油を生成するに到れるものなりとするに在り。

上説の油脂類に富みたる有機物として、エングラー氏等は主として夫れが動物にして、殊に魚類が主要なる根原なる可きを推想せり。此の證明としてエングラー氏は 1888 年魚油（メンハーデン油）を 10 氣壓、320°C に於て乾溜し、オレフィン類、ナフテン類、及び之れに類似の炭化水素を含める油を得。之れを精製して燈油を得たり。

人造石油 更に近年小林久平氏は、魚油に酸性白土を混和し、更に酸性白土を被覆して乾溜を行ふ時は、極めて容易に天然原油と同一の石油を得、此の人造石油は、天然石油の場合と同様に、ナフテン酸をも等しく含めることを認め、又實際に本邦石

油産出地方には、常に酸性白土の産出を見ることより、本邦石油の成因は魚油にして、且石油の生成には酸性白土が密接の關係ある可きを唱導せり。又昭和 4 年著者（田中）及び桑田勉兩氏は、天然石油中に多量のバルミチン酸及び少量のステアリン酸、ミリスチン酸、アラキチン酸等の固體の高級飽和脂肪酸を初めて發見確證し（第 30 頁）、是等の飽和脂肪酸は魚類其他一般海産動物油の飽和脂肪酸と同一なることより、以上の事實は石油の成因を海産動物の油脂なりとする學説に對する有力なる一證左なりとせり。

原油中に高級脂肪酸の存在

上記エングラー及び小林久平氏の實驗せる如く乾溜に依て人造石油を得ることは、獨り魚油のみならず、大豆油、其他凡ての油脂類に就て同様なり。従てエングラー氏の説たる油脂に富みたる有機物として花粉孢子、浮游生物（プランクトン）Plankton を石油の根原として主張するものあり。

プランクトン根原説

高橋純一氏は、海洋湖沼等に存在する顯微的微細なる動植物たる浮游生物（プランクトン）が石油の根原にして、猶石油の生成には膠狀無機物たる腐泥が、油脂を含める有機物を吸着し、堆積保存せられ、次第に脱水結晶化し、有機物を分解し、油母又は一部は石油に變化するものなりとせり。（高橋純一：岩石礦物礦床學、昭和 4 年、第 10 號；小林久平：工業化學雜誌、昭和 6 年、第 286~287 頁）。

以上高橋氏のプランクトン成因説は、猶實驗的の多くの證明を必要とするものなる可し。而して石油の生成に膠狀無機物たる腐泥が關係することは、小林久平氏の酸性白土が石油

の生成に關係する學說と一致し興味あることなりとす。
 石油の旋光性と成因との關係に關しても多くの研究あり。
 何れも其の成因が有機成因なりとするに歸着す。

第七章 原油の蒸溜

第一節 總 說

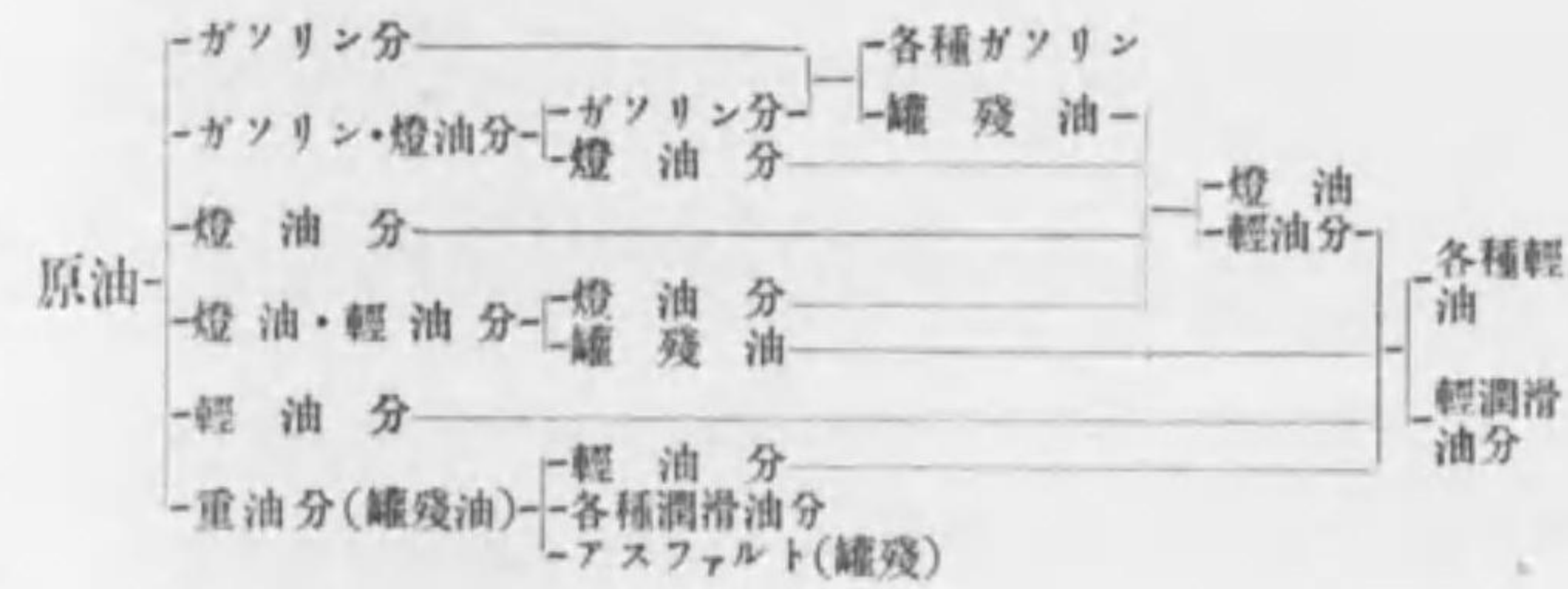
蒸溜 原油は沸點の異なる炭化水素の多數の混合物にして、更に
 此外に不純物を夾雜するを以て、先づ蒸溜 Distillation なる作
 業に依り、沸點の高低に従て若干の適當なる部分に分割し(分
 溜)、斯くして得たる分溜油を、必要に應じては更に蒸溜し、
 次に更に化學的處理を行ひて精製し、以て製品となす。斯の
 如く原油より諸製品を製造する方法を、原油精製法又は製油
 法 Petroleum Refining と稱し、主として蒸溜(即ち物理的精
 製)及び化學的精製の2工程より成るものなり。

分溜 原油を蒸溜して適當に分割することを分溜 Fractional
 Distillation と稱す。學術的研究に於ては分溜は一般に溜出
 する蒸氣の溫度に依て行ふものなれども、石油工場の工業的作
 業に於ては、蒸溜罐よりコンデンサーを経て溜出する所の分
 溜油の比重を測定して定む。

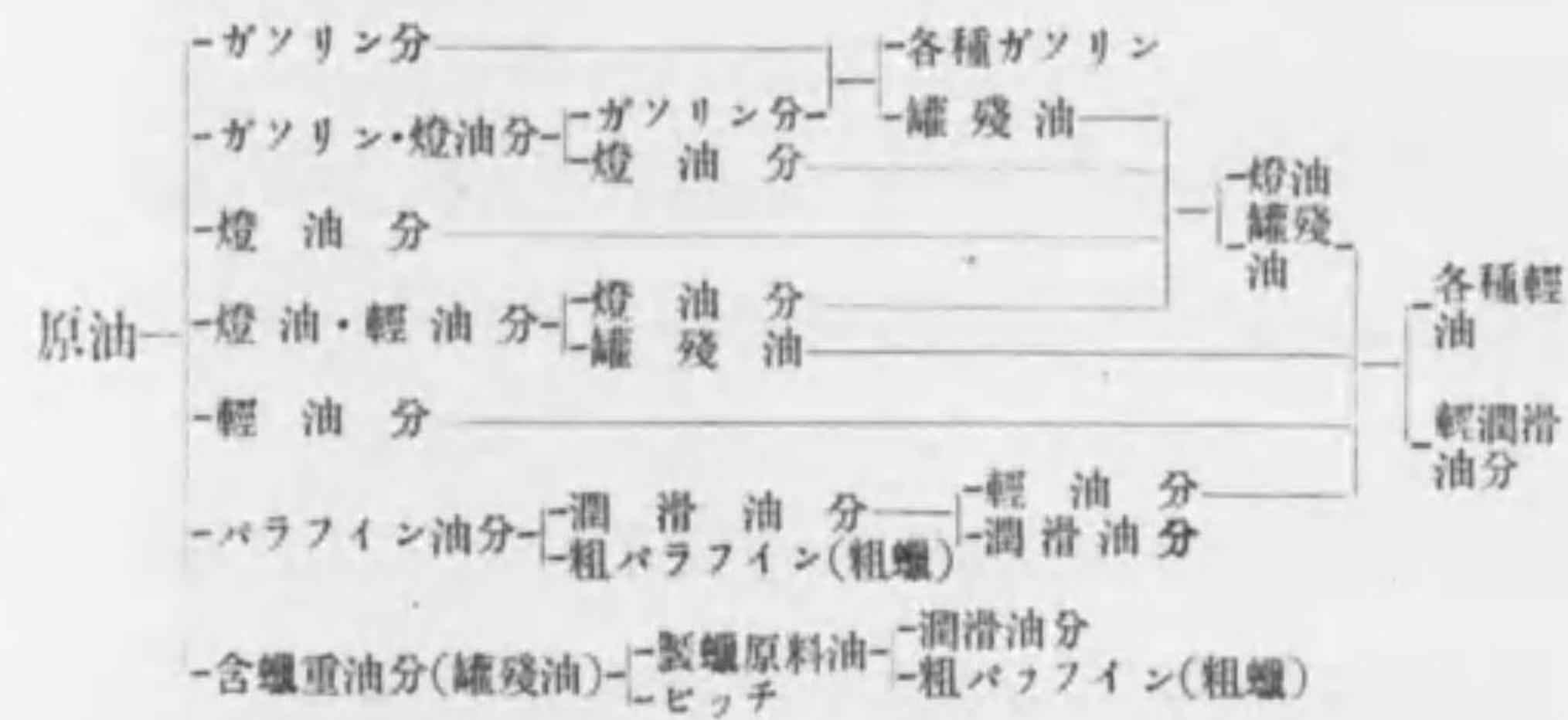
原油を如何なる種類に分溜す可きやは、原油の性質、製品
 の種類、蒸溜罐の方式等に依て定まるものなり。今普通の不

連続式蒸溜罐に依るアスファルト基原油及びパラフィン基原油 分溜法
 の分溜系統を例示すれば次の如し。

アスファルト基原油



パラフィン基原油



斯くして得たる分溜油は何れも半製品にして、是等は一般
 に化學的精製を行ひて製品とす。化學的精製法としては、強
 硫酸及び苛性ソーダ液等を使用して清洗するを普通とし、猶
 特殊の他の化學藥品を使用する場合あり。又酸性白土の吸着
 作用を利用して脱色及び脱水を行ふことあり。強硫酸及び苛
 性ソーダ液の濃度及び使用量並に使用條件等は、分溜油の種
 類或は精製の所要程度等に依て夫々差異あり。而して硫酸清

洗及びソーダ清洗の次には水洗を行ふ。

石油製品の特殊のものは、以上の如き化學的精製を行はざるものあり。又或るものは以上の普通の方法の外に特殊の方法に依て精製せらる。

第二節 蒸溜理論と蒸溜装置

1. 蒸溜法の方式 石油蒸溜法を大別して3方式とす。(1)

單獨蒸溜法 Discontinuous Distillation, (2) 連続蒸溜法 Continuous Distillation, 及び (3) 特殊蒸溜法 Special Distillation 是れなり。

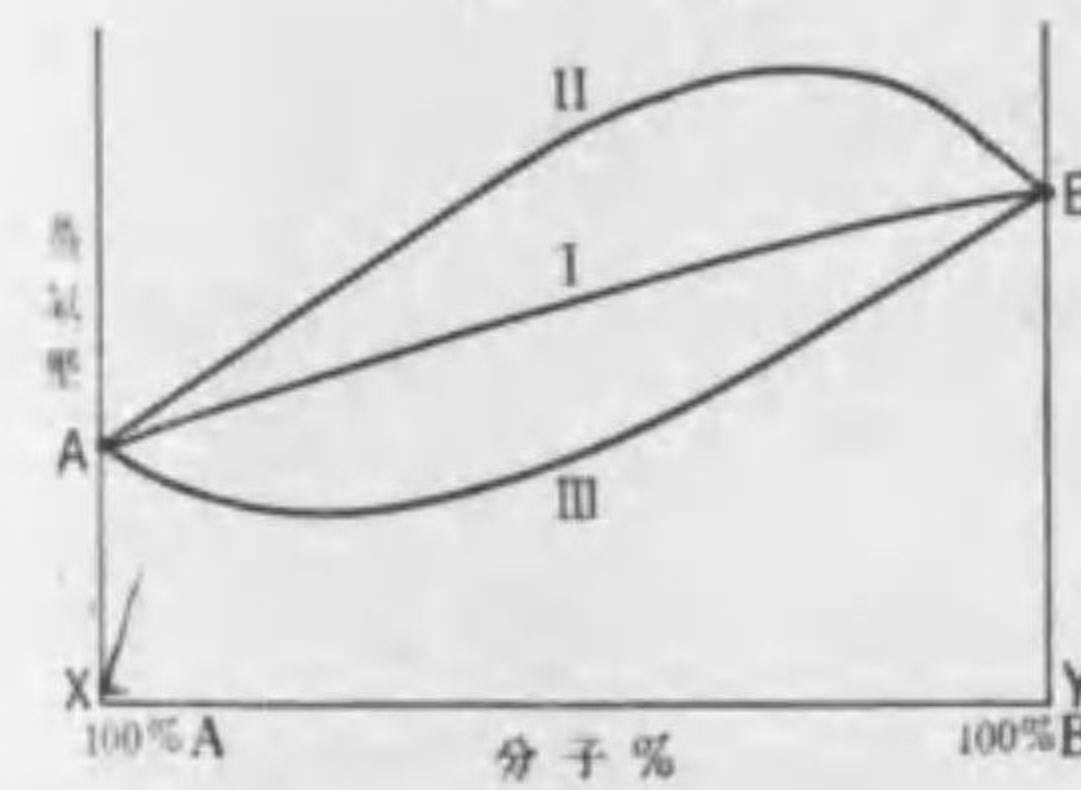
單獨蒸溜 單獨蒸溜法は石油を蒸溜罐に仕込み加熱し、所要の罐殘油に到る迄蒸溜を繼續し以て分溜油を收め、次に加熱を止め、罐殘油を流出せしめ、更に新に石油を仕込み加熱して前の如く蒸溜を行ふ方法なり。原油又は分溜油の蒸溜に行はる。連續蒸溜 連續蒸溜法は、特殊の連續蒸溜装置を使用し、これに石油を絶えず仕込み、分溜油及び罐殘油を絶えず装置より流出せしむるの特殊蒸溜 特殊蒸溜にして、原油の蒸溜に普く行はる。而して特殊蒸溜法は以上の何れかに屬するものなれども、以上が一般に常壓に於て行ふに反し、之れを減壓又は加壓に於て行ふが如き特殊の蒸溜法真空蒸溜 真空蒸溜をいふ。而して夫々真空蒸溜法 Vacuum Distillation 及び分クラッキング 解蒸溜法又はクラッキング法 Cracking Process と稱す。前者は高度の真空に於て蒸溜を行ふものにして、高沸點炭化水素の分解防止を目的とし、從て重油分又は潤滑油原料より潤滑

油を製造する場合に使用せられ、後者は以上と反對に、蒸溜溫度高く從て分子量の大なる炭化水素は熱分解(クラッキング)を起し、小分子量の炭化水素となるものにして、重油、輕油等より之れを分解してガソリンを製造する場合に専ら使用せらる。

以上の外に水蒸氣を蒸溜罐中の油に直接に吹込みて蒸溜を行ふ方法あり。之れを水蒸氣蒸溜法 Steam Distillation と稱す。一般に單獨蒸溜の場合に行はれ、之れに依て蒸溜溫度を低下せしむるを得可く、從て高沸點の油の蒸溜に行はる。

2. 蒸溜理論 石油は多數の炭化水素が互に溶解せる混合溶液なれども、茲には其の最も簡單なる場合として AB 兩液體が互に溶解せる混合溶液の場合を考ふ可し。

第 9 圖



混合液の組成と蒸氣壓

混合液の蒸氣壓は、其の成分たる AB の各の蒸氣壓の中間に在ること普通にして、例へば第9圖に於て縦軸を蒸氣壓とし、横軸を混合液の成分の分子%を示し、AX を 100% A の蒸氣壓とし、BY を 100% B の蒸氣壓とすれば、其の混合液の蒸氣壓は直線又は直線に近き曲線 I を以て示さる。然るに或混合液に於ては、AB 兩液の蒸氣壓の何れよりも大にして、

上圖 II にて示さる可きものあり。又は AB の蒸氣壓の何れよりも小にして III にて示さるゝものあり。石油の場合は I にて示さる可き場合に屬し、酒精とベンゾールとの混合液の如きは II の場合に屬し、鹽化水素と水との混合液は III の場合に屬す。従て石油の場合としては I の場合を論ずれば可なり。

此の場合に於て、 P を純粹なる A の蒸氣壓とし、 p を混合液中に於ける A の分壓とし、 x を混合液中の A の分子割合とすれば下式成立す。

$$p = Px$$

同様に P' を B の蒸氣壓とし、 p' を混合液中の B の分壓とすれば下式を得。

$$p' = P'(1-x)$$

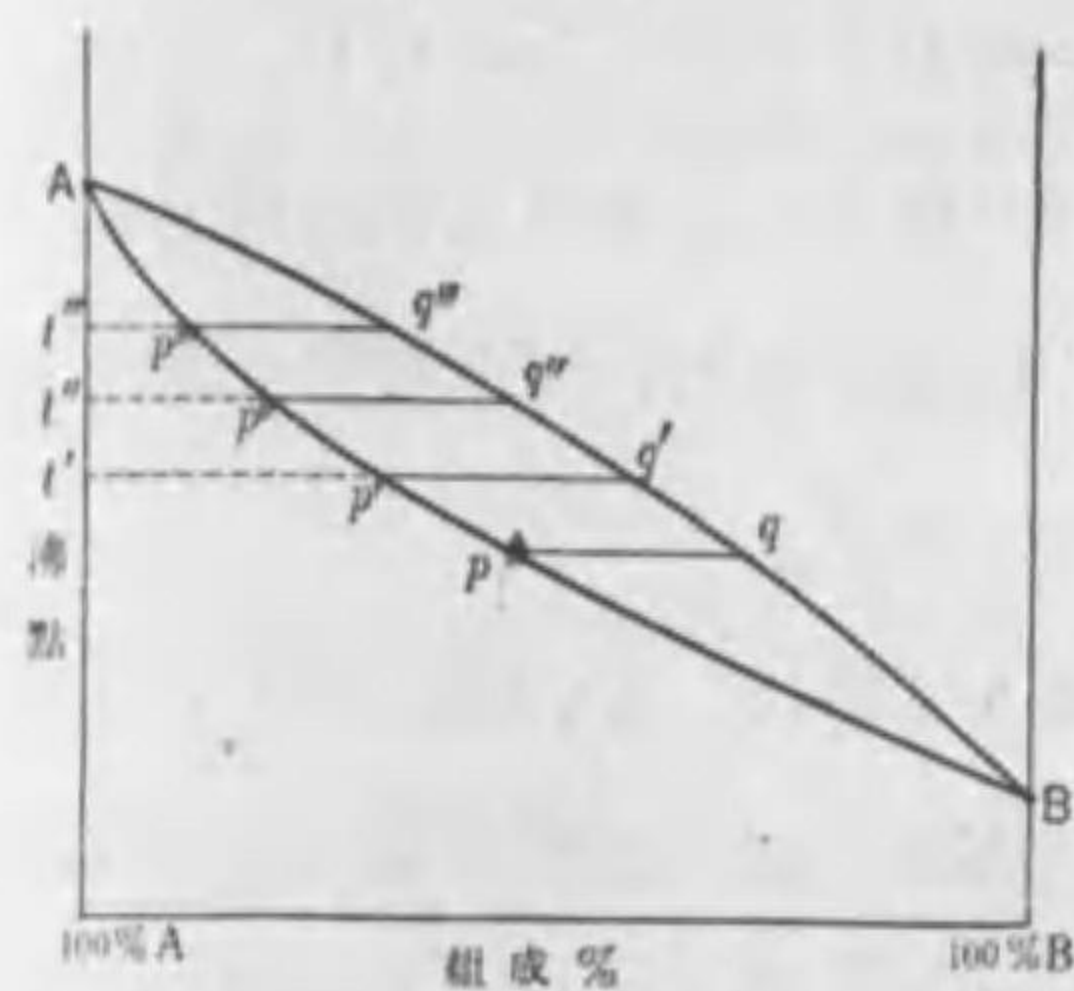
ラオールの法則

以上の関係をラオールの法則と稱す。而して混合液の全蒸氣壓は其の成分の分壓の和に等し。

混合液の組成と沸點 石油は大體にラオールの法則に従ふ可き混合液にして、其の蒸溜は一般に一定の壓力に於て行ふ、従て此の場合の混合液の組成と沸點との關係を考ふるを要す。且此の場合に於て蒸溜に依て生ずる蒸氣は、絶えず凝縮除去せらるゝものなり。

今第 10 圖に於て、縦軸を沸點とし横軸を成分の重量%又は分子%を示すものとす。然る時は AB 混合液の沸點の變化又は組成の變化は、 A_pB なる曲

第 10 圖



線にて示し得可く、又混合液より發生する蒸氣は混合液と同一組成にあらずして、沸點低き成分たる B に富む。即ち混合液 p と平衡状態に在る蒸氣は q の組成を有す。斯くして混合液 A_pB の凡ての點に於てそれと平衡状態の蒸氣の組成割合を求むれば曲線 AqB を得可し。

今 p に相當する組成の混合液を蒸溜し、其の組成が p より p' に變化せりとし、此の際の蒸氣 q を凝縮せしめて除去す。殘液は前よりも高き溫度 t' にて沸騰す。此の場合に更に蒸氣 q' を發生し、液の組成は p'' に變じ、それは更らに高き溫度 t'' にて沸騰す。斯くして次第に溶液の組成は沸點高き成分たる A に近づき、終には殆ど純粹なる A 液を得可し。以上と反對に、若し AB 二成分の混合蒸氣を次第に冷却凝縮せしむれば、終には沸點低き純粹なる B の蒸氣を得可し。

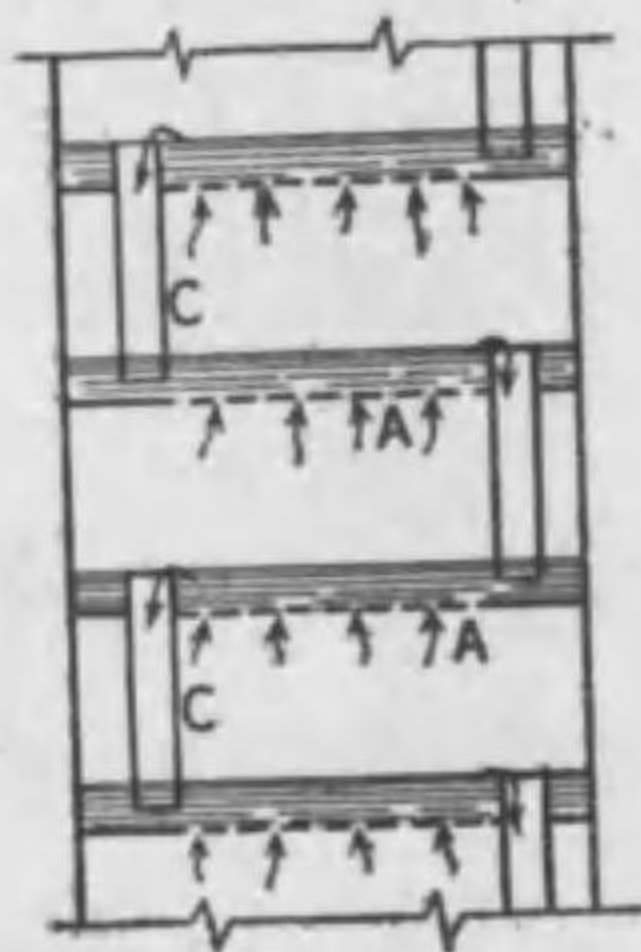
以上より明かなるが如く、沸點異なる多數の炭化水素の混合物たる石油を蒸溜する時は、沸點低き成分は蒸氣として他の高沸點の成分よりも先きに溜出し、殘油の組成割合は次第に變化し高沸點成分に富むに到る。然れども蒸溜に依り分割せる溜出油は沸點の差に依る分離極めて不完全にして、溜出油には猶多量の高沸點成分を含む。依て更に蒸溜を反復するを要す。

精溜塔の作用理論 上記の如く蒸溜を反復するは、熱經濟上に不利にして、又蒸溜時間を延長する不利を來す。依て更に良好なる方法は、發生せる蒸氣を或程度に冷却して、沸點

高き成分を若干凝縮せしめ、之を除去するに在り。之れに依て蒸氣中の沸點低き成分を増大せしむるを得可し。現今の蒸溜装置に於ては、以上の理を應用し、蒸氣に割温凝縮を行はしめ、以て蒸溜を成る可く精確ならしむ可き装置を蒸溜罐に附屬せしむ。之れを精溜塔と稱す。

精溜塔は、直立圓筒形を成せる塔にして、其の内部には種々なる抵抗装置例へば有孔の多數の皿 Tray を備ふ。蒸溜罐よりの蒸氣は精溜塔の下部に入り、塔内の皿の孔を過ぎて上昇する間に一部分冷却せられ、凝縮して各皿に溜り、溢れて順次に流下す。絶えず進入する蒸氣は各皿に溜りし凝縮液を熱して之れに含まるゝ低沸點成分を再び蒸發せしめ、蒸氣は反對に幾分冷却せられて高沸點成分を凝縮す。即ち精溜塔に於ては、各皿に於て蒸溜と割温凝縮とが交互に行はるゝものにして、塔の上部程蒸氣は低沸點成分に富む。而して皿に凝縮せる油も、上部の皿程下部に比し比較的

第 11 圖



11 圖は精溜塔の内部を圖解せるものなり。

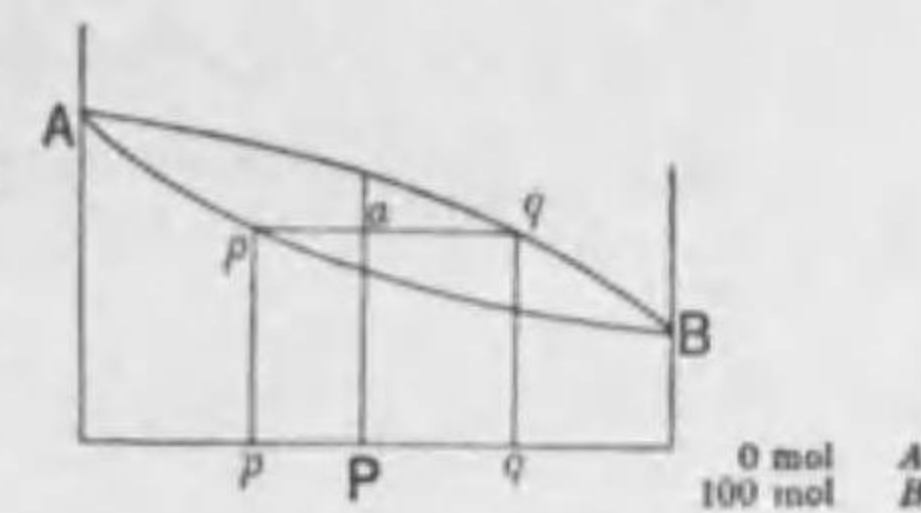
圖に於て A は有孔の皿にして、C は凝縮油の流下管なり。

今第 12 圖を以て沸點組成曲線とし、蒸溜の或る瞬間に於て M を成分 AB の全量とし、m を液の重量、n を蒸氣の重量とすれば、

$$M = m + n$$

第 12 圖

P を沸騰せし以前の全混合液中の B の組成割合とし、p を沸騰後の液中の B の組成割合、q を蒸氣中の B の組成割合とすれば、



$$MP = mp + nq ;$$

$$\therefore \frac{m}{n} = \frac{q - P}{P - p}$$

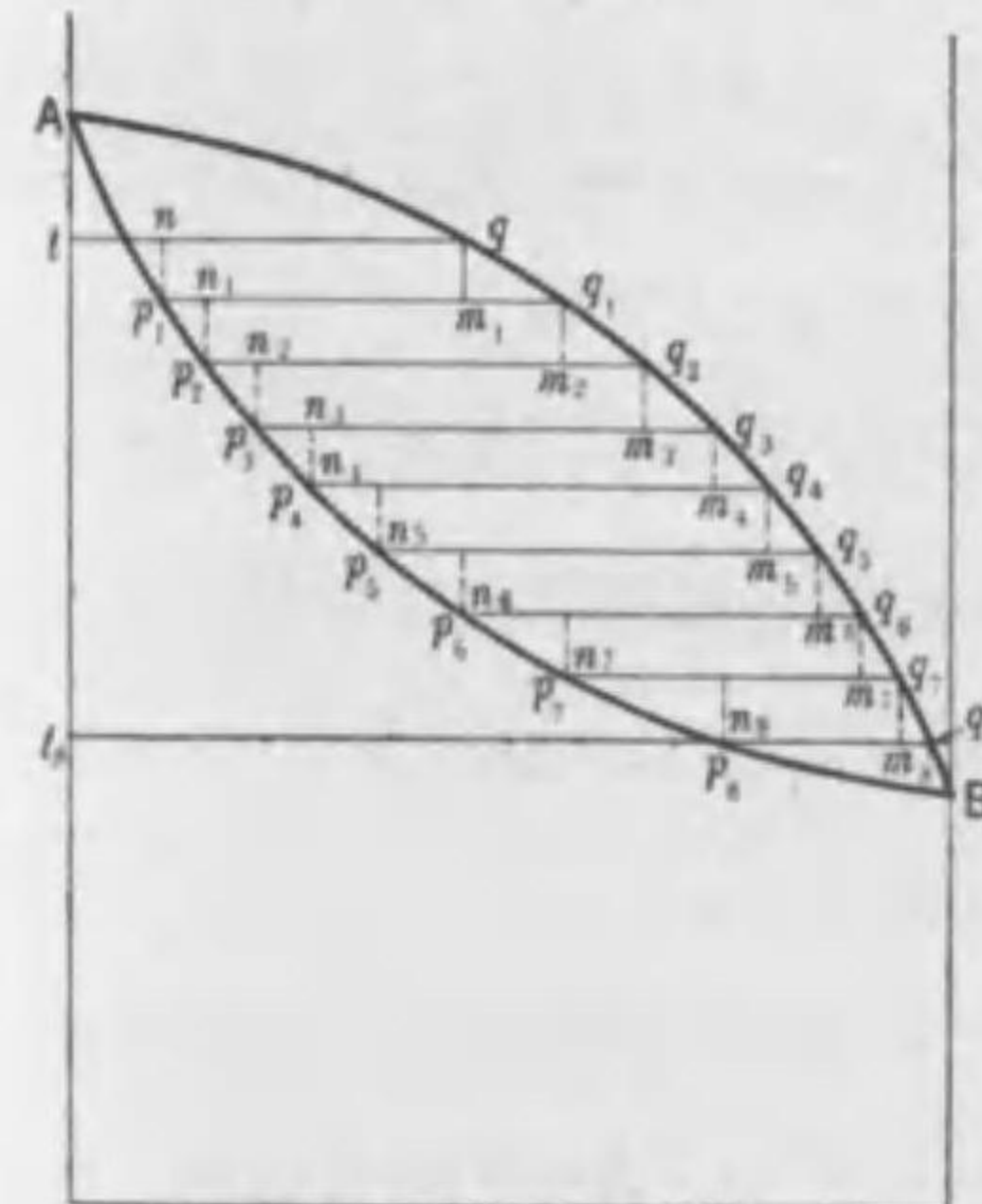
即ち液相及び氣相の割合は、aq 及び pa にて示し得可し。

依て全混合液の量に對する蒸氣の量の割合 = $\frac{Pa}{Pq}$

全混合液の量に對する液の量の割合 = $\frac{aq}{Pq}$

次に精溜塔の作用に就て論ず可し。

第 13 圖



第 13 圖を精溜塔に於ける AB 兩成分混合液の沸點、組成曲線を示すものとす。

今蒸氣が t なる温度及び組成 q にて精溜塔に進入し、塔は 8 個の皿を有するものと假定す。蒸氣は塔の頂上より、比較的純粹なる B 成分を以て去るを以て、最後の皿の温度は B 成分の沸點よりも僅かに高し。而して蒸氣の組成は q₈ にして其の沸點は t₈ なり。

而して最後の皿は p₈q₈ なる線に

て示さる。以上兩極端の温度は t 及び t₈ にして、此の差は 8 個の皿の間に等分に分配せらるゝものと假定す。依て凡ての皿は p₁q₁, p₂q₂, p₃q₃, ……等にて示さる可く、下降する凝縮液の進行は p₁n₁, p₂n₂, p₃n₃, ……等にて示され、上昇する蒸氣の進行は q₁m₁, q₂m₂, q₃m₃, ……等にて表はさる。

今精溜塔の作用を考ふるに、蒸氣 q は皿 p_1q_1 に於て蒸氣 q_1 と凝縮液 p_1 とに分離す。而して前記の如く凝縮液に對する蒸氣の重量は $\frac{p_1m_1}{m_1q_1}$ なり。若し、蒸氣 q の重量が M なりとせば、蒸氣 q_1 及び凝縮液 p_1 の重量は夫々次の如し。

$$q_1 = M \frac{p_1m_1}{p_1q_1}$$

$$p_1 = M \frac{m_1q_1}{p_1q_1}$$

次に蒸氣 q_1 は次の皿に上昇し蒸氣 q_2 及び凝縮液 p_2 に分別す。

$$q_2 = q_1 \frac{p_2m_2}{p_2q_2} = M \frac{p_1m_1}{p_1q_1} \times \frac{p_2m_2}{p_2q_2}$$

更に同様に蒸氣 q_2 は次の皿に上昇す。

斯くして一般に皿の数が多き程、一定の與へられたる熱量に對して分溜は精細となる。任意の皿の數に對して或る適當なる一定の熱量の供給ある時は一定の速度に於て最も有利に精溜を行ふを得可く、それより熱量少き時は温度は降り、多量の低沸點溜分が液化し塔を流下することとなる。逆に熱量が過多なる時は、塔の頂上より去りて冷却器に赴く所の蒸氣は、以上よりも高温を有し、且高沸點溜分を比較的多量に含むに到る。

是れに依り一定量の所要溜分に對して、最高の熱効率を以て作用する精溜塔は、流下する所の凝縮液の量が最少なるものなることを認め得可し。而して此のことは主として皿の數、皿の構造、塔の大きさ等に關係す。

水蒸氣蒸溜の理論 AB なる兩種の成分が全く溶解せざる性質の場合には其の混合液に於て A 及び B は各獨立に自己の蒸氣壓を示す。従て該混合液の蒸氣壓は、A 及び B の蒸氣壓の和に等し。之れに依り該混合物は AB の何れよりも著しく低き温度に於て沸騰す。石油と水とは殆ど溶解せざる

液體と考へ得可きを以て以上の場合に該當す。

次に溶解せざる AB 兩液の混合液が、 t なる温度にて沸騰するとし、此の時の AB の蒸氣壓を夫々 P_A, P_B とし、氣態に於ける分子量を夫々 M_A, M_B とすれば、 l の混合蒸氣は温度 t の A 蒸氣と B 蒸氣とを各 $1l$ 宛を含む。依て $0^\circ\text{C}, 760\text{mm}$ に於ける A 蒸氣及び B 蒸氣の容積は次式の如し。

$$\text{A 蒸氣の容積 } (l) = \frac{273 \times P_A}{(273+t) \times 760}$$

$$\text{B 蒸氣の容積 } (l) = \frac{273 \times P_B}{(273+t) \times 760}$$

以上の容積を夫々重量 (W_A 及び W_B) に換算すれば次の如し。

$$W_A = \frac{273 \times P_A}{(273+t) \times 760} \cdot \frac{M_A}{22.4}$$

$$W_B = \frac{273 \times P_B}{(273+t) \times 760} \cdot \frac{M_B}{22.4}$$

依て AB 兩液の溜出重量の割合は次式の如し。

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{P_A M_A}{P_B M_B}$$

然るに石油の水蒸氣蒸溜に於ては、多量の水が石油と共に存在するにあらずして、ボイラーよりの高壓水蒸氣を蒸溜罐中の殆ど常壓の油中に少量宛吹込むものにして、水蒸氣の温度は 100°C に降らずして之れより高く、即ち過熱の状態に在り。今過熱水蒸氣が温度 T に於て油に吹込まれるものとし、

此の場合の石油の蒸氣壓を P_B とすれば、水蒸氣の蒸氣壓は $760 - P_B$ なり。依て石油の重量 W_B に對して吹込まれる可き水蒸氣の理論數量 W_A の割合は次式の如し。

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{(760 - P_B) \times 18}{P_B M_B}$$

然れども實際作業に於ては、水蒸氣を均一に油中に吹込むことは頗る困難なるを以て、一般に計算量の約 2 倍重量の水蒸氣を使用す。

今溜出液が 10 % の水及び 90 % の石油より成るものとし、又該石油がペンタデカン $C_{15}H_{32}$ (分子量 212, 沸點 $270^\circ C$, 比熱 0.497) なりと假定すれば、上式より P_B を求め得可く又は次の如くして $C_{15}H_{32}$ の分壓を求め得可し。

$$\text{水蒸氣のモル數} = \frac{10}{18} = 0.555 \text{ モル}$$

$$C_{15}H_{32} \text{ のモル數} = \frac{90}{212} = 0.424 \text{ モル}$$

$$\text{合計} \quad 0.979$$

$$\text{水蒸氣のモル\%} = \frac{0.555}{0.979} \times 100 = 56.7$$

$$C_{15}H_{32} \text{ のモル\%} = \frac{0.424}{0.979} \times 100 = 43.3$$

$$C_{15}H_{32} \text{ の分壓は } 760 \times 0.433 = 329 \text{ mm}$$

$C_{15}H_{32}$ の 329 mm の壓に於ける沸點は約 $238^\circ C$ にして、單獨の場合の沸點に比し遙かに低し。

若し溜出液が 20 % の水を含める場合には同様の計算に依り $C_{15}H_{32}$ に於ける分壓は 192 mm となり、其の沸點は約 $218^\circ C$ となる可し。

水蒸氣蒸溜に於ては、上述の如く油の沸點以下の溫度に於て蒸溜を行ひ得可く、又蒸溜時間を短縮することを得。従て蒸溜中に高温の爲めに多少分解せらるゝ恐れある潤滑油分の

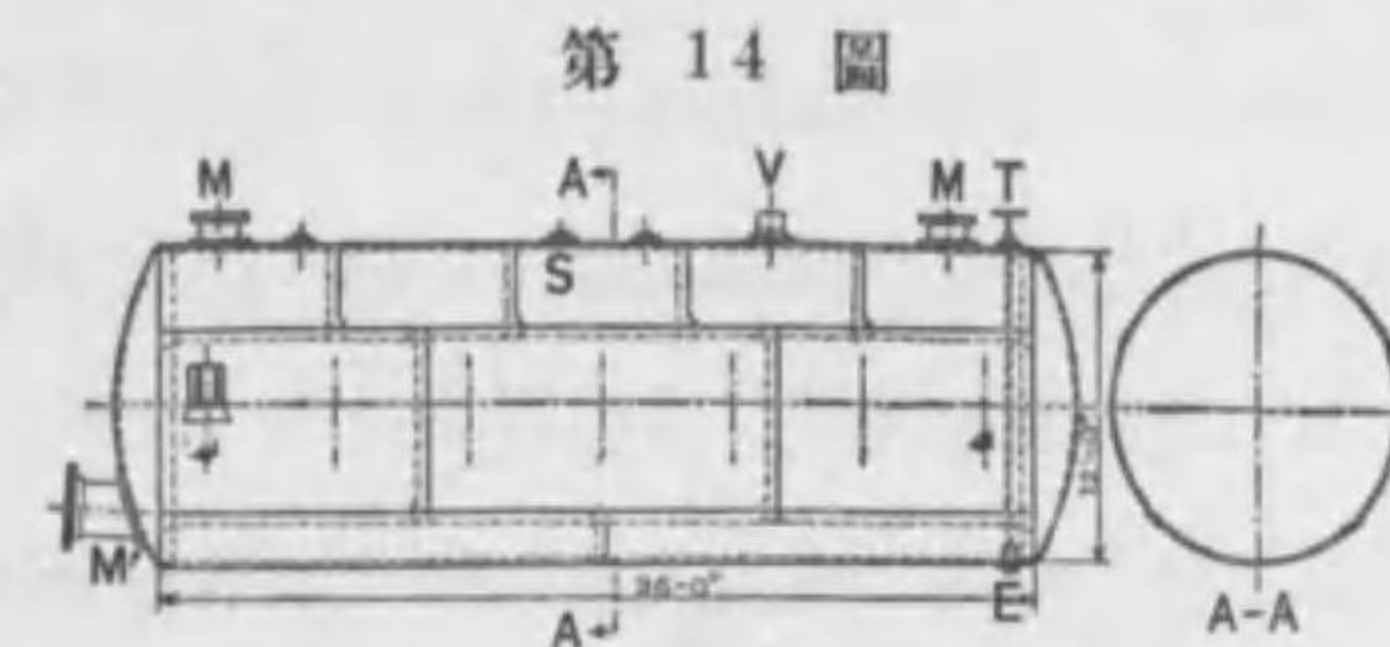
蒸溜等に應用せらる。

原油蒸溜に於ては、ガソリン分の溜出し終る頃より水蒸氣を吹込み蒸溜の進むに従ひ、水蒸氣を増加す。而して水蒸氣要量は原油の性質に依て異り、普通には溜出油の分量に對し 25 % 以下なり。而して低沸點溜分を含まざる重質原油の場合には 35 % にも達することあり。

猶真空蒸溜法及び加壓蒸溜法等の理論は別項に記載す可し。

3. 單獨蒸溜罐 單獨蒸溜に使用せらるる普通の蒸溜罐は圓筒罐 (タンク罐) Tank Still, Shell Still と稱し、鋼製の横置式圓筒形をな

し、第 14 圖は其の外形を示す。



圖は米國に於て

専ら使用せらるるものにして、本邦に於ても同様なり。圖は張込容量 615 靴のものにして、 M' は 24 in マンホール、 MM は 18 in マンホール、 V は 12 in 蒸氣發生管、 S は 2 in 水蒸氣管、 E は 4 in 殘油拔出口、 T は其の栓なり。其他安全瓣、石油張込口を設け罐内には水蒸氣鐵管を備ふ。胴の長さ 36 f, 直徑 12 f にして長さは一般に直徑の 3 倍とす。罐壁は凡て厚さ $\frac{1}{2}$ in の鋼板より成り、底板は 2 枚、側板は 3 枚、頂板は小なる板を使用す。近年底板、側板、頂板とも各一枚板にて製作せられ、合計 4 枚の鋼板より成るものあり。紙接を成る可く制限せん爲めなり。兩端の板は鏡板と稱し、稍突出せしむ。以上を加熱爐に据付け下方より直火にて加熱するものとす。罐の上部及び鏡板等は凡て完全に保温材を塗布して熱の放散を防ぐ。保温材としては石棉製の保温材を最良とす。右方の圖は A-A の切斷面を示す。

單獨蒸溜罐の寸法及び張込容量は次表の如し。

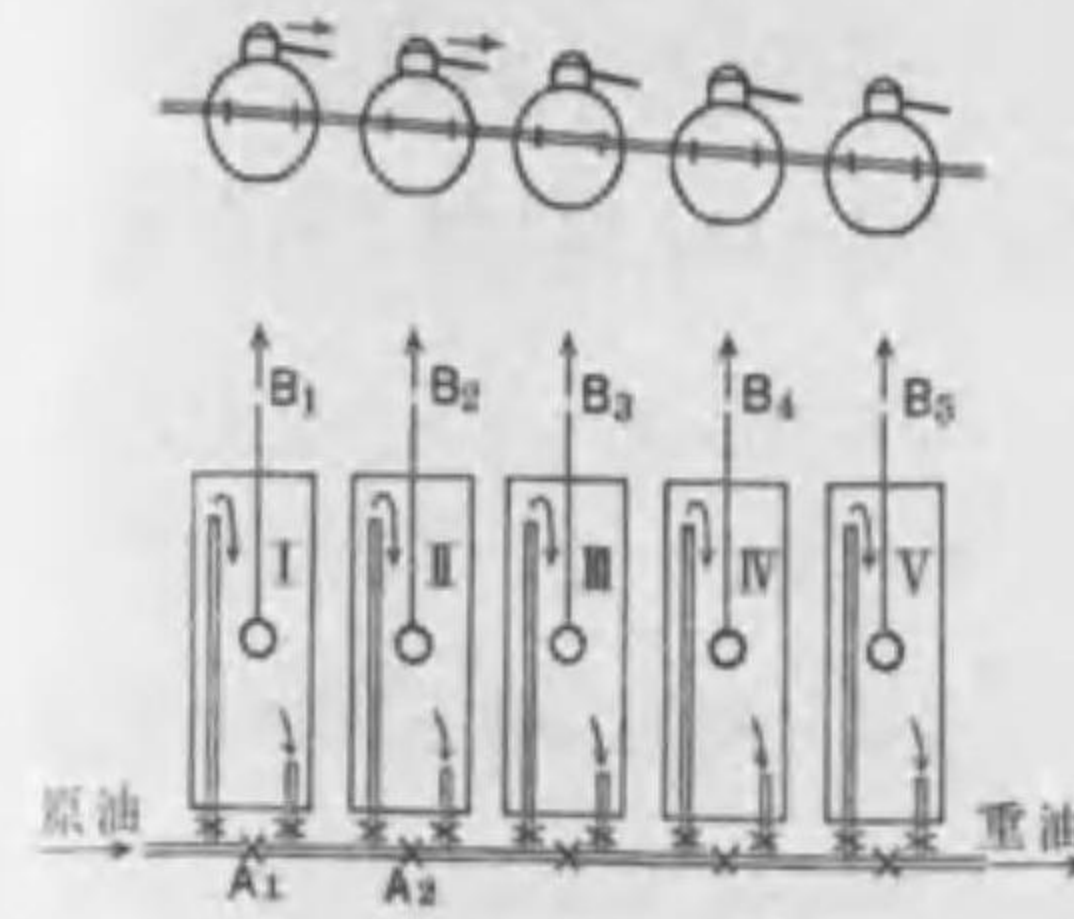
張込容量(箱)	全容量(箱)	直径 ft	長さ ft	蒸氣發生管直径 in
180	214	8	24	8
350	416	10	30	10
615	725	12	36	12
1,000	1,150	14	42	14
1,200	1,416	15	45	15

單獨蒸溜罐に於ては原油を仕込み、下方より直火にて加熱す。發生する蒸氣はコンデンサーを通して凝縮せしめ、溜出油の比重を測定し一定の半製品受タンクに導く。一般に重油を殘油とす。重油は高温を有するを以て熱交換器を通し、其の熱を張込む可き原油に與へ、以て餘熱を利用す。

4. 連續蒸溜裝置 連續蒸溜罐として最も古くより行はるるものは、普通の横置式圓筒罐を數個乃至十數個互に管にて連絡せしめ、各罐の水平位置を順次に異らしめたるものなり。從て第一の最高位置の罐に一定量宛の原油を絶えず注入する時は、油は重力に依り次第に第二、第三の順序に多數の罐を通過し、又第一罐より以下の罐の温度は順次に次第に高温ならしめ、以て各罐に於て夫々各種異りたる分溜油を得可く、最後の罐よりは絶えず殘油、即ち重油を流出す。第 15 圖は以上の説明圖にして、上部は正面圖、下部は平面圖なり。

圖に於て原油は I より次第に II, III 等の罐に入る事矢にて示すが如し。

第 15 圖



而して各罐に於て發生せし蒸氣は夫々 $B_1 B_2 B_3 \dots$ 等の蒸氣管よりコンデンサーに赴く。 $A_1 A_2 \dots$ なる瓣は平常は閉鎖すれども若し或る罐、例へば II が故障を生じたる場合に於ては II 罐に於ける油の出入管の瓣を閉ぢ、 A_2 を開き以て I 罐よりの油を直接に III 罐に導入せしむ。

以上の如き連續蒸溜罐の利點は、(1)連續作業なるのみならず、罐の加熱面及び罐内の油の蒸發面大なるを以て蒸溜能力大なり。(2)單獨蒸溜の場合の如く一回蒸溜毎に罐を冷却することなく、又熱交換器に依り熱の利用が容易に行はるるを以て燃料の消費量少し。(3)一蒸溜罐の温度の變化少きを以て罐の破損すること少きこと等なり。

パイプ・スチル Pipe Still パイプ・スチルは煉瓦積爐内に 3~4 in 鐵管を多數に水平に取附け、其の兩端を夫々接続して長き連續せる蛇管としたるものにして、此の中に原油又は其他の原料油を通し、周圍より加熱する如くしたるものなり。斯くして加熱せる油は次に大なる容積の塔、例へば精溜塔に入り、蒸發及び割温凝縮を行はしめ、種々なる分溜油を別ち、重油は精溜塔の下底より拔出す。フォスター式パイプ・スチルに於ては、以上よりの重油を更に他のパイプスチルに通じて加熱し、之れを真空精溜塔に通じて真空蒸溜に依て各種の

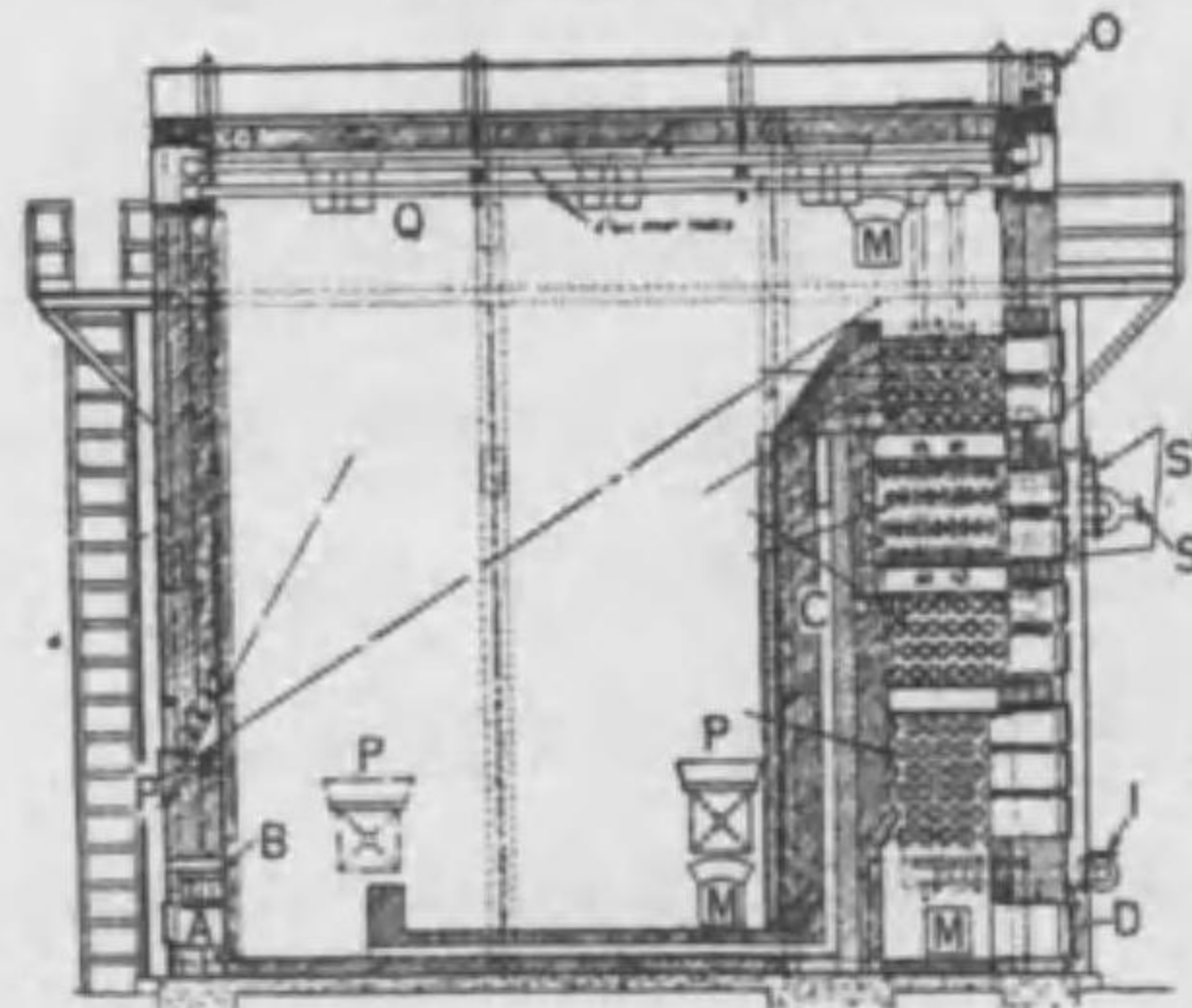
分溜油を別ち、連続的に作業す。

パイプ・スチルに於ては原油が加熱鐵管中を流れて加熱せらるゝものなるが、其間に原油が局部的に過熱せられて熱分解を起すを防止する爲め、油の流速を充分に大ならしめ亂流 Turbulent Flow の状態たらしむるを要す。而して油は鐵管中を流るゝ間に漸次に温度高まり蒸氣を發生し従て容積を増加するを以て、流速は益々増加す。例へば或る蒸溜に於て原油の入口に於て毎分 150~180 ft の流速が、其の出口に於ては毎分 50,000 ft に達する場合あり。

猶パイプ・スチルに於て加熱管の加熱には、普通に主として輻射熱を利用し、以て原油の過熱せらるゝを防止す。

第 16 圖はフォスター式パイプ・スチルの加熱爐及び加熱管を示したるものなり。

第 16 圖

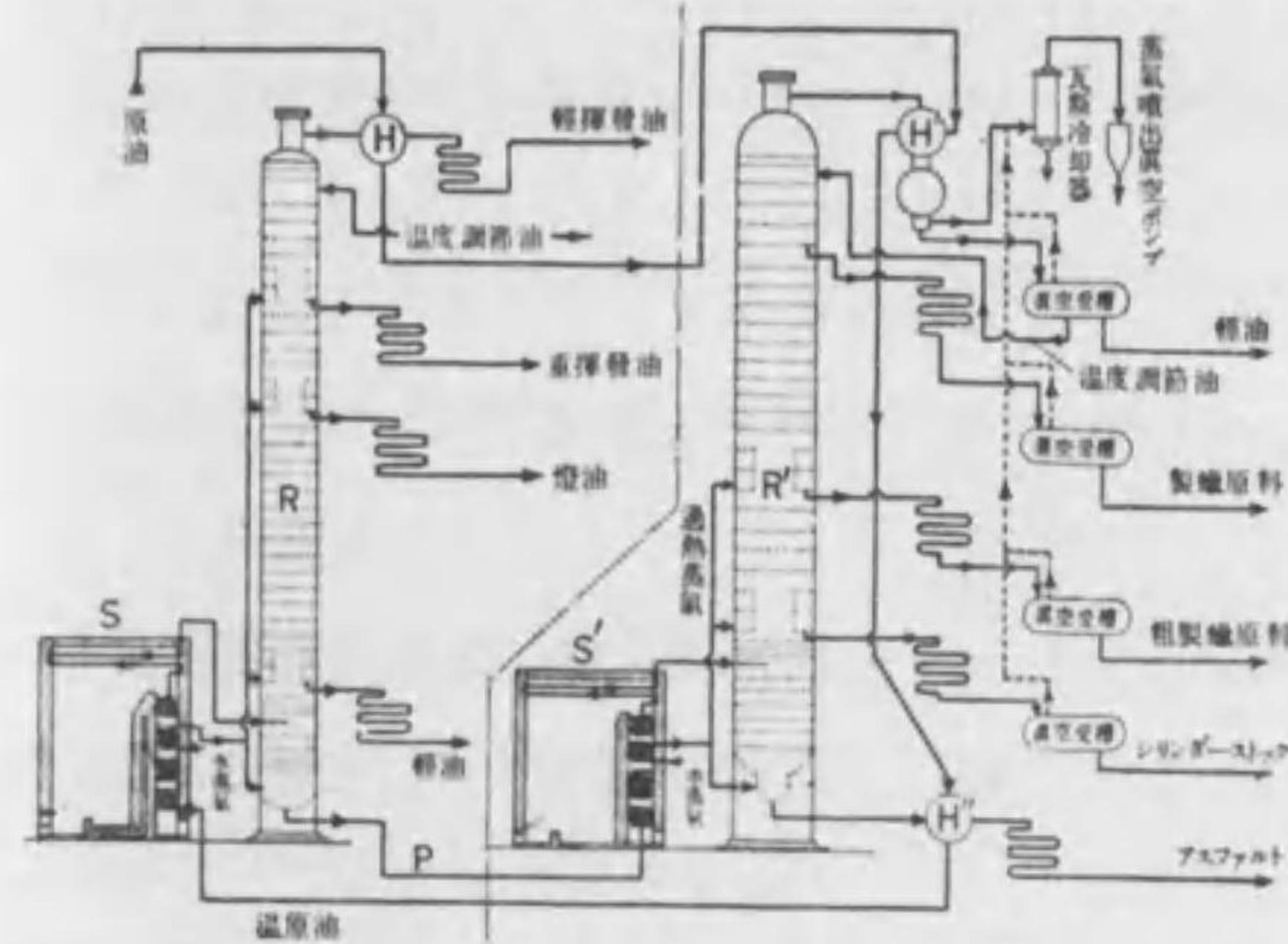


圖に於て原油は I より入り、多數の加熱管を往復して上方に出で、更に天井の加熱管 Q を經て O より外出し、此の加熱油は精溜塔に入る。天井の加熱管は輻射熱に依て熱せらる。然るに C なる壁の後方の加熱管は上より下降する燃焼ガスに依て熱せらるゝに依り對流に依て熱せらる。猶 D はダンパー、M はマンホール、P は覗孔、S 及び S' は夫々過熱蒸氣の出口及び入口、A は燃焼用の空氣入口、B はバーナーの

挿入口なり。猶加熱管の外部は鑄鐵製波狀環にて包み以て加熱面積を増し、油の過熱を防ぎ、且鐵管の酸化を防止す。

フォスター式パイプ・スチルの全装置は第 17 圖に示すが如し。

第 17 圖



本装置は、常壓蒸溜装置と真空蒸溜装置とを組合せたるものにして、前者に於て原油を蒸溜し、残油を更に後者に於て真空蒸溜にかけ、以て連続的に凡ての分溜油を收得するものなり。

先づ原油をポンプにてガソリン蒸氣熱交換器 H、輕油蒸氣熱交換器 H'、罐殘油熱交換器 H'' に送り豫熱し、之れを常壓パイプ蒸溜罐 S に送る。是れにて加熱せられ常壓精溜塔 Atmospheric Tower R の底に入り塔を上る。高沸點分は液化して塔を下り、低沸點分は塔を上る。之れに依て塔の途中より重質ガソリン、燈油、輕油を得可く、塔の頂上より輕質ガソリンを得。而して塔底に溜りし殘油は、管 P に依り熱油ポンプを經て減壓パイプ蒸溜



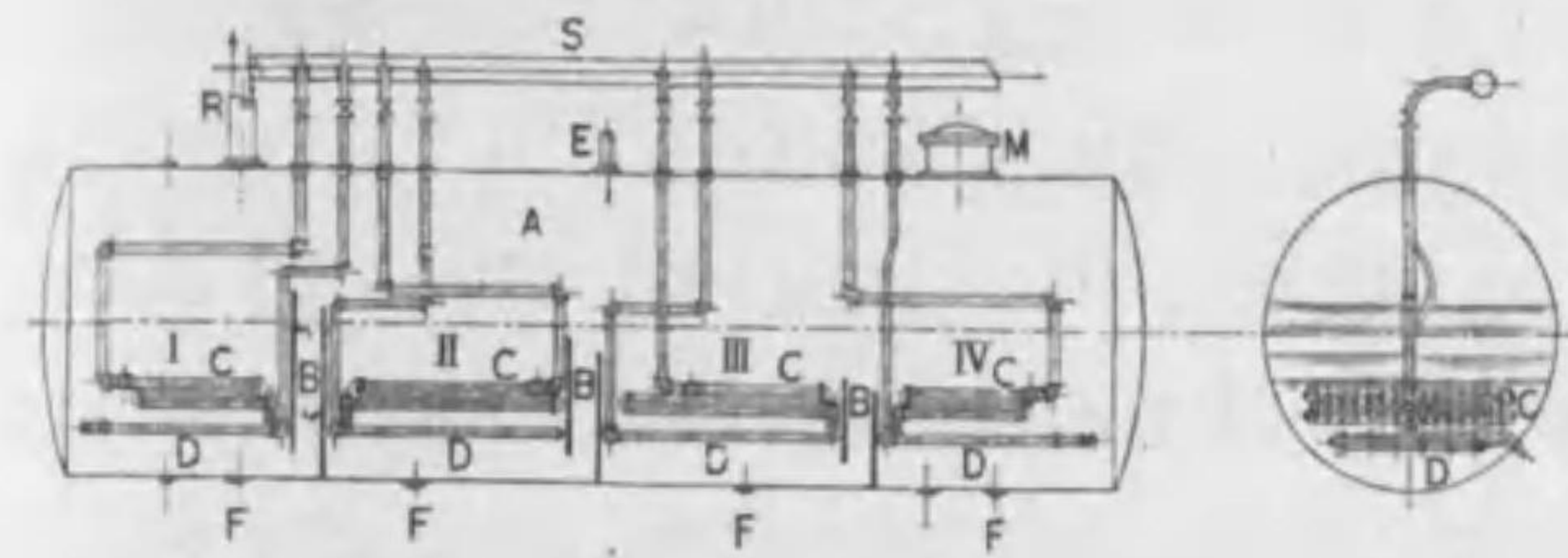
罐 S' に入り再び加熱せられ、次に真空精溜塔 Vacuum Tower R' の底部に入る。此の塔は蒸氣ジェット式真空ポンプと連結せるを以て内部は著しき減壓（一般に約 50 mm）を示す。加熱せられたる罐殘油は此の塔に噴出し減壓に依て精溜を受け、最も輕き輕油蒸氣は頂上より出で熱交換器 H' に入りて熱を原油に與へ、コンデンサーを経て真空受槽に入る。塔の途中より製蠟原料、潤滑油原料を得可く、底部には優良なるアスファルトを殘留す。これは H'' なる熱交換器を経て原油を豫熱し、更に冷却器を経て適當に冷却せる後流出せらる。猶何れの精溜塔に於ても途中の分離器に溜れる油中に過熱蒸氣を吹込み輕き油分を蒸發せしむ。精溜塔の頂部には、油蒸氣の溫度を調節する爲めに調節油としてガソリン分を霧狀に吹込む。

フスター式パイプ・ステルを從來のタンク罐に比較する時は、(1)蒸溜能力極めて大なること、(2)作業費尠きこと、(3)燃料費尠きこと、(4)原油の熱分解を起す程度最も尠く、且分溜良好なるが爲め、再蒸溜の要なく、品位優良にして且製品の收率大なること、(5)加熱管内の油量少量なる爲め油の漏れて引火することあるも災害は極めて小なること等の利あり。

一罐式連續蒸溜罐 外觀は上記の單獨蒸溜罐と同一にして唯其の内部を數室に分割し、上部は互に連絡し、各室には直接及び間接の水蒸氣蛇管を設く。各室の仕切壁は順次に低くし、第一室に張込みたる原料油は次第に第二室、第三室等に溢流し易からしむ。本装置は一般にガソリン分の連續蒸溜に行はれ、又潤滑油分に含まるゝ輕油分のみを連續的に溜出除去するが如き場合に使用せらる。第 18 圖はガソリンの連續

蒸溜に行はるゝ一罐式連續蒸溜装置を示す。

第 18 圖



圖中 A は蒸溜罐にして、内部は B なる仕切板にて四室に分割せられ、I 室より IV 室に到るに従ひ油面が低下する様に仕切板を次第に低からしむ。S は水蒸氣管にして、それより各室に間接蒸氣蛇管 C 及び直接蒸氣蛇管 D を分岐せしむ。E は安全弁、M はマンホール、F は抜出口、R 管は此の上の精溜塔と連絡し、熱交換器にて豫熱せられたる原料油は精溜塔の上部に入り、之れを下降する間に最も揮發し易き溜分を發散し、終に I 室に入り、次第に IV 室の方向に流れて蒸溜を受け、殘る油は連續的に IV 室より拔出され、一般に熱交換器に入り、此の中にて原料油を豫熱す。

第三節 熱交換器

1. 總說 石油の蒸溜に於て發生する蒸氣又は殘油の有する熱を、蒸溜罐に張込む可き原料油に與ふことは、蒸溜に要する燃料の節約となる。殊に罐殘油は最も高温を有するを以て、其の熱の利用は最も重要なりとす。熱交換器 Heat Exchanger は、此の目的の爲めに温度高き石油蒸氣又は石油を冷却し、其の熱を温度低き石油に與ふる装置なり。

2. 熱交換器の理論 熱油と冷油との間に交換せらる可き

熱量を Q とし、熱の損失なきものとすれば、

$$Q = M_1 c_1 (T_1 - t_1) = M_2 c_2 (t_2 - T_2)$$

上式に於て M は油量、 c は比熱、 T は油の初温、 t は油の終温、指数 1 は熱油、2 は冷油を示す。

次に熱交換器の材料たる鐵壁を通して熱が傳導する場合に其の傳導する熱量は鐵壁の兩側に於ける熱油及び冷油の温度差に依るものなれども、其の温度差は均一ならざるを以て平均温度差を求むるを要す。

今 θ_i を兩油の温度の初差とし、 θ_f を終差とすれば、平均温度差 θ_m はグラスホーフの式に依り、
Grashof

$$\theta_m = \frac{\theta_i - \theta_f}{\log_e \frac{\theta_i}{\theta_f}} = \frac{\theta_i - \theta_f}{2.3026 \log_{10} \frac{\theta_i}{\theta_f}}$$

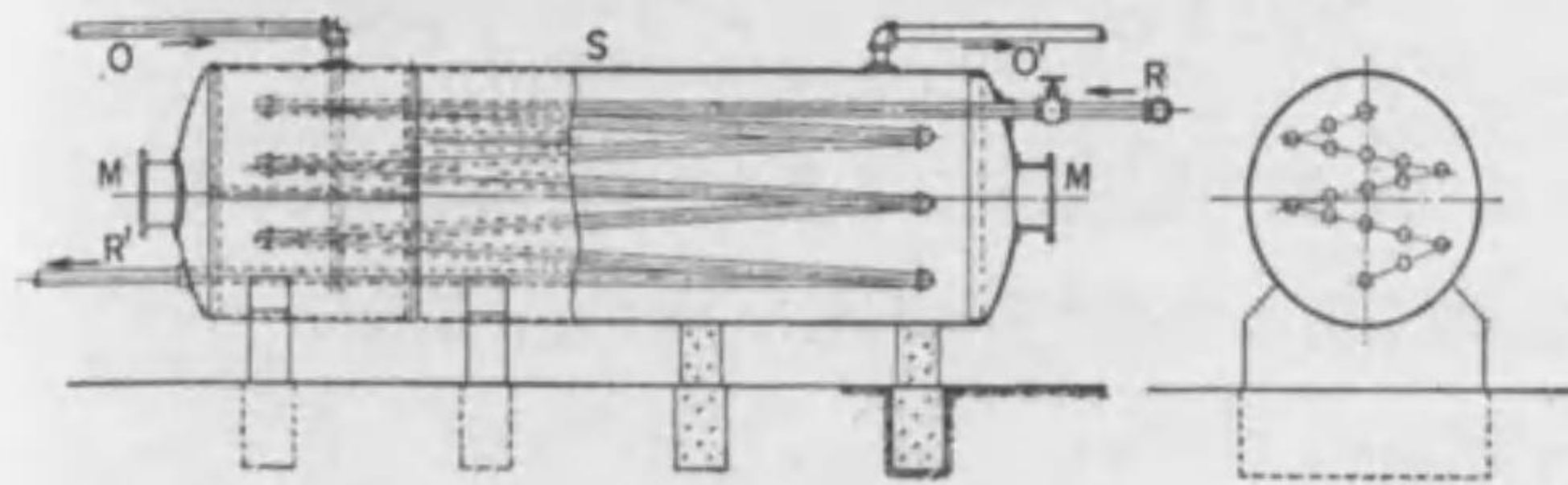
又厚さ 1 mm, 面積 1 m² の金屬の壁を通して温度差 1°C に對し 1 hr に移動する熱量、即ち熱移動率を K とすれば熱交換器の冷却面積 S は次の如し。

$$S = \frac{M_1 c_1 (T_1 - t_1)}{K \theta_m}$$

3. 熱交換器の構造 熱交換器には種々なる形態あれども一般に使用せらるゝものは次の圖に示すが如し。

第 19 圖は殘油の熱を利用するに使用せらるゝものにして、左圖は正面縦斷圖、右圖は正面横斷圖を示す。R より蒸溜罐よりの熱き殘油を蛇管中に通じ R' より出で、O よりタンクよりの原料油を蛇管の外部に入れ、之れは加

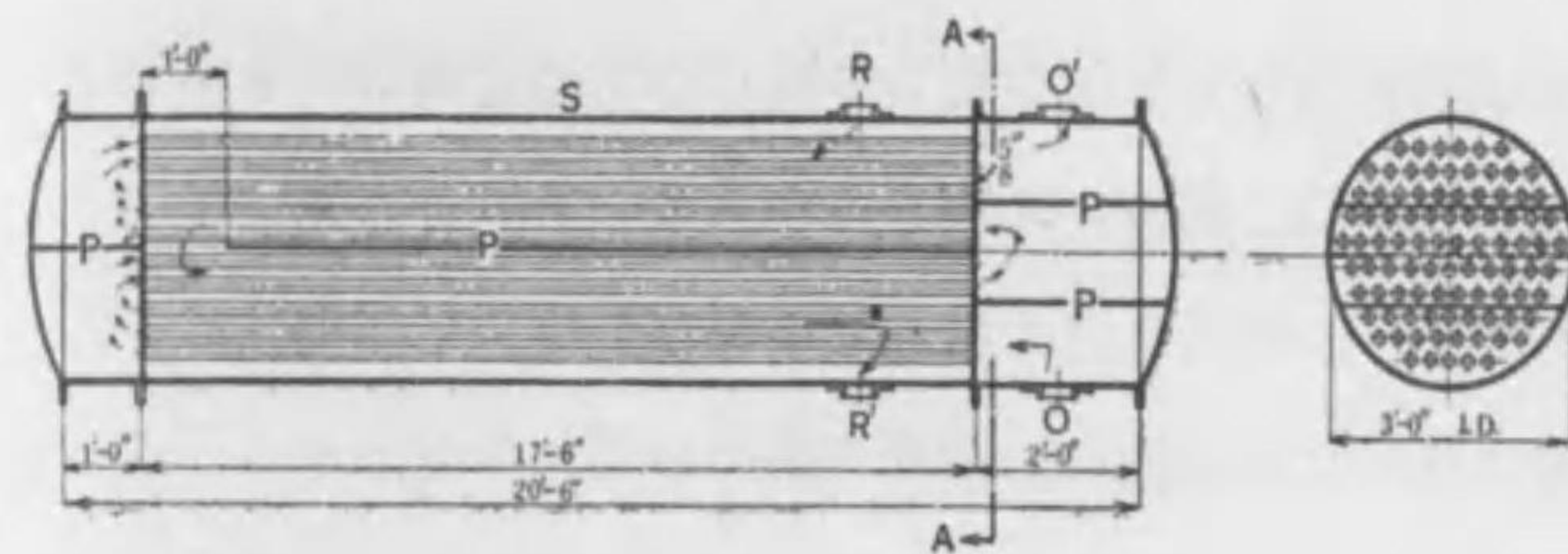
第 19 圖



温せられて O' より出づ。M は仕事口なり。

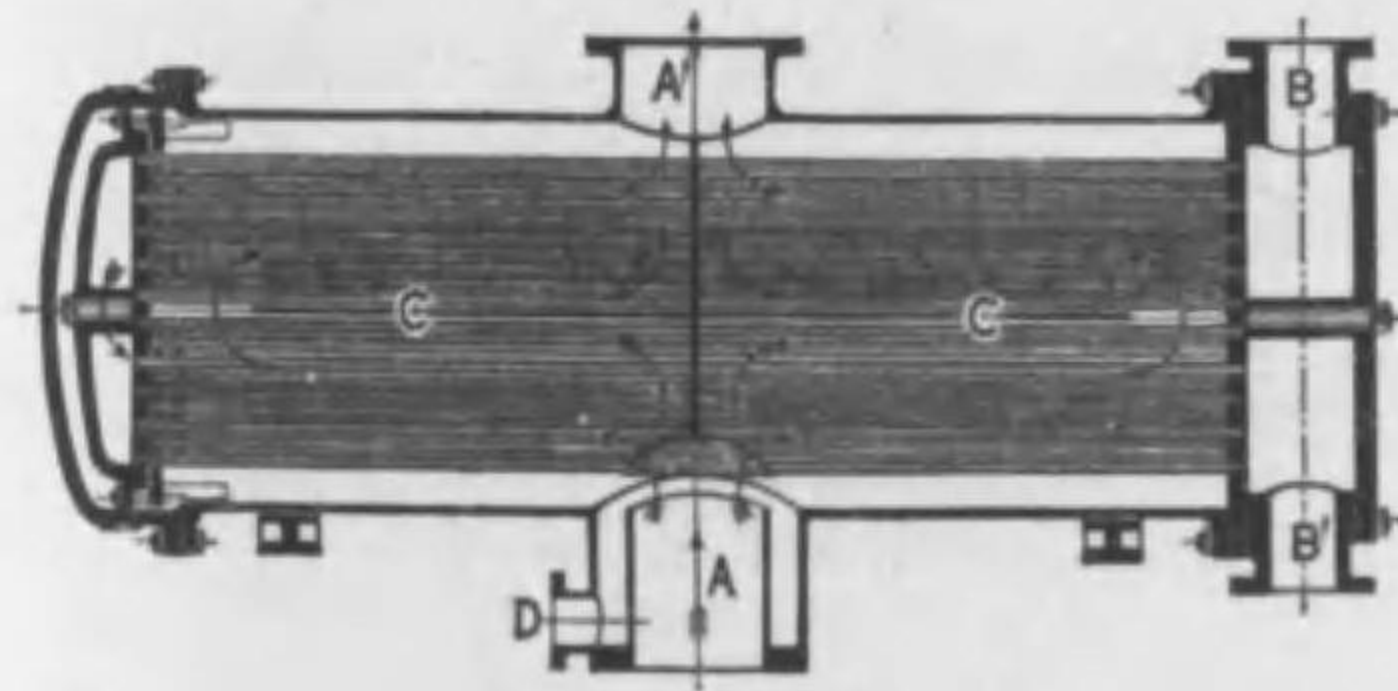
第 20 圖も以上と同様に使用せらるゝ熱交換器にして、殘油は R より入

第 20 圖



り管外を過ぎて R' より出で、原料油は O より入り、細管の内部を過ぎ矢の如く進みて終に O' より出づ。P は何れも仕切り板なり。

第 21 圖



第 21 圖はロス Ross 式熱交換器にして、熱き石油蒸氣は A より入り、管外を経て A' より出づ。原料油は B より入り、管内を

通じて B' より出づ。C は仕切り板なり。又 D は凝縮油の流出口なり。

第四節 コンデンサー (冷縮器)

1. 總説 蒸溜装置より發生せる蒸氣は必要に応じて熱交換器を通じて其の熱を利用し(第三節)、最後にコンデンサー(冷縮器) Condenser に通し、十分に冷却して液化す。冷却剤としては一般に水又は空氣を使用し、殊にガソリンの如き低沸點溜分の場合には成る可く冷たき水を要し、高沸點溜分の場合には屢々空氣を使用することあり。コンデンサーに於ては石油蒸氣を液化し更らに夫れを常溫迄冷却するを要す。水蒸氣蒸溜の場合には更らに水蒸氣の冷縮を必要とす。コンデンサーは熱交換器と同様に金屬壁を通して兩側に於ける溫度の異なる流體間の熱移動に關するものなり。

2. コンデンサーの理論 石油蒸氣の冷縮に於て奪ふ可き熱量は(a)蒸氣の冷却及び液化、(b)液化せる分溜油の冷却に關係す。以上の中蒸氣の液化は氣化熱に關するものにして最も不定なり。殊に水蒸氣を吹込む場合には一層複雑なりとす。今(a)の場合の溜出油 1 kg 當りの熱量 (Cal) を Q_a とし(b)の場合の溜出液 1 kg 當りの熱量 (Cal) を Q_b とすれば、コンデンサーの水が奪ふ可き全熱量 Q は、

$$Q = Q_a + Q_b$$

而して(a)の場合に於ける冷却面積を S_a 、熱移動率を K_a 、平均溫度差を θ_{ma} とし、(b)の場合に於ける冷却面積を S_b 、

熱移動率を K_b 、平均溫度差を θ_{mb} とすれば、

$$Q_a = K_a S_a \theta_{ma} \quad \therefore S_a = \frac{Q_a}{K_a \theta_{ma}}$$

$$Q_b = K_b S_b \theta_{mb} \quad \therefore S_b = \frac{Q_b}{K_b \theta_{mb}}$$

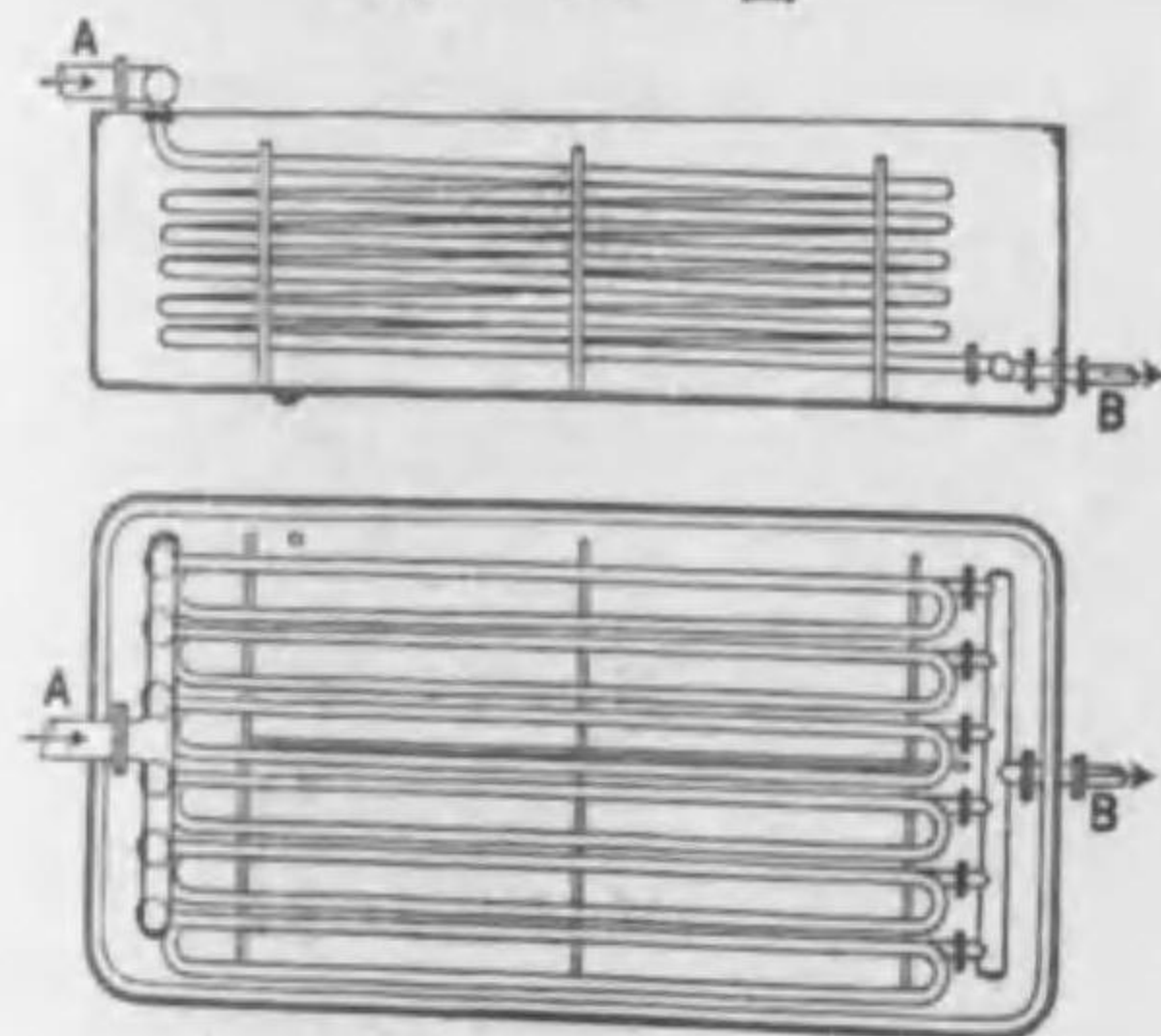
依て溜出油 1 kg に對し上記 (a) (b) の場合に要する全冷却面積 (m^2) S は次の如し。

$$S = S_a + S_b = \frac{Q_a}{K_a \theta_{ma}} + \frac{Q_b}{K_b \theta_{mb}}$$

以上は理論的考察なれども、實際には油が冷却面に附着し熱の傳導を不良ならしむるを以て、計算面積よりも著しく増すを要し、時として2倍とすることあり。水蒸氣を吹込む場合には、水蒸氣の凝縮と冷却とに要する面積を更に加ふるを要す。但し水蒸氣の使用の爲めに石油の沸點の降下をも考慮する要あり。

一般に原油の蒸溜に要するコンデンサーの冷却面積は溜出

第 22 圖



油 1 hr, 100 l に對し
2.5~3.5 m^2 、重油に
於て 4~5 m^2 、ガソ
リンに於て 5~6.5 m^2
なる可し。

冷却水量 コン
デンサーに於て溜出
油 1 kg 當りに必要

コンデンサーの冷却面積

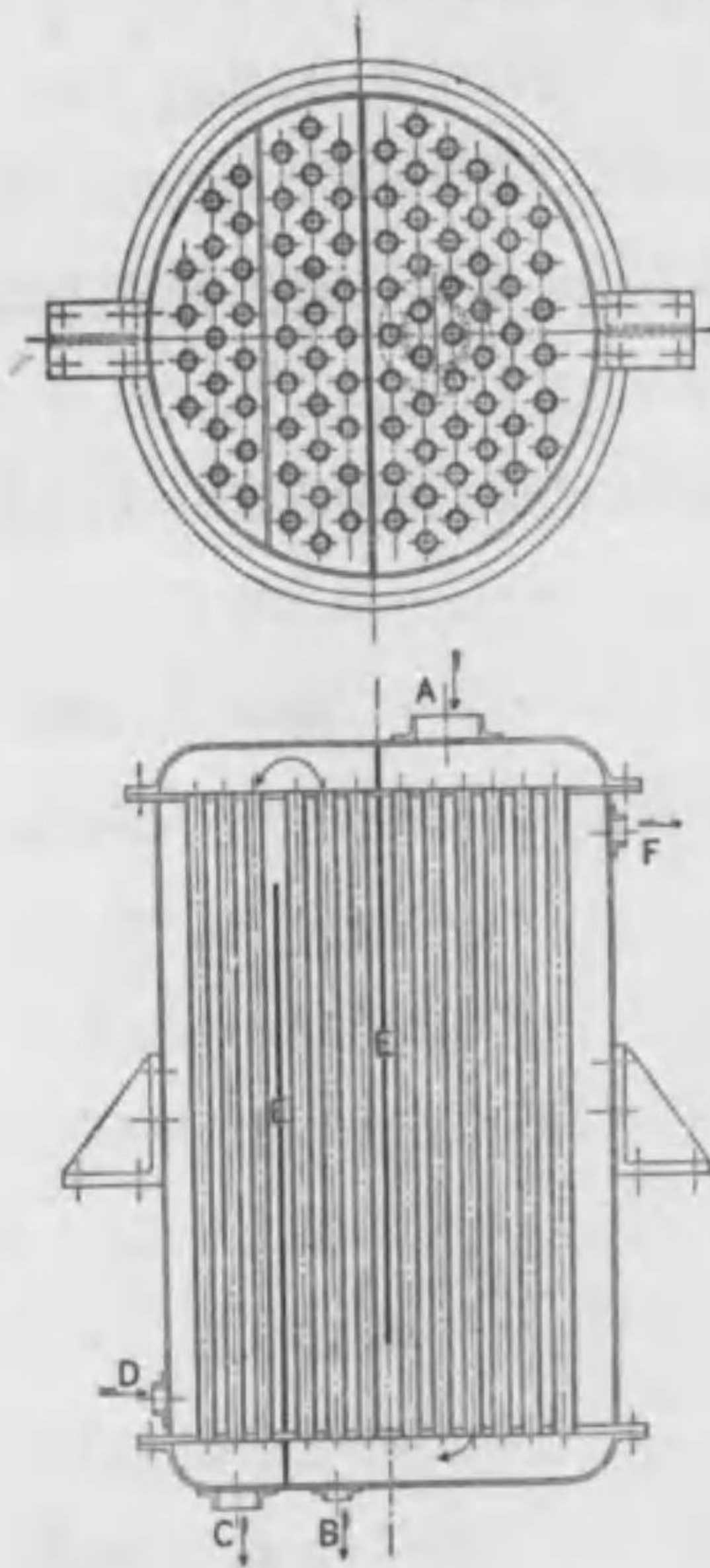
なる水量を W とし、コンデンサー入口の水の温度を t、其の出口の温度を T とすれば、

$$W(T-t) = Q_a + Q_b$$

$$\therefore W = \frac{Q_a + Q_b}{T-t}$$

実際には冷却水量は著しく多量を要し、一般に 1 hr 當り溜出油の容積の 8~10 倍の水を要す。

第 23 圖



水蒸氣蒸溜の場合は水の氣化熱大なるを以て特に考慮に加ふ可し。

3. コンデンサーの構造

最普通なるは箱形コンデンサー Box Condenser にして、方形鐵槽中に水を通じ、此の中に蛇管を設け、蛇管中に石油蒸氣を通じて冷却す。第 22 圖は之れを例示す。上圖は側面圖にして下圖は平面圖なり。

A は石油蒸氣の入口、B は油の出口とす。此のコンデンサーは大形にして、又冷却水の流速速く、且水に溶解せる空氣泡が管の表面に附着し以て熱移動を害する缺點あり。利點は鐵槽中に多量の水存在するを以て一時給水に故障を生

ずるも直ちに凝縮を害することなきに在り。

第 23 圖は管狀コンデンサー Tube Condenser と稱し、上圖は切斷平面圖、管狀コンデンサー 下圖は縱斷正面圖なり。多數の管を大なる鐵製圓筒内に設けたるものにして、蒸氣は A より入り、管内を過ぎ凝縮せる油は B より出で、凝縮せざる蒸氣は C より出づ。冷却水は D より入り管の外部を通り仕切り板を回して F より出づ。E は仕切り板なり。

此のコンデンサーの利點は小形にして、且冷却充分なることなり。缺點は冷却水量少きを以て停電に依り給水の故障に當り直ちに内部の温度上昇し、凝縮を不能ならしむるに在り。従て此の場合に處する特別の設備を要す。

第五節 蒸溜操作概説

1. 原油の脱水 原油は多少の水分を含むを以て蒸溜前に脱水す。一般に行はるゝ方法は加熱法にして、原油タンク中に蒸氣蛇管を設け、又は重油の廢熱を利用して加熱し、水分を沈降分離せしむ。又は原油を蒸溜罐に入れ加熱し、底に分離せる水を拔出す。此外に遠心分離機を使用することあり。最も頑固に乳状態をなせる水分はコットレル氏の電氣脱水装置に依る。高壓電流に依り水の微粒子を磁場の方向に並列進行せしめ、以て微粒子を合體せしめて大なる水滴とし、沈降分離せしむるものなり。米國に於て行はる。

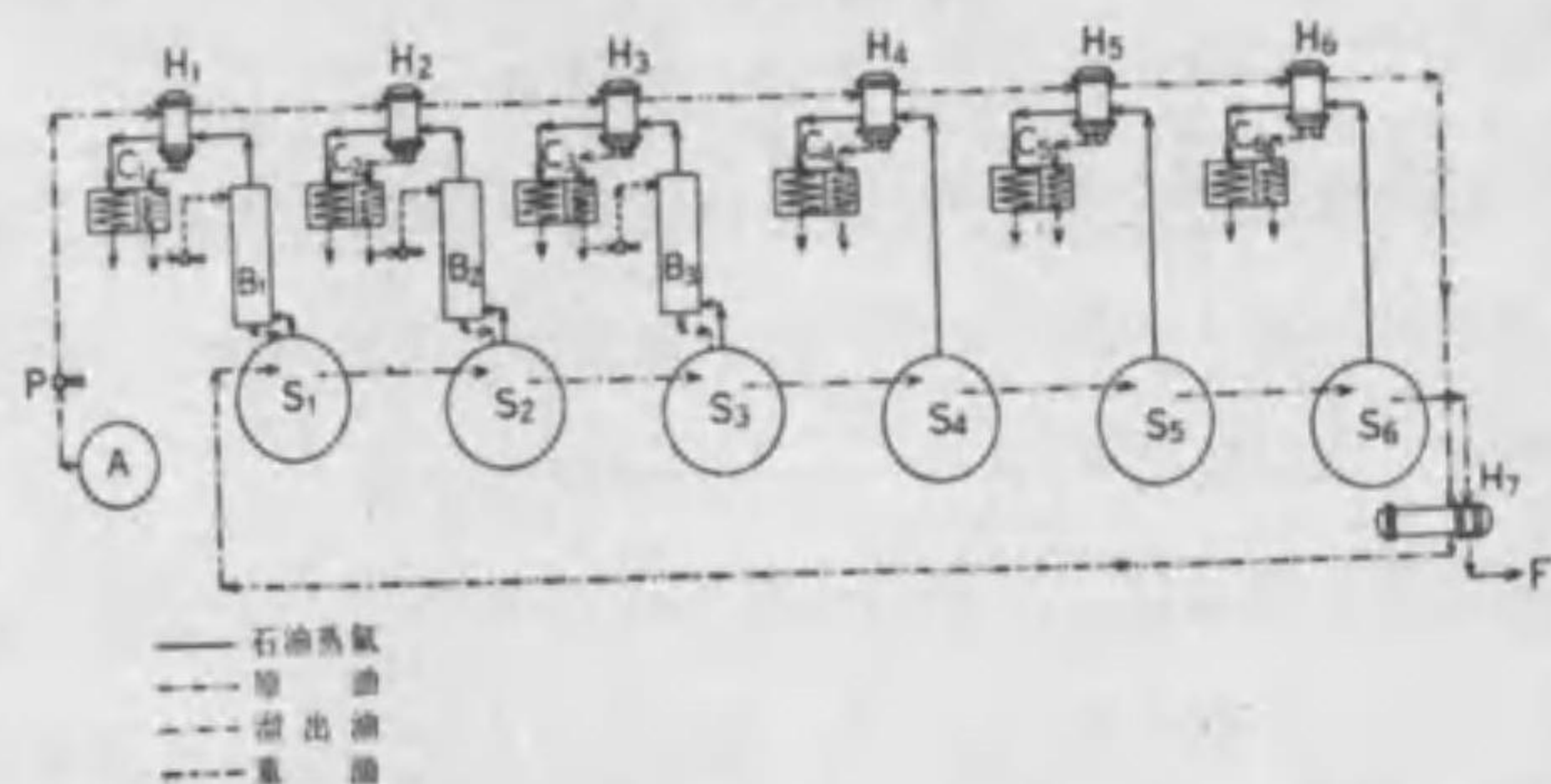
コットレル氏電氣脱水法

2. 原油の蒸溜 原油は單獨蒸溜罐、又は連續蒸溜罐に依り蒸溜す。ポンプにて罐に張込み直火にて加熱し、ガソリン分の溜出し終れる頃より徐々に罐内に水蒸氣を吹込み、高沸點溜分に到るに従ひ水蒸氣の量を増加す。斯くして一般に

罐殘油が重油となる迄分溜す。又はピッチ 或はコークスとなる迄蒸溜を進むることあり。是等は原油の性質、蒸溜装置、罐殘油の利用如何に依て定む。パイプ・スチルに於ては鐵管にて加熱せられたる原油を精溜塔又は蒸發塔 Evaporater に噴出せしめて揮發性部分を氣化せしむ。此の石油蒸氣は更に必要に應じ精溜塔に通じて各種半製品とす。此の場合には水蒸氣の吹込を行はす。

何れの場合に於ても發生する石油蒸氣及び流出する重油を連續蒸溜罐 熱交換器に通し其の熱を原油に與ふ。第 24 圖は一例として

第 24 圖



6 個の圓筒型蒸溜罐を連絡したる連續蒸溜装置と熱交換器、コンデンサー等の連絡を圖解せるものなり。

圖に於て S_1, S_2, \dots, S_6 は蒸溜罐、 B_1, B_2, B_3, \dots はバブル塔(精溜塔)、 C_1, C_2, \dots, C_6 はコンデンサー、 H_1, H_2, \dots, H_6 は熱交換器なり。A なる原油タンク中の原油はポンプ P に依り $H_1, H_2, H_3, \dots, H_7$ なる熱交換器を通りて加温せられ第一の蒸溜罐 S_1 に入り、ガソリン蒸氣を放ち、之れは B_1 なるバブル塔 Bubble Tower (精溜塔に同じ) に入り割温凝縮を起し、重き部分は罐に戻り、

輕き蒸氣は熱交換器 H_1 に入り原油を温め、次にコンデンサー C_1 に入り充分に冷却し輕ガソリン分を得。熱交換器にて凝縮せし部分もガソリン分として採取するか又は必要に應じてバブル塔に戻す。原油は次に第二の蒸溜罐 S_2 に入り同様にしてコンデンサー C_2 より重ガソリン分を溜出し、以下同様にして、コンデンサー C_3 より燈油分、 C_4 より重燈油分、 C_5 より輕油分、 C_6 より重輕油分を溜出す。而して最後の蒸溜罐 S_6 の罐殘油は重油分にして、熱交換器 H_7 に入り原油を加温し、F より貯槽に赴く。

パイプ・スチルの場合の連絡に就ては第 17 圖のフォスター氏蒸溜装置を見る可し。

3. 溜出油の再蒸溜 單獨蒸溜又は圓筒罐を連絡せる從來の連續蒸溜に依て得らるゝガソリン分、燈油分、潤滑油分等は分溜が猶不完全なるを以て再蒸溜を行ひ、以て適當の沸點範圍とす。ガソリン分の再蒸溜には精溜塔を附したる蒸溜罐を使用し、最初は間接水蒸氣にて蒸溜し、後には直接水蒸氣を吹込み蒸溜す。第 18 圖に示したる一罐式連續蒸溜装置に精溜塔を附したるものは簡單にして便なり。又ガソリンの再蒸溜を連續的に行ふ所のスミス・レズリー式パイプ・スチルあり。燈油の再蒸溜も以上に類似し、潤滑油の再蒸溜は重油の蒸溜に同じ。

スミス・レズリー式パイプ・スチル

フォスター式パイプ・スチルに依る時は多くの溜出油は殆ど再蒸溜の要なし。

4. 重油の蒸溜 アスファルト基原油よりの重油は一般に單獨蒸溜罐にて罐殘がアスファルトとなる迄水蒸氣を吹込みつゝ蒸溜し、溜出油を潤滑油原料とす。之れは更に再蒸溜

して各種の潤滑油とす。以上の重油の蒸溜に使用する單獨蒸溜罐は原油の蒸溜罐と大差なく、唯一般に空氣コンデンサーを併用し、以て割温凝縮を行ひ輕重の溜分を分別するを可とす。最後には水冷コンデンサーに通す。以上を普通の連續蒸溜罐の最後の罐にて行ふも可なり。

パラフィン基原油よりの重油は單獨蒸溜罐に依り水蒸氣を吹込みつゝ罐殘がピッチに到る迄蒸溜し、以てパラフィン含有重油を溜出せしめ、之れより固形パラフィン及び潤滑油を製造す。又は石炭タールの蒸溜に使用せらるゝタール釜を使用し釜殘がコークスとなる迄蒸溜しパラフィン含有重油を得。

重油又は潤滑油分の蒸溜には、油の分解を防止するに注意す。従て多量の過熱水蒸氣を吹込む。其の量は溜出油に對し凡そ 50~60 %にして、時として更に多きことあり。又は各種の真空蒸溜法に依る(第六節)。

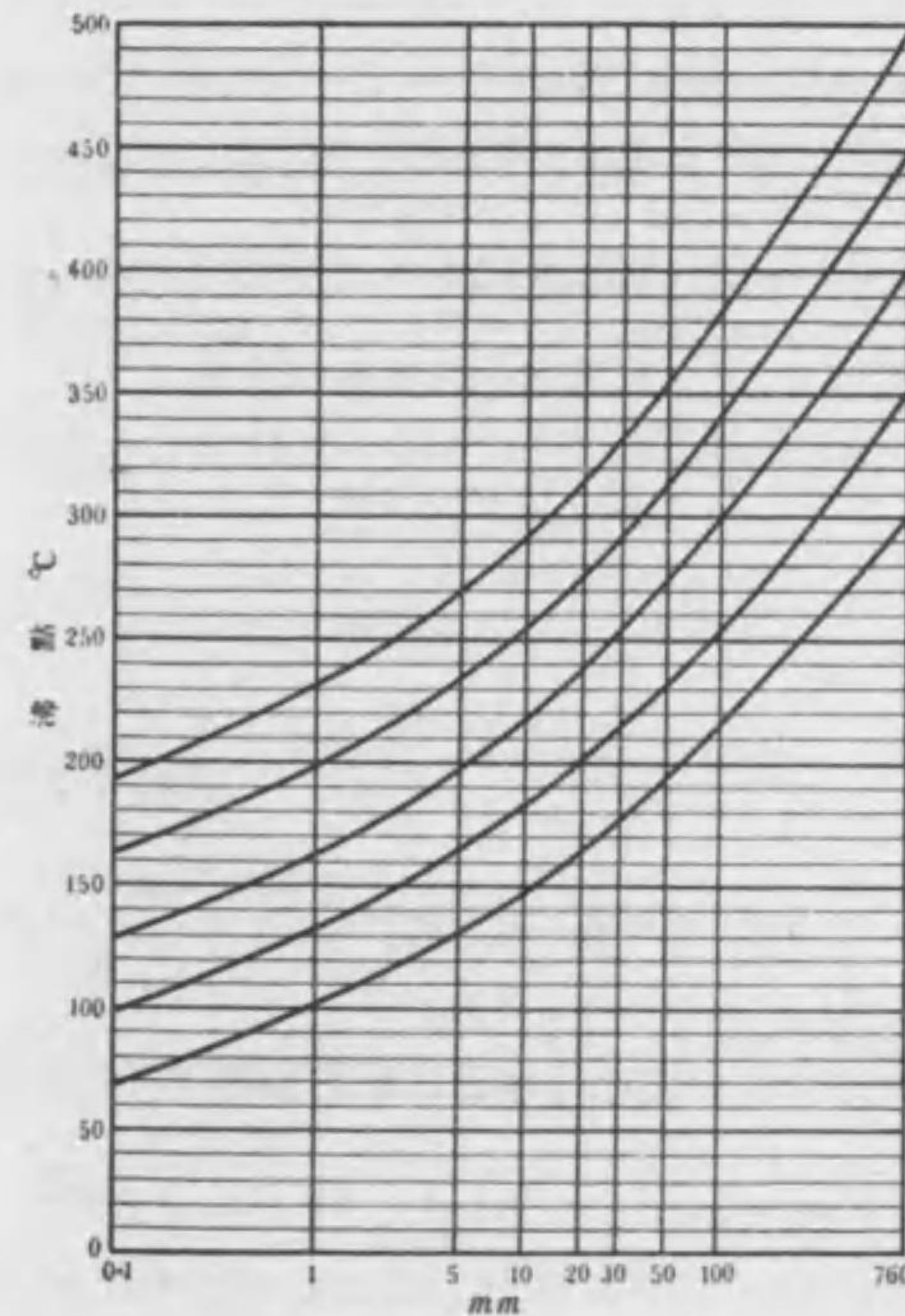
第六節 真空蒸溜

1. 總説 原油及び多くの石油製品は、其の蒸氣壓が、相當に高き溫度に於て大氣壓に達し初めて沸騰す。若し油面上の氣壓を減する時は低溫に於て沸騰す。高沸點溜分の蒸溜に於ては高溫の爲めに多少の分解を起すを以て、之れを防ぐ爲めに減壓に於て蒸溜するを便とす。此のことは近年一般に潤滑油の蒸溜或は石油アスファルトの製造に行はれ、25 mm 以

下の真空度に於て行ふ。之れを真空蒸溜 Vacuum Distillation と稱す。真空蒸溜の利益は、(1)分解を防ぎ優良なる製品を得可く、又其の殘油は良質なること、(2)潤滑油溜分は化學的精製又は酸性白土精製を大部分又は全部省略するを得るを以て其の費用を節約し、精製減を尠くする等にあり。

2. 真空蒸溜の理論 同し液體に於て壓力減する場合に沸點降下の割合は真空に近づくに従ひ、益々大となることは第 25 圖に示すが如し。

第 25 圖



真空蒸溜の
利點

圖は常壓に於て沸點が 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 及び 500°C を有する 5 種の石油溜分の蒸氣壓 (絶對壓力, mm) を横軸に取り、沸點を縦軸に取り以て兩者の關係を示したるものなり。

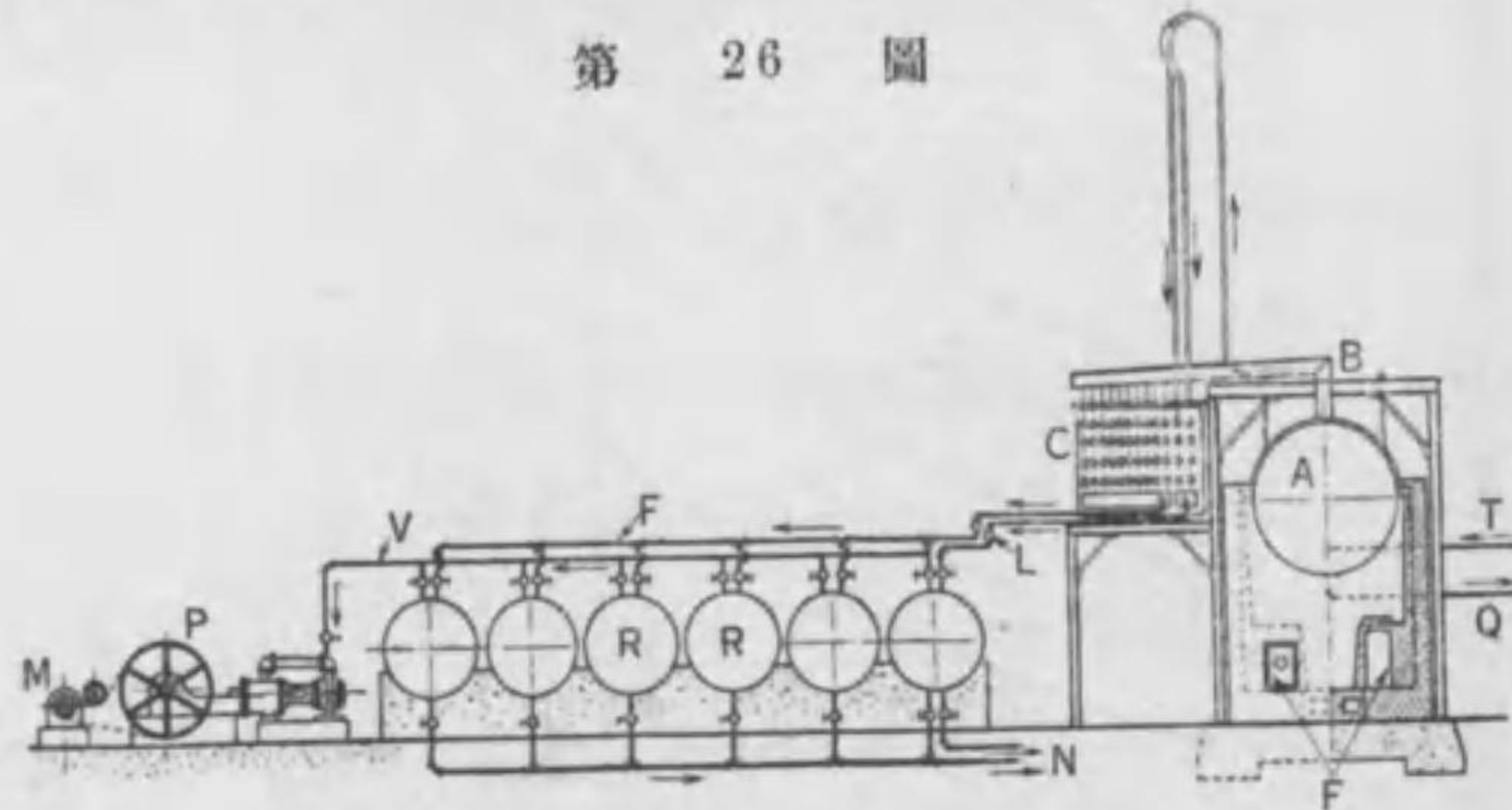
從て常壓よりも僅かの程度の減壓に於ては、沸點の降下は僅小にして殆ど効果を見ず。真空に近づく程沸點の降下の程度大なるを以て、其の効も從て著しとす。同様の結果を水蒸氣蒸溜に依て求めんとする時は極めて多量の水蒸氣を要し、實行困難なる場合多し。

3. 真空蒸溜装置及び作業 現今石油工業上に行はるゝ真空蒸溜装置にはシュルツ式、Schulz スタインシュナイダー式、Steinschneider ヘックマン式、Heckmann フォスター式、Foster 其他數式あり。

シュルツ式
真空蒸溜装置

第 26 圖はシュルツ式真空蒸溜装置の略圖なり。

第 26 圖



圖中 A は真空蒸溜罐にして、直径 9 ft, 長さ 30 ft, 鏡板は内方に凹み、胴の厚さ上半は 0.5 in, 下半は 0.75 in, 接合は凡て電氣熔接とす。蒸溜罐の上

部には一定の距離に直径 12 in 管 (蒸氣發出管) B 10 本を直立に出し、以て罐内の蒸氣を均一に且迅速にコンデンサー C に導く如くす。尙蒸氣發生管の途中より O なる直径 4 in の U 字管 (Overhead Line) 高く直立し、又下降して別のコンデンサー蛇管に連結せられ、他よりも高真空にて吸引し以て特に輕き溜出油を分離採取す。F は溜油管 Flow Line にして、之れより夫々比重の差に依り別々の受槽 R に流入せしむ。受槽は横型圓筒にして、直径 6 ft 8 in, 長さ 16 ft 2 in にして、 $\frac{3}{8}$ in 鋼板にて作り、鏡板は内方に凹み、凡て電氣熔接とし、真空ポンプ P の真空管 Vacuum Line V と連絡す。M は真空ポンプを動かす可き 50 HP 電動機なり。N は製品ポンプに連絡せる管なり。

作業法は先づ完全に脱水したる重油又は其他の潤滑料原油を T より張込み、焚口 B に點火して罐を熱し、次にポンプを動かして徐々に真空を高め蒸溜す。一定の罐殘油に達すれば、消火し、ポンプを止め、徐々に空氣を入れ、常壓となりたる後に殘油を Q より抜出す。猶 L はルックス・ボックス、F は焚口なり。

真空度は水銀柱 25 mm 以下とし、蒸溜の終りには 2~3 mm に達することあり。以上のシュルツ式真空蒸溜罐は圓筒形なれども、更に改良してパイプ式蒸溜装置となし、連續作業を行ひ得る如くなしたるものあり。

フォスター式に就ては第 75 頁に記載せり。

第七節 分解蒸溜法 (クラッキング法)

1. 總説 石油炭化水素の熱分解に依て分子量の小なる炭化水素を生ずることは、石油化學の充分發達せざりし時代より知られたり。石油より燈用ガスの製造は 1792 年英國に

於て論議せられ、19世紀に入りて石油熱分解の研究は多く行はれ、又石油の熱分解に依り油ガス或は燈油の製造が試みられたり。されど分解蒸溜法が重要な石油工業として成功するに到りしは、20世紀に入り自動車の發達に依りガソリンの需用が激増せし以來のことなり。殊に輓近に於て自動車及び航空機の顯著なる發達に伴ひ、其の主要燃料たるガソリンの需用は頓に激増し、原油中に天然に含まるゝガソリン分のみにては到底需用に應ずること能はず。従て天然ガスよりガソリンの回収、或は其他の代用燃料の使用を見るに到りしも、年々に於ける需用増加の大部分は重油、輕油又は燈油の分解蒸溜に依て得らるゝ分解ガソリンに依て供給し居る状態なり。殊に分解ガソリンは高壓縮比の内燃機を有する航空機及び自動車の燃料として最も優秀なるが爲め、益々重要な程度を加ふるに到れり。従て現今に於ける石油の分解蒸溜法は、重油、輕油又は燈油の如き重質油を原料油とし、之れを高壓及び高温に於て分解し、輕質油たるガソリンを成る可く多量に且優良なる性質のものを收得するを目的とす。

2. 分解蒸溜理論 分解蒸溜の原料油は重油、輕油、燈油等なるを以て、其の主成分たるパラフィン族及びナフテン族、並に比較的少量の芳香族及びオレフィン族炭化水素に就て此等の熱分解に關し考ふるを要す。

正パラフィンの分解

正パラフィン族炭化水素の熱分解に於て、油ガス製造の場合

の如く 600~800°C の如き高温なる時は、小分子のパラフィンと大分子のオレフィンに分解すれども、温度が更に低き分解ガソリン製造の場合に於ては、主として略同大の分子のパラフィンとオレフィンとに分解す。而して此等の生成せる分子が猶十分に大なる場合には、更に同様に分解を續行す。凡て類似の構造を有する化合物に於ては、分子量の大なるものほど分解し易し。

ナフテン族炭化水素の熱分解に就ては、五炭素環ナフテンナフテンの分解が一層安定なる六炭素環ナフテンに變化し、六炭素環ナフテンは高壓高温に於て脱水素して主として芳香族炭化水素と水素とを生成す。但し此際に炭素環が破れて水素、オレフィン類、パラフィン類等を生成することも或程度に起る。又長き側鎖を有する高分子量のナフテン族炭化水素に於ては、熱分解に依て側鎖は離れてオレフィン分子となり、環核は短かき飽和側鎖を有するナフテン類として残り、之れは更に上述の如き變化を受く可し。

芳香族炭化水素は原料油中には極めて微量なる可く、其の芳香族の分解組成に關しても低級炭化水素以外は明かならず。従て分解蒸溜に於て如何なる變化を起すかも不明なり。分解ガソリン中にベンゾール及びトルオール等の存在することは、複雑なる芳香族炭化水素より環核の分離することに依るものなりとの説あり。

オレフィン類が分解蒸溜に於て生成することは明かにして、之れはナフテン類の分解に依るものなる可し。而して熱分解に於てオレフィン類が如何に變化するかに関しては異説多けれども、分解蒸溜の温度に於ては、一端より小なる飽和分子を放ち、母體としてはデオレフィンを残し、後者は更に分解して小なるオレフィンとデオレフィンとなり、終にブタジエンに到達す。猶一部のオレフィンは重合作用を起す可く、又ナフテン族に變化す。

分解蒸溜に於て水素の發生することは、上述せる外にデオレフィンの分解の際にも認めらる。

以上より認めらるゝが如く、工業的分解蒸溜の場合に於て、原料油の成分に依り熱分解の状態及び分解油の成分に差異を來す可きは明かなり。

分解蒸溜に重要な關係を有する條件は壓力、時間及び温度なり。現今普通の分解蒸溜は加壓に於て行ふ。チェンキンス式に於ては 1 cm^2 につき $8\sim 9\text{ kg}$ 、ダブス式に於ては 1 cm^2 につき $10\sim 14\text{ kg}$ 、クロス式に於ては $42\sim 70\text{ kg}$ の高壓を使用す。而して原料油として重油より燈油を使用するに従ひ高壓を用ふ。熱分解を高壓水素の存在に於て行ふ時は、分解油の收量を増し、品位を良好ならしめ得可し。以上は熱分解を液相に於て行ふ場合なるが、之れを氣相に於て行ふ方法に於ては壓力は低く、温度は高し。

熱分解の時間を延長する時は、分解油の生成を増加す。ガソリン收量と分解時間との關係は、或る時間以内に於ては大體に直線的なり。

分解温度が重要な關係を有することは明かにして、一般に液相分解に於て最適温度は $430\sim 500^\circ\text{C}$ なり。而して温度の上昇することに依て分解反應の速度は著しく増加し、レスリー及びポットホフ兩式に依れば分解速度は 12°C の上昇毎に2倍となる。而して分解蒸溜の温度範圍に於ては、温度の上昇と共に不飽和成分は増加す。氣相分解に於ては、 $550\sim 600^\circ\text{C}$ の温度を使用す。

分解蒸溜に於て特異なる方法としてマッカフェー氏法あり。無水鹽化アルミニウムを觸媒として加へ、常壓に於て原料油を分解蒸溜するに在り。但し此の方法は工業的に成功するに到らず。

分解蒸溜に於てはパイプ・スチル中の加熱管等の腐蝕著し。防蝕法として特殊合金を使用し、又特殊の工夫を行ふ。猶原料油に少量の石灰乳又は苛性ソーダ液を混和して分解を行ふことも有効にして實際に行はる。反應室(第97頁)の内面をクロム鍍金、耐蝕合金又はセメント混合物、鐵板等にて内張りし以て腐蝕を軽減する方法等行はる。

猶小林久平氏著石油分解蒸溜と分解ガソリン(工業化學雜誌、附録第10號)を參照す可し。

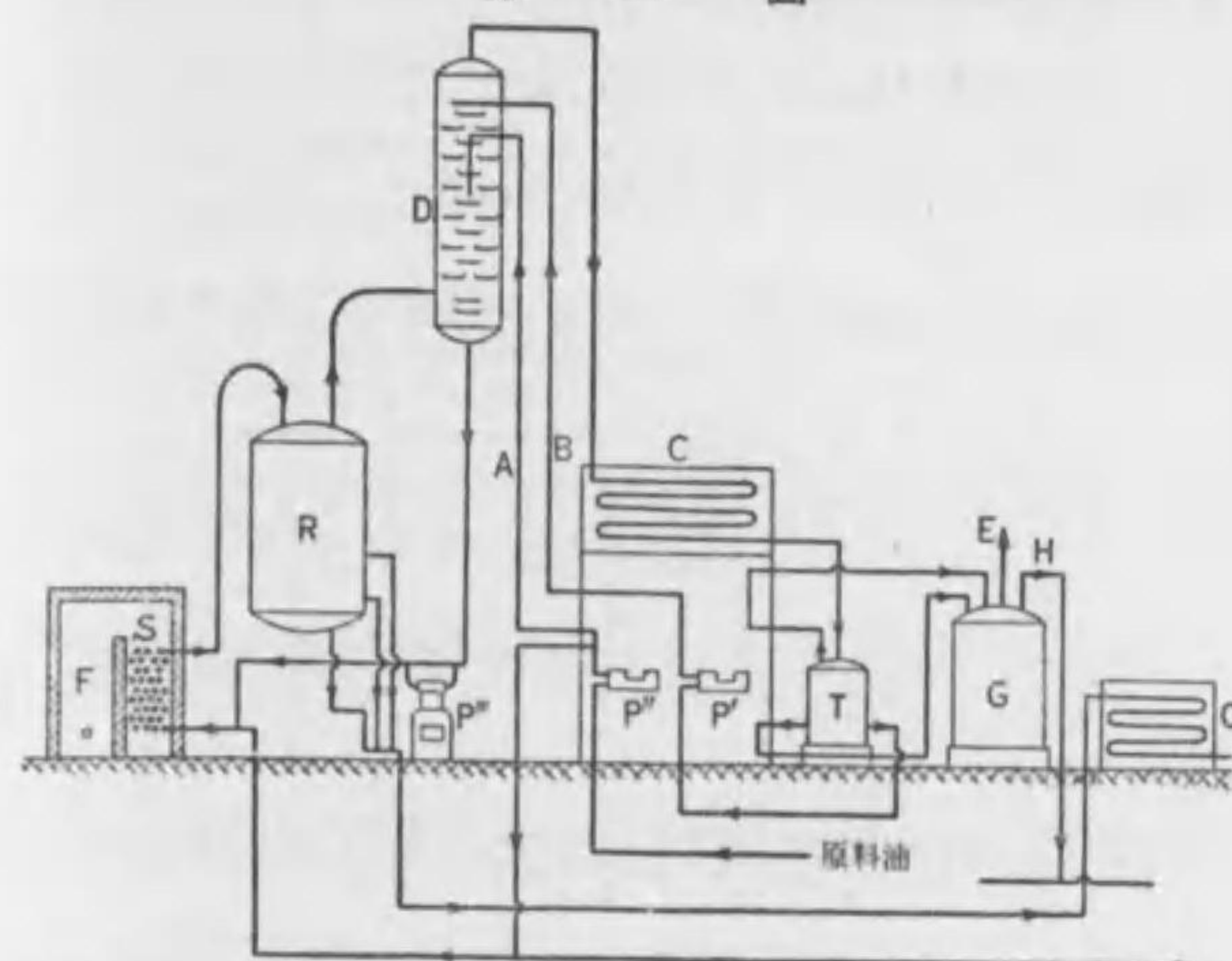
3. 分解蒸溜の諸式 分解蒸溜には諸方式あり。現今、工業的に行はるゝ最も重要なる方式は(1)液相分解蒸溜法(ダブス式、クロス式、ホルムス・マンレー氏、チェンキンス式、タンク・エンド・チューブ式、其他)、氣相分解蒸溜法(ヂェイロ式、デフロレー式、プラット式、リーモン式、バートン式、アイソム式、ウインクラー・コッホ式、其他)、及び水素化法(ハイドロジェネーション)等なり。次に此等の諸式の二三を例示して略述す可し。

(1) 液相分解蒸溜法 Liquid Phase Cracking Process 原料油を加圧の下に主として液相に於て加熱する方法にして、熱の傳導良好にして、且温度の僅少の變化に依て影響を受くること比較的少く、従て作業は比較的容易にして、又作業條件の可なりの範圍に亘りて適當なる製品を得るの利あり。現今行はるゝ分解蒸溜法の多數は本法に屬す。

(1) ダブス式分解蒸溜法 1 cm^2 につき $10\sim 14\text{ kg}$ の壓力に於て約 $450\sim 480^\circ\text{C}$ に加熱分解する方法にして、主として重油及び輕油を原料油とす。第 27 圖は之れを圖解したるものなり。

原料油をポンプ P'' にてパイプ・スチル S に導入して $450\sim 480^\circ\text{C}$ に加熱せる後、 R なる反應室 Reaction Chamber, Expansion Chamber に導く。反應室は周圍を保温せる大なる圓筒にして、熱分解が主として行はれ、輕質油蒸氣を生じ、炭素を分離す。炭素は室の周壁に附着し及び底に溜る。殘油は冷却器 O を徑てタンクに赴く。生成せる輕質油蒸氣は、凡そ 425°C の温

第 27 圖



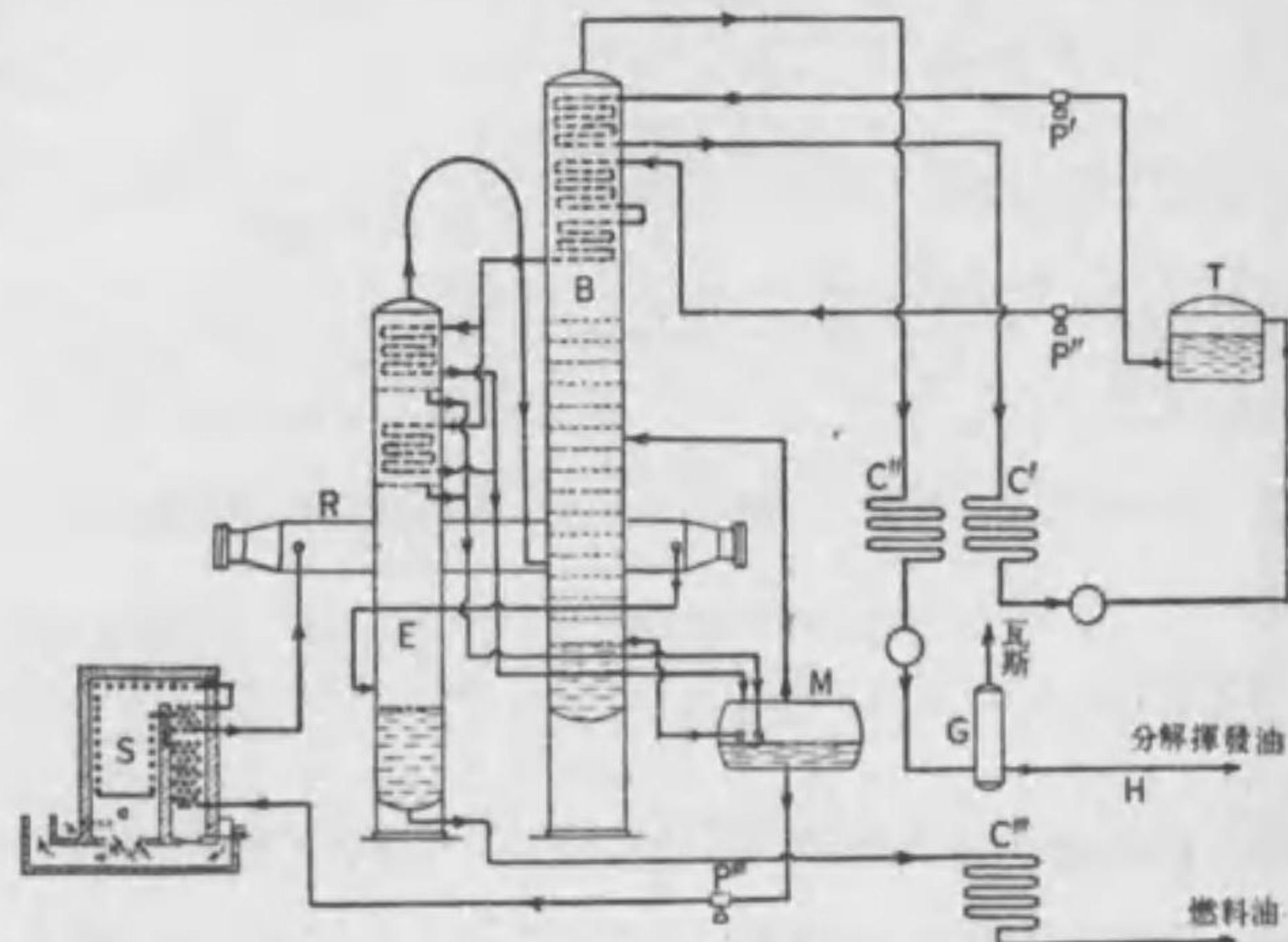
度を以て D なるデフレグメーター Dephlegmeter に入る。内部に棚を設け、上方より原料油(A 管より送る)及循環油(B 管より送る)を流下せしめて油蒸氣の温度を調節し、同時に其の熱を利用す。底に溜りたる熱油は熱油ポンプ F''' に依り原料油と共にパイプ・スチルに送らる。デフレグメーターの頂上より發出する輕質油蒸氣は、凡そ $250\sim 260^\circ\text{C}$ の温度を有し、それはコンデンサー C を過ぎて凝縮せられ、受槽 T に集まる。之れはガス分離槽 G に入り、ガスと分解ガソリンと分離し、前者は E 管より出で、加熱爐 F に於て燃料として使用せられ、分解ガソリンは H より出でタンクに赴く。

以上に於てパイプ・スチルは、鐵管(外径 4 in , 内徑 3.5 in , 長さ 30 ft の縫目なし鋼管) 50 本より成り、夫れを蛇管狀に連絡せるものにして、 F よりの燃焼ガスは、加熱管の上面に當り、管の間を過ぎて下方に赴く。以上寸法のもの、 1 晝夜平均 500 箱の輕油を處理し得。更に大型のものあり。

上圖のダブス式は稍舊式のものにして、新式のものに於ては、輻射熱を利用せるフォスター式を採用し、反應室を高塔とし、フラッシュ室を設け、又デフレグメーターを地上に置き、又グレー塔を附屬せしむ。又作業壓力も 20 kg のものあり。

(ロ) クロス式分解蒸溜法 一般に 1 cm^2 につき $42\sim 70\text{ kg}$ の壓力の下に加熱分解する方式にして、主として軽油及び燈油を原料油とす。第 28 圖は之れを圖解したるものなり。

第 28 圖



圖に於て S はパイプ・スチルにして、加熱管は主として輻射熱に依つて加熱せらる。近年カーボランダム爐を採用するものあり。原料油を熱油ポンプ P' に依り加熱管に通して適當に熱し次に反應室 R に噴出せしむ。反應室は極めて堅牢なる特殊の鋼製圓筒にして、一般に水平に置かる。其の大きさの一例は、内徑 3 ft, 長さ 42 ft, 壁厚 3 in, 破壊壓力 640 kg, 重量約 27 t なり。熱分解は主に反應室にて行はる。次に壓力を落して E なる蒸發塔 Evaporator に入る。其の大きさの例は直徑 6 ft, 高さ 40 ft, 鐵板の厚さ 0.5 in なり。一部は凝縮して底に溜り、之れは冷却器 C''' を經て燃料油としてタンクに入る。蒸發塔の上部には溫度調節用の蛇管を設け之れには原料油を通し油蒸氣の溫度を調節す。油蒸氣は次にバブル塔 Babble Tower B に入り棚を上る。此の塔の大きさの例は、直徑 7 ft 5 in, 高さ 60 ft 9 in なり。一部は凝縮して下底に溜り混合槽 M に入り、蒸發塔の上部の蛇管を經たる原料油と混す。此

の混合油は熱油ポンプ P''' にて上述の如くパイプ・スチルに送らる。バブル塔を上昇せる油蒸氣は原料油を通せる調節蛇管にて適當の溫度迄冷却せられ、終にコンデンサー C'' にて冷却液化せられ、ガス分離器 G にてガスと分解油とを分離し分解ガソリンは H 管よりタンクに赴く。

熱分解は一般に $42\sim 48\text{ kg}$ の壓力にて行はれ、反應室の溫度は約 $460\sim 490^\circ\text{C}$ なり。反應室を出づる所に減壓弁ありて壓力を約 7 kg に落して蒸發塔に赴かしむ。

近年グレー塔 (第 108 頁)、其他トッピング装置等を附屬せしめたるものあり。

(2) 氣相分解法 Vapor Phase Cracking Process 原料油 (主に燈油又は輕油) を、蒸氣の状態に於て加熱し分解を行はしむる方法にして、從て壓力は液相分解法に比して著しく低く、溫度は著しく高く、時間は著しく短し。氣相を加熱するが爲めに熱の傳導不良にして從て燃料の消費量大なるのみならず、分解反應は溫度の僅かの變化に感じ易く、且分解ガスの生成量多き缺點あり。然れども之れに依て得らるゝガソリンは、芳香族、オレフィン族、ナフテン族に富み、アンチ・ノック性の高き特性を有し、高壓縮比の自動車並に航空機の燃料として最も好適せるものなり。

チャイロ式分解法 之れは石油蒸氣を、少量の水蒸氣と共に、周圍より加熱せるコンヴァーター管 Converter に通し、約 $550\sim 600^\circ\text{C}$ に加熱し、以て熱分解を行はしむるに在り。コンヴァーターの内部には、觸媒として例へば酸化鐵を混和せるコンクリート製坩を置き、油蒸氣の熱分解を促進す。壓力は液

相分解の場合より遙かに低し。軽油を原料とし、55~60%のガソリン、約12%の燃料重油を得可しといふ。コークスの生成は極めて少量なり。

(3) 水素化法(ハイドロジェネーション)Hydrogenation Process

此の方法は高圧水素の存在に於て石油の液相分解を行ふものにして、獨逸のバーギウス氏の石炭液化に関する研究に基くものなり。氏の最初の研究に於ては100kg以上の高圧水素に於て石油を400~450°Cに加熱分解せしめたり。著者(田中)等は金属觸媒と同時に酸性白土を其の固有の吸着性を保有せる状態に於て原料油に混和し、高圧水素の存在に於て熱分解を行ふ時は、其の反應を著しく促進することを認めたり。

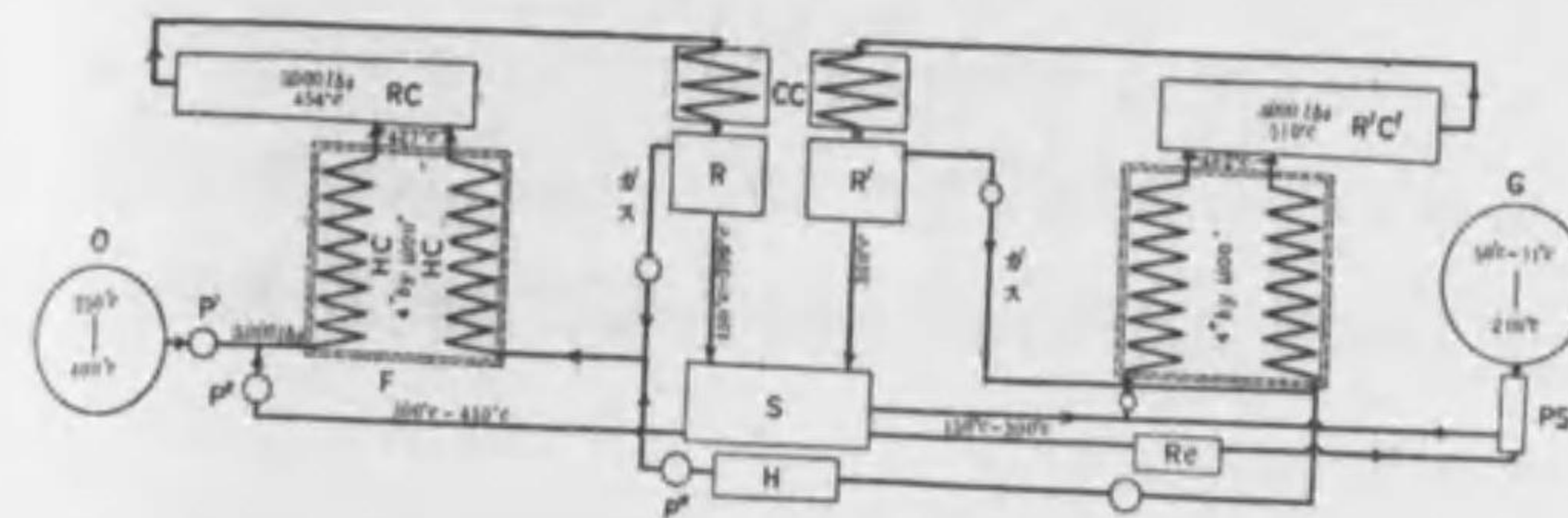
本法は獨逸に於て低温タール等を原料として工業的に行はれ、米國に於ては重油、軽油等を原料油として半工業的に行はる。

本法に依る時は分解ガス、炭素の生成を減じ、ガソリン及び其他の製品の收量を増し、其の品位も優良なり。

第29圖は水素化法の工業的方法の一を圖解したるものなり。

圖に於てOは原料タール(沸點250~400°C)及び觸媒を混合せるタンクにして、之れより特殊ポンプP'に依り3000lbの壓力に加壓されFなるガス爐中に置かれたるHCなる加熱管(4"×1,000')中を通して約427°Cに加熱せられRCなる第一反應室に入る。之れは直立塔(直徑30",高さ58')にして此の中にて高圧高温水素と反應す。此の水素はHなる水素溜よりP'''なる

第29圖



ポンプにて壓縮されHCなる加熱管を過ぎ油と同温(427°C)に加熱せられたるものなり。第一反應室よりの水素化油は冷却管CCを経て受器Rに入りガスはポンプにて新しき水素と共に加熱管に戻る。水素化油(沸點150~399°C)は蒸溜罐Sに入り蒸溜を受け、罐殘油(沸點300~410°C)は循環油とす。粗ガソリンはReなる洗滌装置に依り精製せられ、PSなるパイプスチルにて蒸溜を受け50~200°Cのガソリンを得てGなるガソリンタンクに赴かしむ。中油(沸點150~300°C)は前と同様の第二反應室に於て第二段の水素化を行ひ、同様に處理す。

第八章 石油分溜油の化學的精製

第一節 總 說

蒸溜法に依て得たる石油分溜油は、猶不純物を含むを以て、更に化學的精製を行ふ。除去す可き不純物の種類並に精製の程度は製品の種類に依て異なる。例へば芳香族炭化水素はガソリンには有用成分なれども、燈油には除去す可き不純物なり。一般に酸化し易き、不安定なる又は酸性或は不快臭の物質は除去せらる可きものなり。

化學的精製の一般法は、強硫酸及び苛性ソーダ液にて洗滌する方法にして、猶屢々之れに連結して行はるゝ特殊の精製法あり。而して精製操作は一般に不連続式なれども、近年ガソリン、燈油、輕油、潤滑油等に連続式精製法の發達を見るに到れり。

第二節 硫酸及び苛性ソーダに依る精製

1. 硫酸洗滌 石油炭化水素に對する硫酸の作用に關しては既に述べたり(第 52 頁)。要するに硫酸洗滌に依て不飽和炭化水素はアルキル硫酸及び重合物となり、芳香族炭化水素は一部分スルホン化を受け、硫黄化合物、樹脂質、アスファルト質、ナフテン酸、フェノール類、窒素化合物等は硫酸中に大部分溶解し又は混入す。

(1) 硫酸の濃度 普通に 66° Bé 硫酸を使用し、又屢々之れに發烟硫酸を混和し濃度高きものとして使用す。濃度高き硫酸は、其の低きものに比し精製の効果大なれども限度あり。一般に 100% 濃度を以て工業上の限度とす。然れどもガソリンの精製に於ては除去す可き不純物少きのみならず、芳香族等を除去する要なきを以て 66° Bé 以下の濃度の硫酸を使用する方得策なり。

(2) 硫酸の要量 硫酸の要量は分溜油の種類、精製程度等に依て異なる。ガソリンに於ては 1% 以下、燈油に於ては 2~3

%、潤滑油に於ては普通に 5~8% なり。何れも工場に於て豫め試験を行ひ其の最適量を定めて實施す。

(3) 温度 硫酸の混和は一般に常温に於て行ふ。之れに依て發熱し、一般に温度は 5~10°C の上昇を見る。濃稠なる潤滑油の場合には、硫酸の混和を均一ならしめ、作用を充分ならしむる爲め豫め温度を稍高め置くを要す。淡色潤滑油以外の潤滑油に於ては一般に 60~70°C を可とす。然れども分解ガソリンの精製には硫酸の混和に依て著しく温度上昇するを以て、混和前豫め -6~-7°C に冷却するを可とす。

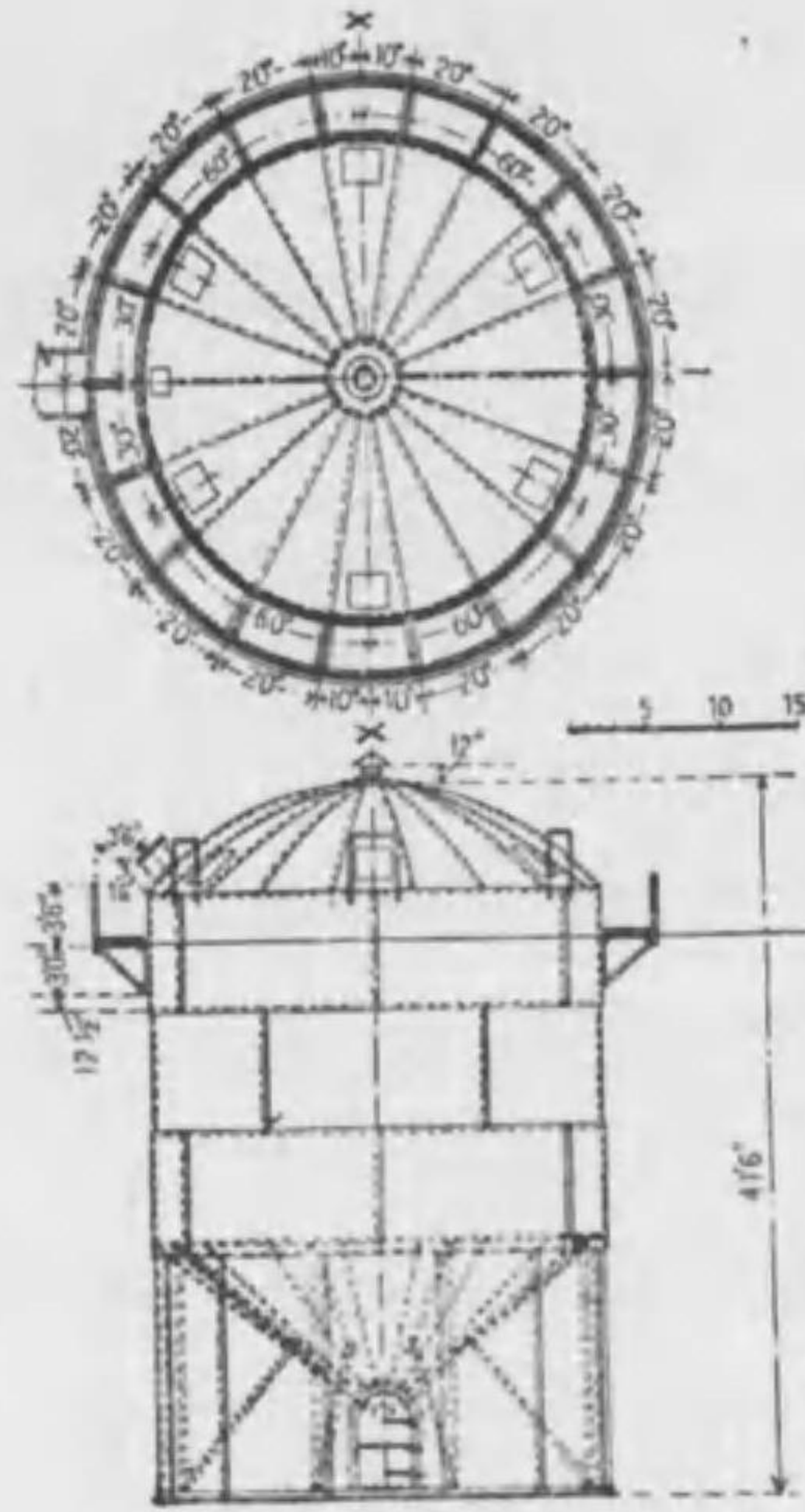
(4) 硫酸洗滌時間 硫酸を加へ攪拌し、次に静置して廢酸を沈降せしめ除去す。之れに要する時間は種々なる條件に依り異り一定せず。混和及び静置は成る可く完全なるを要すれども、之れが爲めに徒らに長時間を費すことは、廢酸中の不純物が再び油中に溶解し來るが爲めに不利なり。廢酸の沈降を促進する爲めに少量の酸性白土を混和することあり。

(5) 硫酸洗滌操作 硫酸洗滌を行ふに當り、混和す可き硫酸の全量は、之れを例へば 3 回に分ちて加へ、毎回到廢酸を除去したる後に次の部分を加ふ。硫酸洗滌を行ふには硫酸アヂテーター Agitator を使用す。内面に鉛張りせる巨大なる鐵製の直立圓筒にして、下方は一般に圓錐形をなす。而して攪拌機を取附け動力を以て動かし攪拌するか、又は下方より壓縮空氣を吸込み攪拌す。現今ガソリン以外は一般に後法に依る。

第 30 圖はアヂテーターを示す。上圖は平面圖、下圖は正面圖なり。

2. 苛性ソーダ洗滌 廢酸を除去したる後、必要ならば

第 30 圖



少量の水にて洗滌したる後、苛性ソーダ液にて洗滌す。之れに依て油に浮遊せる廢酸、溶解せるアルキル硫酸、酸性物質等を中和し、廢ソーダ液中に溶解せしめ除去す。

(1) 乳化の生成と防止

アルカリ洗滌に於ては乳化剤の存在するが爲めに、油水の乳化を起し易く、殊に潤滑油の場合に於て然りとす(第 37 頁参照)。此の場合に乳化剤は有機酸のナトリウム石鹼なるを以て、理論的には水中油乳状體を生成す可きなり。然るに實際工場に於ては反對に油中水乳状體を生成す。此のことは容積比が關係する外に、鹽類(硫酸ナトリウム)の多量に存在する結果、石鹼ミセルの大きさの増加に關係するものなる可し。

乳化防止法 アルカリ洗滌に於て乳化を防止す可き條件は、稍高き温度に於て作業するに在り。それに依て石油の粘度を減じ、コロイド状石鹼の粒の大きさを減じてイオン化分子状(電解質の如

く作用す)とし以て油水間の界面張力を高め、乳化を困難ならしむ。

又乳化状態を破壊する爲めに、ナフテン酸、又はオレイン酸等の弱酸又は其のアルカリ鹽若くは輕油精製よりの廢ソーダ液等を加へ、以て乳化剤の濃度を最適以上に増加せしめ、以て乳化状態を反て不安定となす方法あり。斯の如き乳化剤の濃度増加に依て石鹼ミセルの大きさを増し、界面張力を増加するに依る。酒精又はアセトンを加ふるも有効なり。苛性ソーダの酒精液を使用し洗滌する時は乳化を起すことなし。

(2) 苛性ソーダ洗滌操作

洗滌は硫酸アチテーターを兼用し得可く又は鉛張りせざる専用のアチテーターを使用して行ふ。苛性ソーダ液の濃度は、ガソリン、燈油等の場合には著しき影響なく、潤滑油の場合には比較的稀薄なる溶液(例へば 2~3% NaOH 液)を使用す。洗滌温度はガソリン、燈油等に於ては常温、潤滑油に於ては間接蒸氣にてソーダ液の沸點近く迄加熱す。次に静置し廢ソーダ液を拔出し、次に水洗す。潤滑油には水洗の際加熱す。而して最後には少量の酸性白土に依り仕上精製を行ふ。

3. 連続式洗滌

ガソリン又は燈油の如き低粘度の分溜油は、硫酸又は苛性ソーダ液に依る洗滌後、廢液が比較的迅速に沈降分離するを以て、以上の操作を連続的に行ふことを得可し。之れに依て硫酸及び苛性ソーダの使用量を節減し、作業時間を短縮し、分溜油の蒸發減を減少す。

連続式洗滌装置には諸式あれども、其一例はオリフィス・ミキサー Orifice Mixer と稱する装置にガソリンと硫酸とを壓入して混和せしめ、之れを直立圓筒形の廢酸分離槽に送りて廢酸を下方に分離せしめ、ガソリンを上方より

オリフィス・
ミキサー

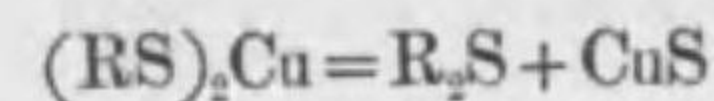
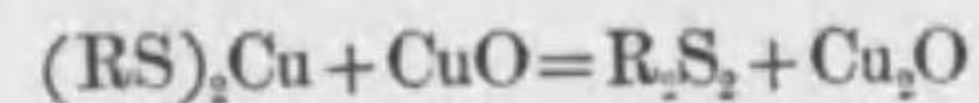
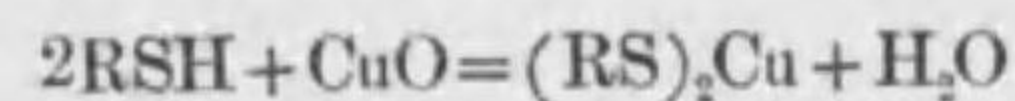
抜き、ガソリンは水洗槽の下方より入り上方より水を撒布して水洗し、次に他のオリフィス・ミキサーに於て苛性ソーダ液と混和し、廢ソーダ分離槽に入りてガソリンと廢ソーダ液とを分離し、更に水洗槽に於て水洗す。必要に應じては更に他の精製剤を使用し同様の装置に依り引續き精製を行ふを得可し。

近時粘度の大なる分溜油、即ち潤滑油等に於ても連続式洗滌が行はるゝに到れり。此の場合に於ては洗滌液の分離に一般に遠心分離機を使用す。

第三節 特殊精製法

1. 總説 上述の硫酸及び苛性ソーダに依る精製法は、最も普通の方法なるが、之れと併用し又は單獨に行はるゝ特殊の他の精製法あり。主要なるものに就て略述す可し。

2. フラッシュ氏法 Frasch 此の方法は原油或は分溜油に酸化銅を加へて蒸溜し、又は石油蒸氣を酸化銅に通過せしめ、以て或種の硫黄化合物を除去するを目的とす。此の方法に依てメルカプタン(一般式 RSH)を除去するを得可し。此場合の反應は次式の如し。



即ち本法に依り硫黄化合物は全部除去せられざるも、メルカプタンの分解に依り悪臭を著しく除去することを得。

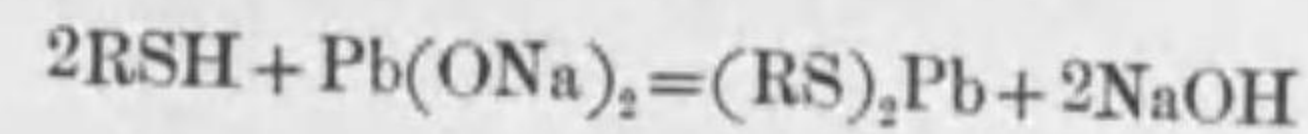
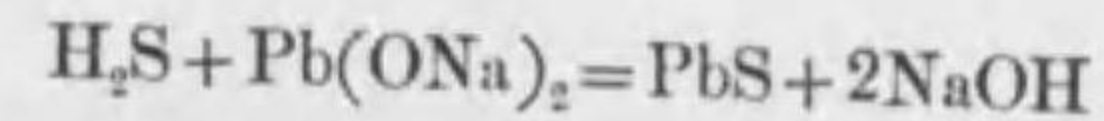
3. プランバイト法 此方法は分解ガソリンをプランバ

イト液 Plumbite Solution を以て處理し、硫黄化合物の一部を除去するを目的とす。一般に普通の硫酸洗滌の次に行ふ。

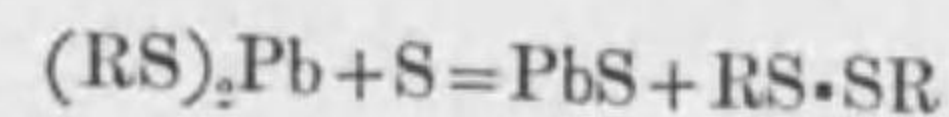
プランバイト液はナトリウム・プランバイト $\text{Pb}(\text{ONa})_2$ の水溶液にして、苛性ソーダ液に酸化鉛を溶解飽和せしめたるものなり。俗にドクター液 Doctor Solution と稱す。

プランバイト液
ドクター液

分解ガソリンに存在する硫黄化合物の中、プランバイト液と反應するものは主として硫化水素及びメルカプタン類にして、次式に示すが如し。



而して鉛メルカプタイド $(\text{RS})_2\text{Pb}$ はガソリン中に存在す可き遊離硫黄と作用して次式の如く硫化鉛の沈澱と二硫化アルキルとなり、後者はガソリンに溶解す。



従て分解ガソリンをプランバイト液にて處理することは、硫黄化合物の一部を除去するに過ぎざるも、最も悪臭あるメルカプタンを除去及び變化せしむるものにして、従て分解ガソリンの悪臭を著しく軽減す。

プランバイト液に依る精製はアチテーターを使用しガソリンを液相にて洗滌し得可く、更に有效なるは氣相精製にして、例へば高塔を使用し頂上よりプランバイト液を撒布流下せしめ、底部よりガソリン蒸氣を送入し、氣相にて接觸せしむるに在り。

4. アルコール・ソーダ洗滌法 此方法は酒精、又はメタノ

ールを媒体とし、濃厚苛性ソーダ液にて分解ガソリンを処理し、次に普通の硫酸処理等を行ひ、メルカプタン、二硫化アルキル、チオフェン等を十分に除去するに在り。極めて有効なる方法なり。

5. エデレアヌ氏液体亞硫酸法 主として芳香族に富みた
Edeleanu
る燈油分を十分に乾燥し、低温に於て液体亞硫酸にて洗滌し、以て燈油より芳香族炭化水素、大部分の硫黄化合物及び或種の不飽和炭化水素を除去する方法なり。此の方法は十分に低温例へば $-10^{\circ}\sim-15^{\circ}\text{C}$ に於て行ふを要し、其の温度は燈油中に於ける芳香族炭化水素の量に依て異なる。不純物を溶解せる液体亞硫酸は下層に、燈油は上層に分離するを以て前者より亞硫酸ガスを蒸發せしめ、不純物と別ち、亞硫酸ガスは再び液化して使用する。而して一般に此等の操作は連続的に行はる。

此の方法は近年潤滑油の精製にも或程度に行はる。此の場合には燈油の場合より稍高温にて處理して可なり。之れに依て潤滑油の粘度温度曲線を改良し、残留炭素分を減じ耐酸化性を増す。

6. 溶剤に依る石油溜分の精製法 此の方法は石油溜分を適當なる溶剤にて處理し、不純物を溶解除去するものにして前記のエデレアヌ氏液体亞硫酸法も其の一種なり。猶此の外に各種の溶剤を使用する精製法あり。潤滑油中の石蠟又はベトトラタム(ワセリン)を除去する爲めに低温に於てガソリン

にて處理するコールド・セツトリング法(第113頁)に依り、又は、濾過法若くは遠心分離法等に依て不溶物を除去する方法是れなり。同様の目的に對して適當なる他の溶剤として、ブタノール、蟻酸ブチル、アミルアルコールの5種異性體の混合物(ペンタゾール)、バラアルデヒド、メチレンジクロライド、四鹽化炭素、トリクロルエチレン、アセトン等研究せられたり。

其他フェノール類又はタール酸を以て石油溜分より芳香族及び不飽和炭化水素を除去し、又酒精又は他のアルコール類に依り脱蠟、脱色、脱臭を行ひ得可く、其他同様の研究あれども工業化せらるゝに到らず。

7. 吸着法 吸着性强き固體粒又は粉末を使用し、分溜油中の不純物を吸着せしめて除去する方法なり。外國に於てはフーラス土 Fuller's Earth, 活性土を使用し、本邦に於ては酸性白土を使用す。以上の活性土は吸着性を有する粘土を稀硫酸の如き酸にて處理し、水洗し乾燥したるものにして、更に著しく活性度を増加したるものなり。酸性白土も酸處理に
酸性白土
依て其の活性を増加す。著者(田中)は酸性白土を鹽酸ガスにて處理することの有利なるを認めたり。

吸着法は一般に普通の化學的精製法を連結して行ひ又は之れを省略することあり。

酸性白土の如き吸着性物質は、硫黄化合物、樹脂質、アスファルト質、窒素化合物、酸性物質及び水分を強く吸着す。グル

ウィッチ氏に依ればパラフィン類、ナフテン類、芳香族類、不飽和族の順序に後記のもの程強く吸着す。此等の吸着は凡て選擇的なり(田中芳雄、桑田勉、工業化学雑誌、昭和4年、第978頁)。

酸性白土の使用法 酸性白土又はフーラス土を使用する方法に諸法あり。

パーコレーション法

(1) **パーコレーション法** Percolation Process 直立圓筒形の濾過槽内に粒状の白土を充し、頂上より分溜油を送入し、白土層を流下せしめて精製す。固體パラフィンを熔融状態に於て吸着精製するには、濾過槽を周圍より適當に加熱するを要す。

コンタクト法

(2) **コンタクト・フィルトレーション法** Contact Filtration Process 又は單にコンタクト法と稱し分溜油に粉末状の白土類を混和し、濾過するに在り。一法は潤滑油を硫酸洗滌を軽く行ひたる後、粉末白土と混和し、管状加熱器を通して200~300°Cに加熱し、次に適當なる濾過機、例へばスウィートランド濾過機等にて濾過す。

グレー塔

(3) **氣相吸着法** 主として分解ガソリンの蒸氣を、フーラス土、酸性白土等の如き吸着性白土に通じ、氣相に於てガソリン中の不純物、主としてチオレフィン、硫黄化合物等を除去するに在り。チオレフィンは重合してゴム状の不溶性沈澱物となるものなり。クロス式分解蒸溜装置等に於て、バブル塔よりの分解ガソリン蒸氣を本法を應用せる氣相吸着塔に通じて精製し、次にコンデンサーに通過せしむることは多く行はる。氣相吸着塔としてはグレー塔等あり。

8. ハイボクロライト法 此の方法は主として分解ガソリンをナトリウム・ハイボクロライト又はカルシウム・ハイボクロライト液にて洗滌し、以て其の中の硫黄化合物を除去するを目的とす。此の方法は硫黄化合物を酸化し、其の酸化生成物の一部はアルカリ液に溶解し、一部は沈澱となりて除去せらる。従て本法を行ひたる後にアルカリ洗滌を必要とす。

第九章 石蠟(パラフィン蠟)

1. **總説** 石蠟又はパラフィン蠟 Paraffin Wax は、常溫に於て固形をなせる石油炭化水素にして、主成分は炭素數大なる正パラフィン炭化水素なり。天然の原油には、其の含有量に差異あり、又殆ど之れを含まざるものあり。油母頁岩を乾溜して得らるる頁岩油及び石炭類の低温乾溜に依て得らるる低温タールも石蠟を含有す。現今本邦市販の石蠟は主として、石油系のものにして、更に近年頁岩油系及び石炭系の石蠟の製出を見るに到れり。

2. **石蠟の組成及び結晶** 商品石蠟は高級正パラフィン炭化水素の混合物にして、マーベリー氏に依れば $C_{23}H_{46} \sim C_{29}H_{58}$ となり。又クラフト氏は褐炭の低温乾溜油よりの石蠟が $C_{26}H_{52}$ に到る迄の各種正パラフィン炭化水素の混合物なることを指摘し、著者(田中)等は石油、頁岩油、石炭低温タール中の石蠟の主成分は正パラフィンなることを結晶學的に認めたり(田中芳雄、小林良之助、工業化学雑誌、昭和4年、第349頁)。此等の研究に依て石蠟の主成分は其の根源の如何に拘らず正パラフィンなることを認め得。然れども天然の原油中に存在する石蠟が悉く正パラフィンなるや又はイソパラフィンなるや、或は其の混合物なるかに關しては異説あり。ザロチーキー氏は天然原油中に存在する石蠟は非結晶性にして、之れが蒸溜に依て結晶

プロトパラフィン 性の正パラフィンに変化するものなりとし、前者をプロトパラフィン、後者をバイロパラフィン Protoparaffin, 後者をバイロパラフィン Pyroparaffin と稱したり。然れども ^{Gurwitsch} グルウイッチ氏等はプロトパラフィンの存在を認めず、天然原油中の石蠟の結晶が困難なるは、結晶を妨ぐ可きコロイド質の存在に基くものなりとせり。此の兩説は未だ決定するに到らざるも、天然原油、頁岩粗油等の中に正パラフィンの存在することは、此等の原料油より蒸溜法に依らずして正パラフィンの結晶を得ることの著者(田中)及び小林良之助氏の研究に依て明かなり。唯此の外にイソパラフィン又は他の所謂非結晶性パラフィンの存在するや否やは不明なり。

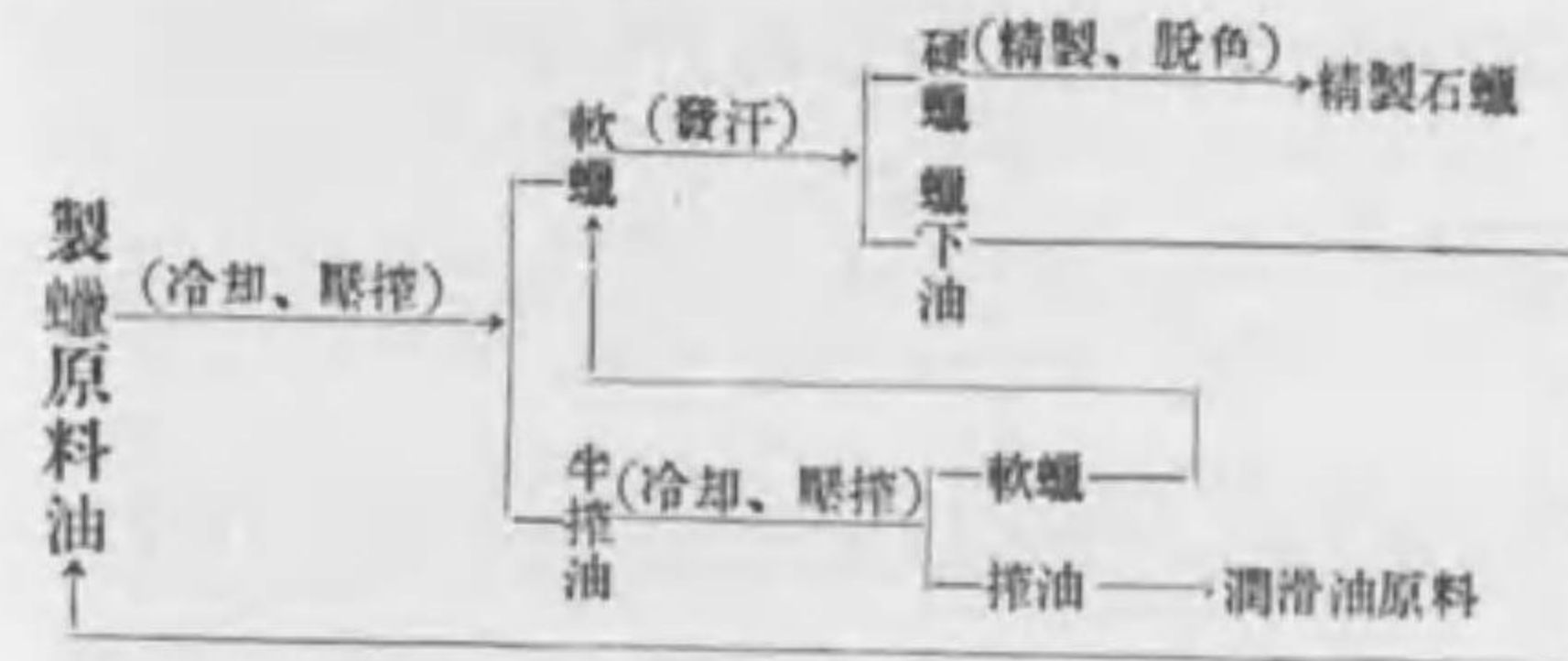
石蠟の結晶

更に商品石蠟中の正パラフィンの結晶に關しては多くの研究あり。就中著者(田中)、小林、大野³氏は、パラフィンの酒精溶液より得たる各種の結晶形に就て研究し、此等の結晶形は斜方晶系に屬する一定の正菱形を基本とするものにして、各種の特異の形態は、此の基本形の平行連晶及び其他の機構に依て生成することを認め、又此の正菱形結晶は複屈折をなし、結晶軸と光學彈性軸とは各平行なることを認めたり(田中芳雄、小林良之助、大野定之、工業化学雑誌、昭和3年、第954頁、第961頁；昭和4年、第349頁)。

3. 石蠟の性状 石蠟はガソリン、ベンゼン等の溶剤には能く溶解するも、酒精に對しては極めて僅かに溶解す。比重は融點の上昇と共に増加す。エングラ⁴氏に依るに商品石蠟の比重は 0.869~0.943 なり。石蠟(融點 Engler 50°C) の比熱は測定温度 52°C に於ては 0.5700、100°C に於ては 0.6307 なり。市販石蠟の融點は 40°C, 45°C, 52°C, 54°C, 56°C なり。石蠟を熔融してそれに鹽素を通ずる時は、鹽酸を發生して鹽素置換を行ひ、融點降下し、終に濃稠なる油體となる。

4. 石蠟の製造

(1) 石蠟製造の工程系統 パラフィン基原油の蒸溜に於て石蠟は潤滑油溜分又は罐殘重油中に含まる。罐殘重油は之れを水蒸氣蒸溜、真空蒸溜に依り、又はフスター式パイプ・スチルに依る連続蒸溜に依り製蠟原料油を得。之れを原料とする石蠟製造の工程系統を示せば大略次の如し。



(2) 軟蠟の分離 製蠟原料油を冷却機 Chilling Machine 軟蠟に通過せしめて $-6 \sim -10^{\circ}\text{C}$ に冷却し、之れを壓搾機に送りて壓搾す。壓力は 350~400 lb にして 100hr 以上を要す。壓搾機に残れる固形蠟を軟蠟と稱し、搾出油を半搾油と稱す。半搾油後者は猶蠟分を含むを以て再び冷却及び壓搾を行ひ、軟蠟と搾油とを分ち、前者は最初の軟蠟と合併し、後者は潤滑油の原料とす。

(3) 硬蠟の製造 軟蠟は約 45~55% の油分を含む。依て之れを熔融し、再び冷却して結晶せしめ、次に極めて徐々に温度を高め、以て油分を石蠟結晶の間隙より發汗狀に滲出滴下せしめて分離す。此の操作を發汗法 Sweating と稱し、流發汗法

蠟下油 出せる油分を蠟下油と稱し、之れは製蠟原料油に戻し、熔融
硬 蠟 せずして残れる結晶塊を硬蠟と稱す。

發汗法を行ふには巨大なる發汗皿を使用す。方形の淺き鐵皿にして、底に近く 50 メッシュの眞鍮網を水平に張る。水を網の直上まで入れ、之れに熔融せる軟蠟を 4~6 in の厚さに送らし、網上の蛇管に冷水を通して軟蠟を結晶固く化せしめ、次に水を流出せしむ。斯の如き發汗皿は多數に之れを厚壁の發汗室に設備せらる。斯くして發汗室の入口、其他を閉鎖して壁の蒸氣管に蒸氣を通して室溫を極めて徐々に高む。適當の室溫に達すれば此の溫度に保持す。發汗の最終溫度は硬蠟の融點を決定す。發汗溫度高ければ硬蠟の融點高けれども收量を減す。發汗作業終る時は、室内及び皿内の蒸氣管に蒸氣を充分に通して硬蠟を熔融せしめ硬蠟貯槽に流入せしむ。

(4) 精製石蠟の製造(硬蠟の精製脱色) 硬蠟は着色するを以て、硫酸洗滌及び苛性ソーダ洗滌に依り精製す(第100頁)。硫酸洗滌の溫度は 70~80°C とす。最後には熱湯にて洗ひ、次に空氣を吹込み乾燥す。次に酸性白土、フーラス土を使用し 70~80°C にて吸着法に依り脱色す。パーコレーション法に依る(第108頁)。

硬蠟にニッケル觸媒を加へ水素添加を行ひ、次に以上の如く白土處理を行ふ時は變色せざる石蠟を得可し。

5. 石蠟の應用 石蠟の應用は極めて廣く、其の主要なるものを列挙すれば、蠟燭、パラフィン紙、謄寫印版紙、電氣絶緣物、靴墨、模型材料、床磨き劑、火藥製造用、織物、金屬、木材の艶出劑、樽類の填隙、化粧品、防水材料等にして、比較的軟かき石蠟はマッチ軸木の浸潤用に供せらる。

第十章 ペトロラタム

1. 總説 ペトロラタム Petrolatum はパラフィン基原油より得らるゝ非結晶性軟膏狀物質にして、藥用、其他工業用として需用多し。近年市場に融點高き石蠟と沸點高き石油とを混合して調製せる模造ペトロラタムあれども、眞正のものとの多くの點に於て性質を異にす。藥局法にてはワセリンと稱す。

2. 製造法 パラフィン基原油の貯油槽の底に沈澱せる物質、或はパラフィン基原油を 0°C 以下に冷却して生ずる沈澱物等を原料とし、水蒸氣を吹込み低沸點溜分を適當に溜出せしめ、次にフーラス土、酸性白土、或は骨炭に依り脱色し、猶必要に應じては更に水蒸氣を吹込みて脱臭を行ふ。

然れども現今多くはシリンダー・ストックを使用し、コールド・セッティング法 Cold Settling Process に依り凝固點低き高級シリンダー油、即ちブライツ・ストック Bright Stocks の製造と同時に得らる。此の方法はシリンダー・ストックを 2 倍容のガソリンに溶解し、絶緣せる冷却槽中に入れて -5°C 以下に冷却し静置す。ペトロラタムは冷却槽の底に沈澱す。依り兩層を分別し、蒸溜してガソリンを回收し、之れに依り夫々ブライツ・ストックとペトロラタムとを得。或は以上の静置する代りに遠心分離機又は特殊濾過機に依り短時間に分別するを得。斯くして得たるペトロラタムは更に吸着法に依り精製す。

3. 成分 エングラー及びベーム兩氏はガリシア産ベトラタムに就て Engler Böhm Galicia 研究し、其の元素分析より C_nH_{2n-2} なる組成に相當することを認め、而かも飽和化合物なることより、環状炭化水素なりとせり。然れども比較的少量の結晶性パラフィン炭化水素の混在することはグルウィッチ等に依て認められたり。石蠟の場合に説きたる如く、ベトラタムの主成分の結晶性に関して Gurwitsch は一定せざれども、結晶性の正パラフィンが恐らくは環状構造の半固体炭化水素の存在に依て微結晶性の状態を呈するものとする推定は幾分眞に近きが如し。

4. 性質及び用途 ベトラタムは無色乃至黄色の軟膏状物質にして、空氣中に於て頗る安定なり。融點は種類に依り 30°C 以上及び 45°C 以上なり。

膏薬、其他外用薬の展薬劑として廣く行はれ、又鯨蠟より得らるゝ高級アルコール類をベトラタムと混和する時は、多量の水を抱合し得る乳状體を生じ薬用上に應用せらる。其他潤滑用、金屬の錆止め、ニトログリセリン火薬の混和劑、絶縁物材料、化粧品等の製造に用途あり。

第十一章 石油アスファルト、附地蠟

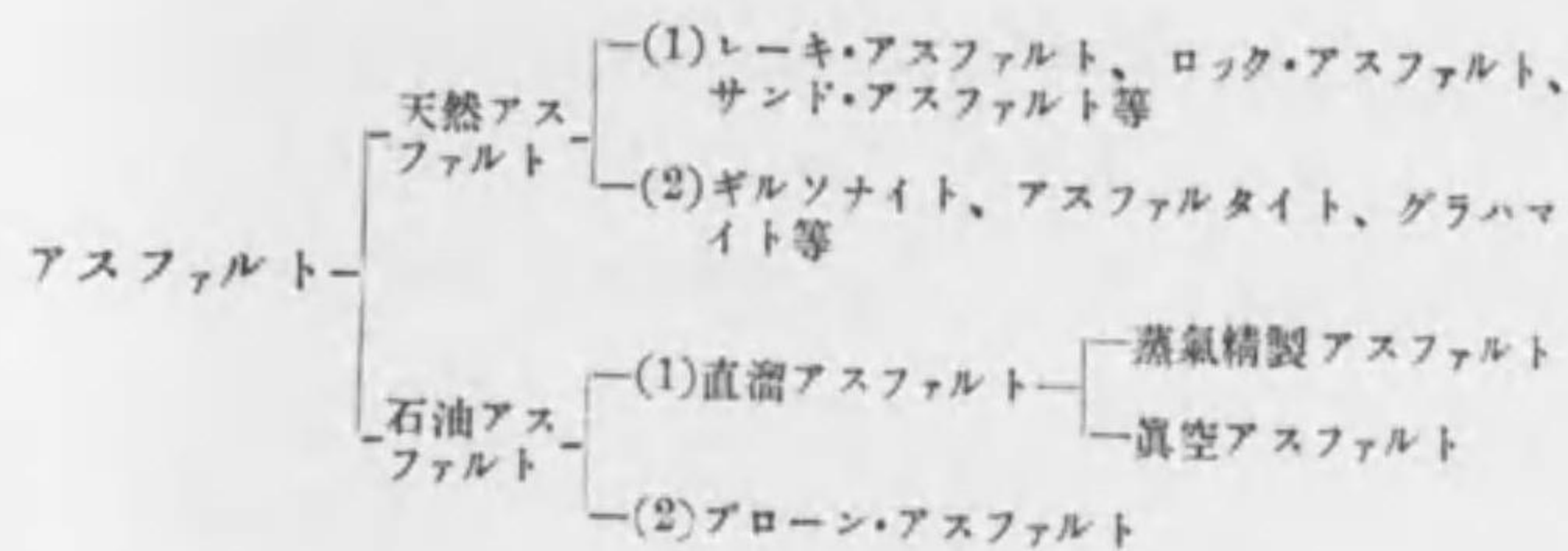
(オゾケライト)及びセレシン

第一節 總 說

1. アスファルトの意義及び分類 アスファルト Asphalt は石油が天然に又は人工的に物理的並に化學的變化を受けて殘留せる半固体乃至固体のピチューメンにして、天然に變化を受けて産出するものを天然アスファルト Natural Asphalt と稱し、人工的に變化を受けて生産するものを人造アスファルト

Artificial Asphalt と稱す。而して天然アスファルトの産出は極めて少量にして、現今使用せらるゝアスファルトの殆ど全部は、石油を原料とする人造アスファルト、即ち石油アスファルト Petroleum Asphalt なるを以て、石油アスファルトは人造アスファルトと同意義に於て使用せらるゝに到れり。

アスファルトを分類すれば次の如し。



従て茲には石油アスファルトに關してのみ記載す。

2. アスファルトの成分 アスファルトの成分は極めて複雑にして、明かに知らるゝ所なし。されど大體に固体成分と油體成分とより成る。前者をアスファルテン Asphaltene、後者をベトロレン Petrolen と稱す。何れも單一なる化合物にあらず。アスファルテンは石油エーテルに不溶性の黑色固体にして、加熱すれば膨脹し且つ分解す。一般にベンゾール、四鹽化炭素及び二硫化炭素に溶解す。其の元素分析はサカネン氏 Sachanen に依れば $C=85.2\%$ 、 $H=7.4\%$ 、 $S=0.7\%$ 、 $O=6.7\%$ なり。而してマーカッソン氏に依れば 酸素橋又は硫黄橋を以て連結せる複雑なる多環式化合物なる可し。而してアスファルテンは

アスファル
テン
ベトロレ
ン

更に縮合度の異なる物質に変化し得るものにして、實際に石油エーテルに依て分離せらるゝアスファルテンは、各種縮合度の異なる類似物の混合物と認む可きなり。斯の如くアスファルトはアスファルテンが濃稠油状物なるベトローレン中に分散せるコロイドなり。従てアスファルトの性質は主としてアスファルテンの縮合度、ベトローレンの性質、アスファルテンとベトローレンとの割合に依て支配せらる。

3. アスファルト生成の化學 天然アスファルトが石油の變化に依て生成せることは一般に認めらるゝ所にして、此の變化は石油より人工的に石油アスファルトを製造する際の變化、即ち酸化、重合及び縮合等と同様なること亦推定せらる。然れども夫等の變化の詳細に就ては充分に明かならず。マーカッ
Marcuson
 ゴン氏に依れば、天然アスファルトの生成はナフテン類の如き環状炭化水素が酸化してナフテン酸となり、更に多鹽基性のポリナフテン酸となり、水分子を脱却して無水物となり、更らに是れが次第に重合及び縮合せるに依るものなりとせり。然れども異説ありて未だ決定するに到らず。石油の主要炭化水素たるパラフィン族は加熱に依てアスファルト及びピッチを生成すること少く、ナフテン族は容易なり。之れアスファルト基原油が、石油アスファルトの原料油として適當なる所以なり。適當なる溫度及び時間を撰む時は、ナフテン族の側鎖の分裂と同時に重合及び縮合を主として行はしめ得可く、以て

安定なるアスファルトを得可し。然るに溫度高きに失する場合に於ては、ナフテン族の脱水素作用を起し、不安定なるアスファルトを生ず可し。硫黄の存在が炭化水素の重合を促進することは知らるゝ所にして、此のことは天然アスファルトが常に硫黄化合物を含めることよりも推定し得可く、又石油アスファルト製造の場合にも或る程度に起る反應なる可し。同様の効果はアスファルト製造の際空氣を吹込む方法、即ちブローン・アスファルト製造の場合に於ても認めらる。

第二節 石油アスファルト製造法

1. 總説 石油アスファルト製造の原料油としてアスファルト基又は混合基原油を使用す。製造方法に2法あり。(1)原油を蒸溜し、之れに含まるゝアスファルト分を成る可く分解せしめずして收得する方法(直溜法)。(2)原油蒸溜の際空氣を吹込み石油成分の重合及び縮合を充分に行はしむる方法(空氣吹込法)是れなり。

2. 直溜法 此方法に2法あり。(1)蒸氣精製法及び(2)眞空蒸溜法是れなり。前法に依るものを蒸氣精製アスファルト
蒸氣精製アスファルト
 Steam Refined Asphalt と稱し、後法に依るものを眞空アスファルト
眞空アスファルト
 Vacuum Asphalt と稱す。共に總稱して直溜アスファルト
直溜アスファルト
 Straight Asphalt といふ。

(1) 蒸氣精製法 原油を圓筒罐(第71圖)に入れ、低沸點

トッピング 溜分を溜出せしめ（此の操作をトッピング Topping と稱す）、以て罐残油を原料油とす。次に之れをアスファルト罐に張込む。此の罐は普通の簡單なる横置圓筒罐にして、其の容量は 200~300 石なり。底に有孔の蒸氣管を設け、水蒸氣を吹込むに便ならしむ。原料油を張込み下底より直火にて加熱し、又罐内には水蒸氣を吹込み蒸溜を行ふ。溜出油はコンデンサーに通じて冷縮す。罐内の油の温度は 360°C 前後に保持す。此の操作に依て次第に溜出油を除き、アスファルトを残留す。時々試料を取出し試験し、適當の性質に近づくを知る時は先づ加熱を止め、水蒸氣のみにて蒸溜を繼續し、終に適當の點に到りて水蒸氣吹込を止む。加熱は 10 hr 前後を要す可し。次に約 300°C に放冷するを待ち、クーラー Cooler に移して 200°C 迄冷却し、次にドラム罐に注入し製品とす。

(2) 眞空蒸溜法 蒸氣精製法に於ては原料油を長時間に亘り、比較的高温に於て處理するを以てアスファルト質の分解又は其他有害の變化を幾分起すを免れず。眞空蒸溜法は之れを防止するものにして、減壓に於て蒸溜を行ふにあり。眞空蒸溜法に就ては既に述べたり(第 86 頁)。

本邦に於て行はるゝシュルツ式、ヘックマン式等の眞空蒸溜罐に於ては、蒸溜に 2~3 hr を要するに過ぎざるを以て、アスファルト質の分解も少しとす。更にフォスター式パイプ・ステル(第 75 頁)に於ては、原油を第一のパイプ・ステルにて低

沸點の溜分を除き、夫れよりの重油を第二のパイプ・ステルに通じ眞空蒸溜を行ふものにして、之れよりの罐残油は即ちアスファルトなり。此の場合に於て原料油の加熱せらるゝ時間は極めて短きを以て、従てアスファルト質の變化も極めて少く最も優良の製品を生成す。而かも作業は連續的なるの利點あり。

3. 空氣吹込法 此方法は原料油を蒸溜する間に空氣を吸込み成分の重合及び縮合を行はしむるものにして、之れに依て特殊の性質のアスファルトを生ず。ブローン・アスファルト Blown Asphalt と稱す。

ブローン・
アスファルト

蒸氣精製法と同様にトッピングを行ひたる原料油を、簡單なる横置圓筒罐に張込み、下底より熱し油温が約 250°C に達したる時、罐内に設けたる管より空氣を吸込む。溜出油はコンデンサーに導き冷却す。罐内のアスファルトが適當の性質を得るに到らば前の如く放冷す。全操作に 2~5 日間を要す可し。

猶圓筒罐を多數連結し連續蒸溜法(第 72 頁)の如く、原料油を第一罐に通じ順次に他の罐に流し、各罐に於て空氣吹込を行ひ、最後の罐よりアスファルトを流出せしむる如く連續作業を行ふことを得可し。

ブローン・
アスファルトの
連續製造法

第三節 石油アスファルトの性質

1. 外觀 外觀黒色乃至黒褐色を呈するを優良とし、螢光を有し、光澤を缺き、或は暗褐色なるものは概ね不良なり。

2. 比重 一般に比重は 1.00~1.10 なり。真空アスファルトは 1.00 に近し。

3. 針入度 針入度 Penetration Degree とは一定の針入度計 Penetrometer を使用し 100 g の荷重を有する標準針が 25°C に於て 5 sec. 間に穿入する深さを mm にて表はしたる数なり。猶他の温度及び荷重に於ても測定し得。

針入度はアスファルトの硬度を示すものにして、針入度大なるものは軟く、小なるものは硬し。又アスファルトは温度に依て針入度を異にす。而して 0°C の針入度を以て 25°C、及び 46°C に於ける針入度を除したる商を感熱比 Susceptibility Ratio と稱す。今二三製品の例を示せば次の如し(市川良正氏)°

感熱比

	針入度			感熱比
	0°C	25°C	46°C	
蒸氣精製アスファルト	13	45	350	1:3.5:27
シュルツ式真空アスファルト	8	45	560	1:5.6:70
ブローン・アスファルト	18	25	45	1:1.4:2.5

以上の 0°C の針入度は荷重 200 g, 1 min ; 25°C のものは 100 g, 5 sec ; 46°C のものは 50 g, 5 sec の測定なり。

アスファルトは種々なる針入度のもの製造せらる。

4. 伸度 伸度 Ductility は伸度計 Ductility Machine を使用し、1 cm² の断面積の試料を 25°C の水中にて 1 min に 5 cm の速度を以て引張り、切断する迄に伸長せる長さを cm にて示したるものなり。直溜アスファルトは伸度大なれども、ブローン・アスファルトは著しく小なり。

5. 融點 アスファルトの融點は規定の環球法 Ring and Ball Method 環球法に依て測定す。同一針入度のものに於てはブローン・アスファルトはストレート・アスファルトに比し融點著しく高し。

6. 引火點 クリーブランド開放式引火點試験器にて測定す。真空アスファルトは最も高くして約 300°C を有し、蒸氣精製アスファルトは稍低く、ブローン・アスファルトは最も低く 220~240°C なり。

7. 蒸發量 50 g の試料を規定の方法に依り 163°C に 5 hr 加熱し、其の減量の%を蒸發量とす。又試験後に残留物の針入度を試験し針入度の減少を原針入度に対する%にて示す。石油アスファルトは蒸發量極めて少し。

8. 四鹽化炭素可溶分(全瀝青分) 石油アスファルトは普通に 99.0%以上溶解す。

9. 日本標準規格 石油アスファルトの日本標準規格は次の如し。

石油アスファルトは更に之を第 1 號乃至第 3 號の 3 種に大別す。何れも黒色膠着性均質軟固體の直溜アスファルト(第 1 號、第 2 號)又はブローン・アスファルト(第 3 號)にして悪臭なく道路舗装用、建築防水用及其他工業用原料として適當なる品質を有し水を混ぜず、次表の規定に合格することを要す。

	第 1 號	第 2 號	第 3 號
1. 針入度	20を超え 30以下	85を超え100以下	0を超え 10以下
	30 " 40 "	100 " 120 "	10 " 20 "
	40 " 50 "	120 " 150 "	20 " 30 "
	50 " 60 "	150 " 200 "	30 " 40 "
	60 " 70 "	—	40 " 50 "
	70 " 85 "	—	—
2. 引火點	220°C 以上	200°C 以上	200°C 以上
3. 軟化點	43°C 以上	35°C 以上	—
針入度 10 以下のもの	—	—	90°C 以上
" 10を超え 20以下のもの	—	—	65°C 以上

針入度20を超え30以下のもの	—	—	60°C以上
# 30 # 40 #	—	—	55°C以上
# 40 # 50 #	—	—	50°C以上
4. 伸度	5cm以上(15°C)	—	—
針入度50以下のもの	—	—	—
# 50を超え80以下のもの	50cm以上(15°C)	—	—
# 85以上のもの	—	100cm以上(15°C)	—
5. 蒸發量	0.8%以下	1.0%以下	0.7%以下
6. 蒸發後の針入度 (原針入度に對し)	65%以上	65%以上	65%以上
7. 四鹽化炭素可溶分	99.0%以上	99.0%以上	98.0%以上

〔備考〕第1號は主として丁加熱混合式舗装用、第2號は主として撒布滲透式舗装用、第3號は主として舗装の目筋填充用又は建築防水用とす。

アスファルトの試験法に於ては田中、安藤兩氏著、最近化學工業試験法、上巻を参照す。

第四節 アスファルトの應用

1. 總説 アスファルトの應用は、アスファルトの性質を考慮して撰擇せざる可からず。直溜アスファルトはベトロレンに支配せらるゝこと多く、從て比較的柔軟にして伸度大に且龜裂を生じ難く、又膠着力及び抗張力大なり。之れに反しブローン・アスファルトはアスファルテンに支配せらるゝこと多く、從て硬く伸度小に又龜裂を生じ易く、然れども衝撃抵抗力大なり。アスファルトの應用は極めて廣く道路の舗装、防水防濕材料の製造、電氣絶縁材料の原料、アスファルト塗料、ゴム配合剤等は其の例なりとす。

2. 道路の舗装 路面の舗装材料には種々あれども、アスファルトを以て最も優秀なるものとす。アスファルト舗装法には諸式あり。一般には(1)加熱混合式、(2)滲透式、(3)浸漬式にして、此の中加熱混合式とはアスファルトに適當の骨材(砂利、碎石等)又は他の充填劑(砂、石灰、石粉等)を混合せるものを、硬化せざる中に路面に敷き均らし、ロールにて轉壓する方法なり。此の方法に使用するアスファルトは直溜製品にして、適當なる針入度のものを使用す。滲透式は路面に骨材を敷き均らし、其の表面にアスファルトを撒布滲透せしむる方法にして、直溜アスファルトを使用す。作業簡單なり。而して浸漬式とは適當の直溜アスファルトを熔融し、少量のタル酸を加へ之れに碎石を加へて浸漬し、之れを引上げ、砂利路面上に撒布し轉壓するに在り。

以上の外にアスファルト・ブロックを製造し、それを路面に敷き列べる舗装法あり。此の場合のアスファルト・ブロック製造用のアスファルトは主としてブローン・アスファルトなり。

3. 防水、防濕材料の製造 動物性又は植物性纖維の織物、フェルト、紙等にアスファルトを滲透せしめて防水材、又は防濕材を製造し種々なる屋根葺材又は其他の建築材料、防水工事材料、包紙として使用す。アスファルトは直溜及びブローン・アスファルトを其の用途に從て撰擇使用す。

4. 電氣絶縁材料の製造 アスファルトは電氣の絶縁耐力大なるを以て電線、電纜の絶縁材料として直溜アスファルトが使用せられ、又型絶縁物の製造には主にブローン・アスファルトを使用す。

5. アスファルト塗料、其他 直溜アスファルト又はブローンアスファルトを使用す。ブローン・アスファルトを使用するときは龜裂を防止する爲めに乾性油又は其他の重溶劑を加ふ。其他ゴムの柔軟劑、耐水劑、磨滅防止劑等として特殊のブローン・アスファルトを使用す。それを特にミネラル・ラバー Mineral Rubber と稱す。其他アスファルトは化學藥品に耐ゆるを以て、人造絹絲、麥酒、製紙、醬油、電氣精銅、其他の化學工場の床、壁、容器の内張等に使用せらる。

第五節 地蠟(オゾケライト)

及びセレシン

地蠟即ちオゾケライト

1. 總説 地蠟又はオゾケライト Ozokerite はアスファルトと同様に天然に産出する固形ピチューメンにして、多く石油と共に産出し、従て太古より知られたるものゝ如し。天然産出の状態には硬軟あり。比重 0.85~0.95, 融點 58~80°C なり。

セレシン

之れを精製せるものをセレシン Ceresine と稱す。主成分の元素組成は凡そ炭素 85~86%、水素 15~14%より成る。へ

地蠟の主成分

ーガー氏に依ればオゾケライトの主成分は主として C_nH_{2n} に依て示し得可しと。然れども猶 C_nH_{2n+2} なる飽和炭化水素を多量に含めるは明らかなり。

地蠟の成因

成因に関してはアスファルトに類似し石油炭化水素の酸化及び分解に基づくものにして即ち此の場合の酸化は單に水素の除去にあり。

然れどもクレーマー及びスピルカー兩氏は石油生成の中間物なりと云ひへーファー氏はパラフィンに富みたる石油が長年代に於ける緩徐なる蒸發を受けて残れるものなりとせり。斯の如く其生成の理論に関しては未だ明らかに知らるゝ所なし。

現今地蠟の主要なる産地は英國、露西亞、米國及びガリシア等なり。

セレシンの製造法

2. 地蠟(オゾケライト)の精製(セレシンの製造) 天然に産出せる儘の地蠟、即ちオゾケライトは一般に之れを精製し、セレシンなる商品とす。

地蠟を精製しセレシンを製造するには之れを熔融し水分を除き上澄部を傾瀉し、更に骨炭、活性炭等にて脱色す。他法はベンゾールにて抽出す。最も硬き地蠟は、熔融し水分を除き濾過し不溶解分を除去し、次に 120°C 以上の温度に於て強硫酸又は發烟硫酸を加へ攪拌し、次に静置して硫酸を除き水洗し、骨炭、シリカゲル等にて脱色す。

商品セレシンにはパラフィン 其他の類似物にて偽和せられたるもの多し。

3. セレシンの性状 精製せる地蠟、即ちセレシンは白色又は黄色の非結晶性固體にして外觀は蜜蠟に類似す。常温に於ては無臭なるも加熱すれば石油様の臭氣を放つ。比重 0.915~0.925 にして融點 60~80°C なり。産地に依て何れも差異あり。白色のセレシンは空氣中に長く放置すれば變色す。動植物性の油脂或は石油類、パラフィン若くは樹脂等と能く融合し又種々なる溶剤に溶解す。

市販のセレシンは他物を以て偽和せらるゝもの多し。普通の偽和物はパラフィン、石油類、樹脂、油脂(牛脂、ステアリン酸、バルミチン酸、木蠟)、カルナウバ蠟等にして粗悪品には石膏、粘土或は滑石等を混有するものあり。

4. セレシンの應用 セレシンのみを其儘應用することは一般に稀れにして、多くは之れにパラフィン其他の物質を混合して使用する。其用途甚だ多く羅紗等にて木床を磨くに當りセ

レシンを含める床磨き料を施して磨く時は光澤を出し且床を耐久性ならしむる利あり。セレシンにパラフィン及びターペンチン油等を混合して製す。或は靴磨きクリーム、防蟲紙(書籍其他紙類の蟲害を防ぐ可き書籍又は圖書の間に挿入する紙にしてナフタリンの如き防蟲劑をセレシンに溶解し之れを紙に吸収せしめたるものなり。セレシンの代りにパラフィンを使用し得)の製造に應用し得可く、其他、防水布塗料、製革用、電氣絶縁料、セレシン蠟燭、織物の仕上、コスメチック、木材注入劑、タイプライター用騰寫印版紙等に於ける應用あり。一般に蜜蠟の代用に供せらる。

第十二章 主要なる石油製品

1. 總説 石油より得らるる製品は其の種類極めて多數にして、文化生活、産業、交通、國防等に最も重要なる關係を有す。此等の石油製品は、原油を分溜し、其の分溜油又は罐殘油を精製し、又は更に加工を加えて製品とす。而して此の石油製品を原料とする多種の工業製品は極めて多數あり。今重要なる石油製品を摘記すれば次の如し。

ガソリン(航空機ガソリン、自動車ガソリン、工業用ガソリン)、テレピン油代用品、燈油(普通燈油、信號燈油、厨爐用油、小型發動機油、其他)、輕油(小型船舶發動機燃料、セミディーゼル機油、高速ディーゼル機油、其他)、潤滑油(スピンドル油、精密機械油、マシン油、製氷機油、内燃機潤滑油、氣筒油、ダイナモ油、マリンエンジン油、車軸油、グリース、旋盤油其他)、經

緣油(變壓器油、開閉器油)、燃料重油、石油アスファルト(直溜アスファルト、ローン・アスファルト、ミネラル・ラバー等)、石蠟及びベトロラタム(ワセリン)、流動パラフィン、石油ピッチ及び石油コークス、ナフテン酸、石油乳劑、カーボン黒、硫酸化石油等

以上石油製品の中、石油アスファルト、石蠟、ベトロラタム等に関しては別章に記載したり。茲には其他の最も主要なる石油製品の性狀、應用等に關して略述す。

2. ガソリン ガソリンは原油に含まるる低沸點炭化水素の混合物にして、原油を直接に蒸溜して得らるるガソリンを直溜ガソリン Straight Run Gasoline と稱す。近年自動車及び航空機の發達に依りガソリンの需用激増し直溜ガソリンの外に、天然ガスより回收せるガソリン即ち天然ガス・ガソリン又は單に天然ガソリン Natural Gas Gasoline、及び重油、輕油又は燈油の熱分解に依て得らるる分解ガソリン Cracked Gasoline の生産を見るに到れり。

ガソリンは自動車及び航空機の重要燃料にして、其の作用は、ガソリンが氣化器 Carburetor に於て大部分氣化し空氣と混合し、可燃性の混合氣體を生じ、之れが内燃機の氣筒 Cylinder に吸ひ込まれ、ピストンに依て壓縮せられ、次に點火せられて爆發し、ピストンを押しやり運動を起すものなり。從て内燃機燃料としてのガソリンの最も重要なる性質の一は、適當なる揮發性 Volatility を有す可きに至り。沸點高き成分に富み以て揮發性過小なる時は、機關の始動を困難ならしめ、又クランクケース内の潤滑油を稀釋す。之れに反し著しく低沸點の成分に富み、揮發性過大なる時は、ガソリンが氣化器に入る前に一部氣化し、ガソリン通路に存在してガソリンの流通を閉塞し、運轉を不能ならしむ。即ちヴェーパー・ロッキング Vapor Locking と稱する現象なり。斯の如き揮發性は沸點範圍(第43頁)即ち蒸溜範圍に依て推定せらる。

日本標準規格は次の如し。

(1) 航空機用ガソリン

	第1號	第2號	第3號
1. 反應	中性	中性	中性
2. 分溜 60°C 迄の溜分	10—30%	1滴—30%	1滴以上
70°C "	—	—	3%以上
105°C "	—	—	50%以上
120°C "	45%以上	85%以上	—
150°C "	—	—	90%以上
乾點	130°C 以下	150°C 以下	170°C 以下
3. 硝酸銀試驗	合格	合格	合格

(2) 自動車用ガソリン

	第1號	第2號	第3號	第4號
1. 反應	中性	中性	中性	中性
2. 分溜 70°C 迄の溜分	3%以上	4%以上	2%以上	5%以上
100°C "	30%以上	20%以上	15%以上	30%以上
150°C "	75%以上	65%以上	55%以上	50%以上
90% 溜出溫度	190°C 以下	205°C 以下	215°C 以下	225°C 以下
3. 腐蝕試驗	合格	合格	合格	合格

猶近年に於ては、ガソリンの熱効率 Thermal Efficiency を高むる爲めに、機關の壓縮比 Compression Ratio を増大す。殊に航空機に於て然りとす。此の爲めに或種のガソリンは、高壓縮比の機關に使用しアトネーション Detonation なる異常爆發を起す結果、ノッキング Knocking と稱する金屬音發生の現象を起し、機關の出力を減じ、又屢々機關の破損を來すことあり。従てノッキングを起さずして高壓縮比の機關に使用し得可きアンチ・ノック性燃料 Anti-Knocking Fuels の要求を見るに到れり。

燃料のアンチ・ノック性は、燃料の化學的成份に關係す。ガソリンの主成分はパラフィン族、ナフテン族、芳香族なるが、此の中ベンゾール、トルオールアンチ・ノック性の如き芳香族はアンチ・ノック性大にして、ナフテン族、之れに亞ぎ、直鎖状のパラフィン族はアンチ・ノック性最小なり。されど炭素の結合が集中的なる側鎖多きパラフィン族はアンチ・ノック性大なり。例へば正ヘプタンはアンチ・ノック性極めて小なれども、イソオクタンは極めて大なり。オレフィン族はアンチ・ノック性の稍大なるものなり。直溜ガソリンは一般にアンチ・ノック性小なるも、分解ガソリンはアンチ・ノック性大にして、殊に氣相分解ガソリンに於て然りとす。

ガソリンのアンチ・ノック性を表示するに一般にオクタン價 Octane Value を以てす。是れは一定の試験發動機を使用し、供試ガソリンのノックの程度を、イソオクタンと正ヘプタンとの混合油のノック程度と比較し、同一ノック程度の混合油を求め、此の中のイソオクタンの%をオクタン價と稱す。オクタン價

アンチ・ノック性ガソリンを得るに諸法あり。例へば普通のガソリンにベンゾール、絶對酒精又は其等の混合物を相當多量に混和するか又は四エチル鉛 $(C_2H_5)_4Pb$ の如きアンチ・ノック劑の少量例へば 0.01% を混和するにあり。又チーロ式Gyroの如き氣相分解法(第 97 頁)に依る時は、芳香族、オレフィン族、ナフテン族に富める分解ガソリンを生じ、此のものはアンチ・ノック性頗る大なるものなり。

工業上にガソリンが抽出用に使用せらるる場合多し。植物種子(例へば大豆)より油脂の抽出、生羊毛より羊毛脂の抽出或はドライクリーニング用の如き其例なり。此等の場合に於ては、ガソリンは充分に精製せるものたるを要し、又高沸點溜分を含む可らず。植物種子より油脂を抽出するに要するガソリンは 105°C 迄に全部溜出するを優良とす。但し著しく低き沸點の溜分が混在することも、取扱上の危険及び損失等の爲めに避く可きなり。抽出用ガソリン

以上の外にガソリンはエアー・ガス、ゴム溶劑、安全燈、ガソリン・ストーブ、他の用途ガソリン焔爐及び爐、トーチ・ランプ、ライター、テレピン油代用品等に需用多く、夫々用途に依て品位に多少の差異あり。

3. 燈油 燈油 Kerosene はランプ用、厨爐用等に使用せらるゝ石油分溜油の總稱にして、ガソリンよりも引火點高く、信號燈油の如き最も高し。惡臭成分を含まず、又燃焼に當り煤烟を生ぜず、燐に灰分、コークスを生成せず、又燐に容易に上昇し得可き爲めに適當の表面張力及び粘度を有す可きなり。燈油の主要炭化水素はパラフィン族及びナフテン族なり。芳香族に富みたるものは燃焼に當り黒烟を生ず。

猶近年燈油は小型發動機の燃料として、又石油乳劑及び殺蟲用等の方面にも用途あり。

燈油の規格

日本標準規格は次の如し。

	第 1 號	第 2 號	第 3 號
1. 反 應	中 性	中 性	中 性
2. 引 火 點	30°C 以上	30°C 以上	110°C 以上
3. 分 溜(95% 溜出溫度)	300°C 以下	320°C 以下	350°C 以下
4. 曇 り 點	—	—	0°C 以下
5. 硫 黄 分	0.15 % 以下	0.15 % 以下	0.10 % 以下

4. 輕油 主として小型船舶發動機燃料として使用せらる。猶セミディーゼル機關、誘蛾燈、集魚燈、殺蟲、機械洗滌、ガス増熱等に應用せられ、又輕油を使用する小型バーナーの發達に依り工業用に供せらる。又特殊の輕油は高速ディーゼル機關燃料として一部の航空機及び自動車に供せらる。

輕油の規格

日本標準規格は次の如し。

	第 1 號	第 2 號	第 3 號
1. 色 相	無色—淡黃色、澄明	淡黃色—赤褐色、澄明	褐色—黒褐色
2. 反 應	中 性	—	—
3. 酸 價	—	0.05 以下	0.10 以下
4. 引 火 點	40°C 以上	50°C 以上	55°C 以上
5. 分 溜(95% 溜出溫度)	350°C 以下	—	—
6. 腐蝕試験	合 格	合 格	合 格

5. 潤滑油 潤滑油 Lubricating Oils は機械類の摩擦を減ずるに使用せらるゝ油にして、最も重要な石油製品の一なり。凡そ接觸表面の粗滑の程度、即ち摩擦は摩擦係數 Coefficient of Friction にて示さる。之れは次の如し。

$$\text{摩擦係數} = \frac{\text{接觸面に平行なる運動に對する最大抵抗(最大摩擦力)}}{\text{接觸面に垂直に働く壓力}}$$

而して滑面は摩擦係數小にして、粗面は夫れが大なり。潤滑油は摩擦面間に存在して摩擦を減少す。其の作用は (1) 高速度に就ては、油層に依て摩擦面の接觸を妨げ、以て兩面間の固體摩擦の代りに潤滑油の内部摩擦に依て置き換えらる。而して潤滑油の適性を決定するものは粘度なり。而して粘度大なるものは小なるものよりも容易に特異の安定なる高壓油層を生成す。されど粘度大なるが爲めに力の損失は比較的大なり。(2) 凡てのベアリングに於て運動の開始及び停止する場合の如き低速、高壓に適應する作用を有す。此の場合には速度遲きを以て前記の如き安定なる油層を生成するに到らず。されど高壓にも拘らず油の特性として固體面間に介在し、決して壓出せられず。此の特性をオイリネス Oiliness と稱す。之れは油又は油の成分が固體の一面又は兩面に吸着する性質にして之れに依て固體表面分子の引力を飽和し、以て固體の分子間引力 Cohesion を減す。斯の如き吸着層は油の流動性を失ひ、可塑性的固體に近き性質を有す。

オイリネス

油脂又は脂肪酸を少量に石油性潤滑油に混和する時は、上記のオイリネスを増加し、吸着油層の破壊温度を高む。而して斯の如きオイリネスの油層は 1 分子層なりといふ。從て分子構造が重要な關係を有することは明かなり。

石油系潤滑油は、高沸點溜分に屬するものにして、分子量は何れも大なるものなり。而してパラフィン族炭化水素に於ける C と H との割合よりも H の少數なるものにして、而かも大部分飽和せるものなり。從て潤滑油の主成分は多環式炭化水素と認め得可く、粘度の主要なる原因も之れに基くものなる可し。

現今石油製品たる潤滑油は、其の種類極めて多く、其の用途に依て夫々粘度を異にし、猶此の外に引火點、凝固點等を規定す。次表は石油系潤滑油の日本標準規格を示す。

第1種 甲及び乙

潤滑油の規格
スピンドル油

潤滑油第1種甲(又はスピンドル油)は更に之を第1號及第2號の2種に區分す。何れも殆ど無色乃至淡褐色澄明の純礦油にして紡績用スピンドル其の他輕荷重高速度機械の潤滑油として適當なる品質を有し水又は沈澱物を混ぜず次表の規定に合格することを要す。

	第1號	第2號
1. 反應	中性	中性
2. 引火點	130°C 以上	160°C 以上
3. 粘 度 30°C に於て	50—80秒	130—180秒
50°C に於て	35秒以上	60秒以上
4. 凝固點	-10°C 以下	-10°C 以下
5. 腐蝕試驗	合格	合格

冷凍機油

潤滑油第1種乙(又は冷凍機油)は更に之を第1號及第2號の2種に區分す。何れも淡黄褐色乃至赤褐色澄明の純礦油にして製氷機又は冷凍機の潤滑油として適當なる品質を有し沈澱物を混ぜず次表の規定に合格することを要す。

	第1號	第2號
1. 反應	中性	中性
2. 引火點	160°C 以上	170°C 以上
3. 粘 度 30°C に於て	130—180秒	180—230秒
50°C に於て	60秒以上	75秒以上
4. 凝固點	-30°C 以下	-20°C 以下
5. 抗乳化度	30以上	30以上
6. 油内殘留水分	20%以下	20%以上
7. 腐蝕試驗	合格	合格

第2種 甲及び乙

潤滑油第2種甲(又はダイナモ油)は淡黄褐色乃至赤褐色澄明の純礦油にし、ダイナモ油で發電機又は電動機の潤滑油として適當なる品質を有し、水又は沈澱物を混ぜず、次表の規定に合格することを要す。

1. 反應	中性
2. 引火點	170°C 以上
3. 粘 度 30°C に於て	400 秒以下
50°C に於て	90—130秒
4. 凝固點	-10°C 以下
5. 殘留炭素分	0.3% 以下
6. 腐蝕試驗	合格

潤滑油第2種乙(又はタービン油)は更に之を第1號乃至第3號の3種に區分す。何れも淡黄褐色乃至赤褐色澄明の純礦油にして陸用又は船用タービンの潤滑油として適當なる品質を有し、水又は沈澱物を混ぜず、次表の規定に合格することを要す。

	第1號	第2號	第3號
1. 反應	中性	中性	中性
2. 引火點	170°C 以上	180°C 以上	190°C 以上
3. 粘 度 30°C に於て	230秒以下	250—430秒	500—650秒
50°C に於て	50—90秒	90—150秒	160—220秒
80°C に於て	—	45秒以上	60秒以上
4. 凝固點	-10°C 以下	0°C 以下	0°C 以下
5. 殘留炭素分	0.1% 以下	0.3% 以下	0.6% 以下
6. 抗乳化度	30以上	30以上	30以上
7. 油内殘留水分	2.0% 以下	2.0% 以下	2.0% 以下
8. 腐蝕試驗	合格	合格	合格

第3種

マシン油

第3種(又はマシン油)は更に之を第1號乃至第5號の5種に區分す。何れも淡黄褐色乃至濃赤褐色澄明の純礦油にして、一般機械の潤滑油若くは機關車又は客貨車の車軸の潤滑油として適當なる品質を有し、水又は沈澱物を混ぜず。次表の規定に合格することを要す。

	第1號	第2號	第3號	第4號	第5號
1. 反應	中性	中性	中性	中性	中性
2. 引火點	140°C以上	150°C以上	160°C以上	170°C以上	180°C以上
3. 粘 度 30°Cに於て	270秒以下	400秒以下	530秒以下	660秒以下	790秒以下
50°Cに於て	75—100秒	100—130秒	130—160秒	160—190秒	190—220秒
4. 凝固點 暖候用	5°C以下	5°C以下	5°C以下	5°C以下	5°C以下
寒候用	-10°C以下	-10°C以下	-10°C以下	-10°C以下	-10°C以下
嚴寒候用	-25°C以下	-25°C以下	—	—	—
5. 腐蝕試驗	合格	合格	合格	合格	合格

〔備考〕 第四號及第五號はエンジン油と稱することを得。

第4種

臺車油

第4種(又は臺車油)は更に之を第1號乃至第3號の3種に區分す。何れも黒褐色乃至暗黒色にして臺車、荷車其の他の車軸の潤滑油として適當なる品質を有し次表の規定に合格することを要す。

	第1號	第2號	第3號
1. 反應	中性	中性	中性
2. 引火點	160°C以上	160°C以上	160°C以上
3. 粘 度 50°Cに於て	650秒以下	—	—
100°Cに於て	50—70秒	150—200秒	300—350秒
4. 水分(容量)	0.2%以下	0.5%以下	1.0%以下

第5種

第5種(又は内燃機油)は更に之を第1號乃至第7號の7種に區分す。何れも黄褐色乃至濃緑褐色澄明の純礦油にして自動車機關(主として第1號、第2號、第3號、第4號及第5號)、航空發動機(主として第5號及第6號)、ディーゼル機關(主として第2號、第3號、第4號及第7號)、其の他の内燃式機關の潤滑油として適當なる品質を有し、水又は沈澱物を混ぜず次表の規定に合格することを要す。

	第1號	第2號	第3號	第4號	第5號	第6號	第7號
1. 反應	中性	中性	中性	中性	中性	中性	中性
2. 引火點	170°C以上	175°C以上	180°C以上	200°C以上	200°C以上	220°C以上	220°C以上
3. 粘 度 50°Cに於て	100—160秒	160—260秒	260—400秒	400—600秒	700秒以下	900秒以下	—
100°Cに於て	40秒以上	45秒以上	50秒以上	60秒以上	65—75秒	75—85秒	89—100秒
150°Cに於て	—	—	—	—	—	—	40秒以上
4. 凝固點	-5°C以下	-5°C以下	0°C以下	0°C以下	-10°C以下	5°C以下	5°C以下
5. 殘留炭素分	0.5%以下	0.3%以下	1.0%以下	1.2%以下	1.5%以下	2.0%以下	2.5%以下
6. 腐蝕試驗	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

〔備考〕 礦油と脂肪油との混成品に付ては本規格を適用せず。

第6種

第6種(又はシリンダー油)は更に之を第1號乃至第3號の3種に區分す。何れも濃緑褐色乃至暗黒褐色の純礦油にして汽筒の潤滑油として適當なる品質を有し、水又は沈澱物を混ぜず。次表の規定に合格することを要す。

	第1號	第2號	第3號
1. 反應	中性	中性	中性
2. 引火點	200°C以上	250°C以上	270°C以上
3. 粘 度 100°Cに於て	75—100秒	100—140秒	170—210秒
150°Cに於て	35秒以上	40秒以上	50秒以上
4. 凝固點	0°C以下	5°C以下	5°C以下
5. 殘留炭素分	3.0%以下	3.5%以下	4.0%以下
6. 腐蝕試驗	合格	合格	合格

〔備考〕 礦油と脂肪油との混成品に付ては本規格を適用せず。

マリンエンジン油

第7種

第7種(又はマリンエンジン油)は礦油に吹込脂肪油を混じたる濃赤褐色澄明均一の乳化性油にして船用機關の潤滑油として適當なる品質を有し、水又は沈澱物を混ぜず。次表の規定に合格することを要す。

1. 引火點	180°C 以上
2. 粘 度	50°C に於て 300—400秒
	100°C に於て 55秒 以上
3. 凝 固 點	-5°C 以下
4. 脂肪油分	20% 以下
5. 全 酸 價	3.0% 以下
6. 乳化試驗	合 格
7. 腐蝕試驗	合 格

變壓器油、開閉器油

6. 絕緣油(變壓器油、開閉器油) 電氣裝置に使用する絕緣油は凝固點低く、引火點高く、粘度小なる性質を要す。此の爲めには固形パラフィン分の少き原料油を撰び、分解せざる様に蒸溜を行ひ適當の溜分を集め、注意して精製し、充分に脱水して製す。日本標準規格は次表の如し。

	變 壓 器 油		開 閉 器 油	
	第 1 種	第 2 種	第 1 種	第 2 種
比 重	0.92 以下	0.95 以下	0.92 以下	0.95 以下
粘 度	20°C 140秒以下	220秒以下	250秒以下	400秒以下
	50°C 50 " "	70 " "	—	—
	75°C 38 " "	45 " "	—	—
凝 固 點	-5°C以下	-5°C以下	-30°C以下	-10°C以下
引 火 點	130°C以下	145°C以上	130°C以下	160°C以下
揮發量(試料 20 cc, 98°C, 5 hr)	0.5%以下	0.2%以下	0.5%以下	0.2%以下
析出物(試料 40 cc, 140°C, 8 hr 加熱, 20 hr 放冷)	0			
絕緣耐力(檢間 2.5 mm)	25,000 volt以上	同 左	同 左	同 左
酸及アルカリ	無機酸アルカリを含まず、有機酸の酸價 0.1 以下			
硫黃(銅板試驗, 100°C, 8 hr)	著しき變色なし			

7. 燃料重油 重油は蒸氣發生用及び其他の工業用に多く使用せらる。殊に艦船燃料としては石炭に比し多くの利點を有す。例へば重油の發熱量大に、積載上其の容積及び重量を減じ得可く、燃料登載の勞力少く、火の點滅、火力の調節共に簡易迅速にして蒸氣の發生速かなるが如きは是れなり。此の外に少量には殺蟲劑、アスファルトの稀釋劑、道路舗裝材料、木材防腐劑、選礦等に供せらる。

8. アスファルト及びピッチ アスファルトに就ては第十一章に説きたり。石油ピッチは燃料として使用せらるる外に煉炭の結合材、電線被覆材料、カーボン電極原料、家庭用コークス原料、塗料、道路舗裝調合材等に供せらる。

9. ナフテン酸 石油精製の廢ソーダ液に硫酸を加へて酸性となし、分離する石油酸を更に精製して淡色のナフテン酸を得。著者(田中)の研究に基き之れにグリセリンを化合せしめ、ナフテン酸グリセリドとし、之れに粘度の小なる石油、例へばスピンドル油又は輕油類を適量に混和し精密潤滑油とす。現今不凍性精密潤滑油(凝固點-40°C以下)として工業的に製造せらる。

のみ。従て油母頁岩は石油を其の状態に於て含有するものに
 ならず。油母頁岩をレトルトに入れて乾溜すれば、油母が
 分解して石油と可燃性ガスを生ず。木村忠雄氏に依れば 410
 油母頁岩の
 收油率
 ~590°C に於て主として吸熱反應起り、590~900°C に於て發
 熱反應起る。收油率は石炭層に近き下層は 1~2 %、上部頁
 岩層は約 12 %にして、平均收油率は 5.5 %なり。元素分析
 は C 11.4 %、H 2.17 %、O 7.0 %、N 0.52 %、S 0.63 %、
 燒滓の成分 灰分 77.1 %なり。而して灰分、即ち燒滓の成分は平均次表
 の如し。

	(1)	(2)
SiO ₂	61.59	61.69
Al ₂ O ₃	23.36	23.55
Fe ₂ O ₃	7.91	11.08
CaO	1.60	1.54
MgO	1.27	1.04

油母の成分
 油母の成分としてミル氏は蘇格蘭産油母頁岩の油母を (C₉H₁₀O)_n なりとせ
 るも明かならず。木村忠雄氏は撫順油母頁岩を稀鹽酸と弗化水素にて處理し
 無機物を除去し、殘部の油母の元素分析を行ひ C 72.80 %、H 8.98 %、N
 2.15 %、S 3.49 %、O 8.03 %、灰分 4.55 %を得、C、H、O に就て油母の實驗
 式を求め C₁₂H₁₈O を得たり。要するに油母頁岩の種類に依て油母の組成は異
 る可く、又種々重合度を異にせる複雑なる不飽和化合物なる可し。

第二節 頁岩油の製造

1. 頁岩油製造の理論 前述の如く油母頁岩は、頁岩中に
 石油が存在するものにらずして、加熱に依て石油を生ず可

き油母 Kerogen なるものを含有するものなり。

油母の本體は不明なれども、之れを乾溜爐に入れ加熱する 油母の性質
 時は、熱分解を起し、種々なる中間生成物を経て固體、液體
 及び氣體の石油炭化水素を生成す。前二者は頁岩油として收
 得し石蠟を含む。氣體は可燃性の分解ガスなり。木村氏に依
 れば、油母が熱分解して石油となる溫度は 410°C 以上なり。

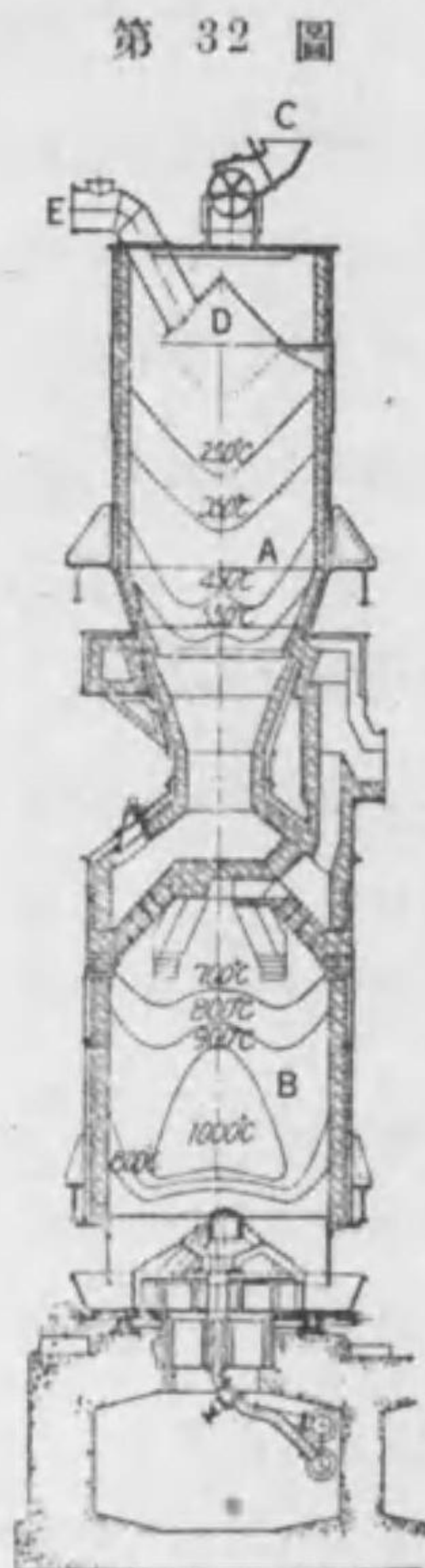
油母中には猶窒素化合物及び硫黄化合物を含有し、其の組
 成明かならず。油母頁岩の乾溜に依て窒素化合物は熱分解し
 て主としてアンモニアとなり、少量の有機鹽基を生成す。ア
 ンモニアは工業的に硫酸アンモニウムとして回収す。硫黄化
 合物も熱分解して主として小分子量の硫黄化合物となる。

油母と緊密に混合して油母頁岩を形成せる無機質は、油母
 頁岩の乾溜に當りて無關係にはあらず。油母の熱分解を促進
 する觸媒として作用す。

油母頁岩の乾溜に當りて、溫度、乾溜速度、及び水蒸氣吹込
 は、頁岩油、分解ガスの收量、成分及び性状に主として影響
 を及ぼすものにして又アンモニアの生成量に關係す。従て乾
 溜爐の設計に考慮す可き重要條件なり。頁岩油の生成したる
 後、頁岩には猶炭素質を殘留す。所謂固定炭素なり。實際に 固定炭素
 は乾溜爐中に於て此の炭素質は空氣及び水蒸氣の存在に於て
 高温に加熱せられ、可燃性ガスを生成し、之れは油母頁岩乾
 溜の熱源、其他に利用せらる。

2. 撫順式乾溜爐と乾溜法 撫順に於て昭和4年以來工業的に作業せる乾溜爐は、蘇格蘭式爐が外部より加熱する外熱式なるに反し、可燃性ガスを爐内に導き燃焼せしめて油母頁岩の乾溜を行ふ所の内熱式なり。第32圖は之れを示す。

撫順式乾溜爐



油母頁岩作業法

破碎せる油母頁岩を送入口Cより乾溜筒Aに送入し底部側壁のガス吹込口より約600°Cの熱ガスを吹込み乾溜す。油蒸氣はE管より發出す。固定炭素及び窒素成分を残せる頁岩は下方のガス發生爐に落下し、底部よりの空氣及び水蒸氣とに依り發生爐ガスを生成し、之れは乾溜筒に入り乾溜を扶く。

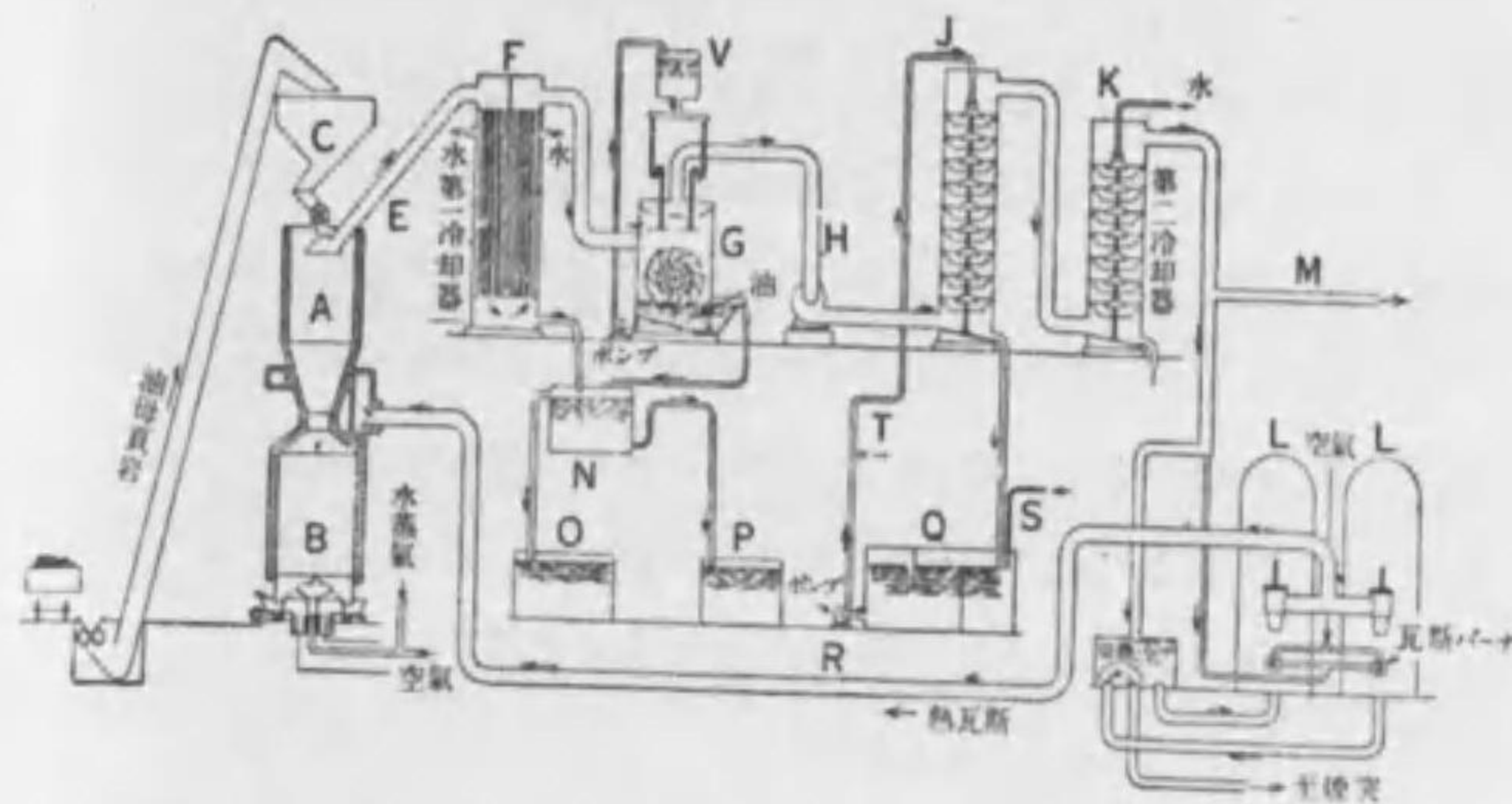
圖に於てAは乾溜筒にして、此の下にガス發生爐Bを接続す。乾溜筒は耐火煉瓦にてライニングを施したる鐵筒にして下方は漏斗形をなし、此の部分の中間の周圍に熱ガスの吹込口あり。Cは油母頁岩の送入口にして、一定量宛送入し得可らしむ。Dは圓錐形の笠にして、油母頁岩は此の上を迂りて靜かに落下す。又笠の内部には乾溜ガスの發出管Eを取附く。

發生爐は内徑3.06m、高さ6.4mにして、乾溜筒にて油蒸氣を失ひたる頁岩中の固定炭素をガス化し、又窒素をアンモニアとする部分なり。爐底には廻轉爐格を備へ、之れは偏心圓錐形にして表面に6mmの小孔多數を有し、プラスト吹込用に供す。此の下方には灰血を設け水を満し高熱の燒滓落下す。此際發生する水蒸氣は爐中に入る。之れに依てプラスト吹込用蒸氣の65%を補給す。

但し本爐は其後幾分改造せられたり。

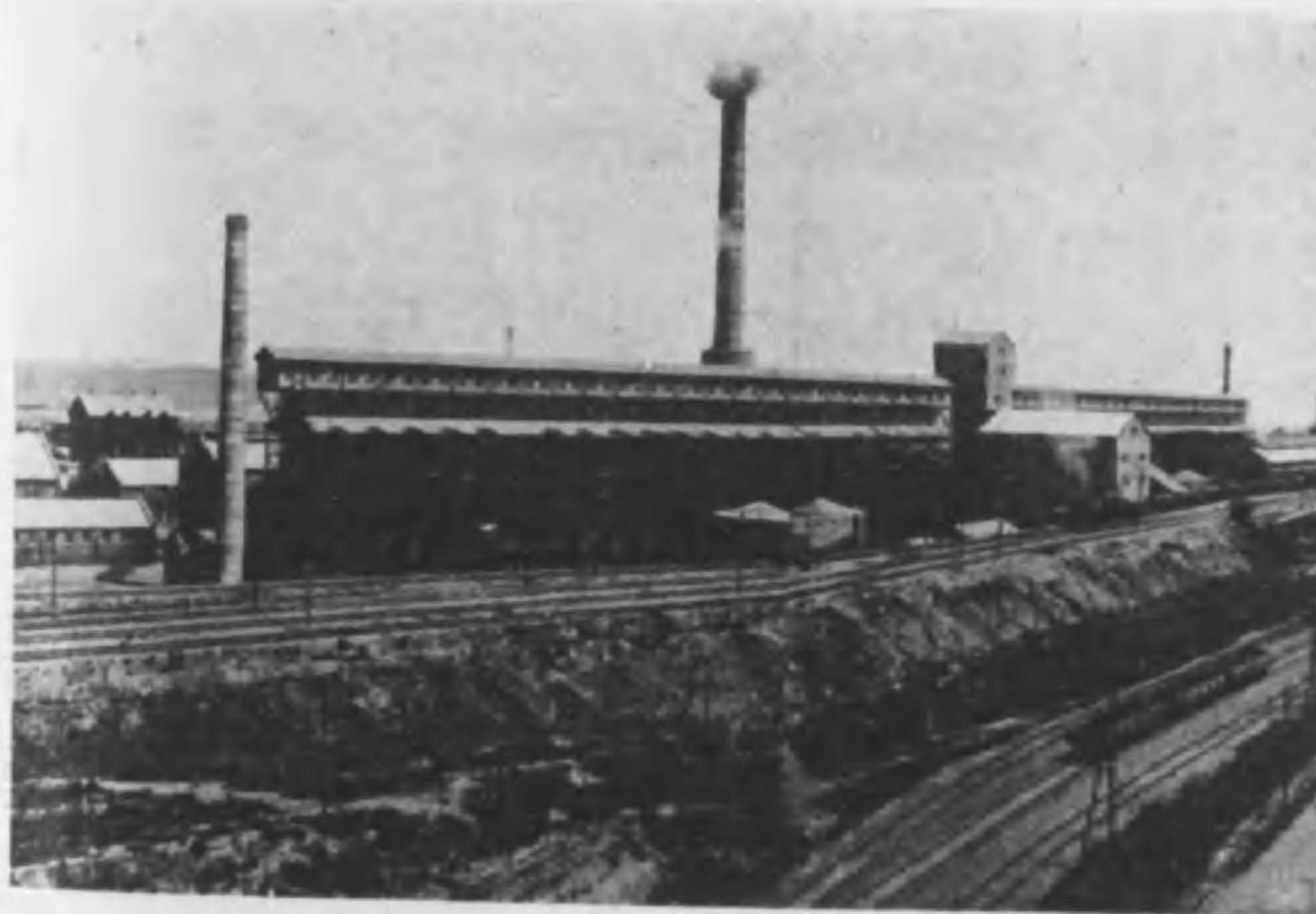
作業の順序を略示すれば第33圖の如し。

第33圖



乾溜筒より約140°Cの温度にて發生せる油蒸氣及び分解ガスの混合氣は、第一冷却器Fに入り、約70°Cに冷却され、次に採油機Gに入り分離槽Nにて油を分離す。採油機は廻轉翼に油槽Vより同じ油を撒布しガスを洗ひ旋盤層を入れたる環狀濾過層を通過せしめ、油を濾し取る。油は油槽Oに溜り、アンモニア液はPに溜る。

第34圖



ガスは H なる排送機に依り J なるアンモニア吸収塔に壓送され、上方より雨下する硫酸性硫安液にて洗はれ、ガス中のアンモニアを吸収す。硫安液は貯槽 Q に溜り、之れが 40°Tw の濃度となる時は、ポンプにて T 管より結晶室に送り、真空蒸發装置にて蒸發し硫安を結晶せしむ。以上よりのガスは更に第二冷却塔 K に入り、水にて洗ひ約 40°C に冷却し、以てガス中の水分を減少せしめ、其のガスの一部は加熱爐 L にて燃焼せしめ、大部分は之れに依て加熱せられ、管 R より熱ガスとして乾溜塔に送らる。而して餘剩ガスは M 管より他に送られ、ボイラーの加熱、粗油の蒸溜等に利用せらる。第 34 圖は撫順に於ける頁岩油工場全景を示す。

第三節 頁岩粗油の精製

1. 頁岩粗油の性狀 頁岩粗油は、乾溜爐の構造及び作業條件に依て其の性質を異にす。撫順式乾溜爐に依る現行の作業に於ては、熱ガスを内部に吹込み内熱するを以て、良好なる通風の下に比較的迅速の乾溜を行ふ狀況となるを以て、油母より石油への中間生成物の多量を粗油中に混在す。即ち譬へ内熱式なりとは云へ天然の石油に比し熱處理の不足せるものなり。従て粗油が不飽和、不安定にして、貯藏中に酸化、重合等の變化を受け沈澱物を生じ變質するは當然なり。依て粗油を蒸溜することに依り熱處理を行ふ時は、其の操作を反復するに従ひ益々飽和し安定化し、天然の石油と同一状態に到達す。従て斯の如き熱處理は常に主としてピッチの生成を伴ひ、製品の減少を來す。著者(田中)等は粗油の蒸溜に當り吸着

性物質、例へば酸性白土等を添加する方法或は高壓水素添加法等に就て研究し、之れに依てピッチ及びガスの生成を減少し、溜出油を増加し、製品の品位を良化することを認めたるは以上の理論に基くものなり (田中、小林良之助:燃料協會誌、昭和4年9月號)。

撫順産頁岩粗油の一般性狀を例示すれば次の如し。

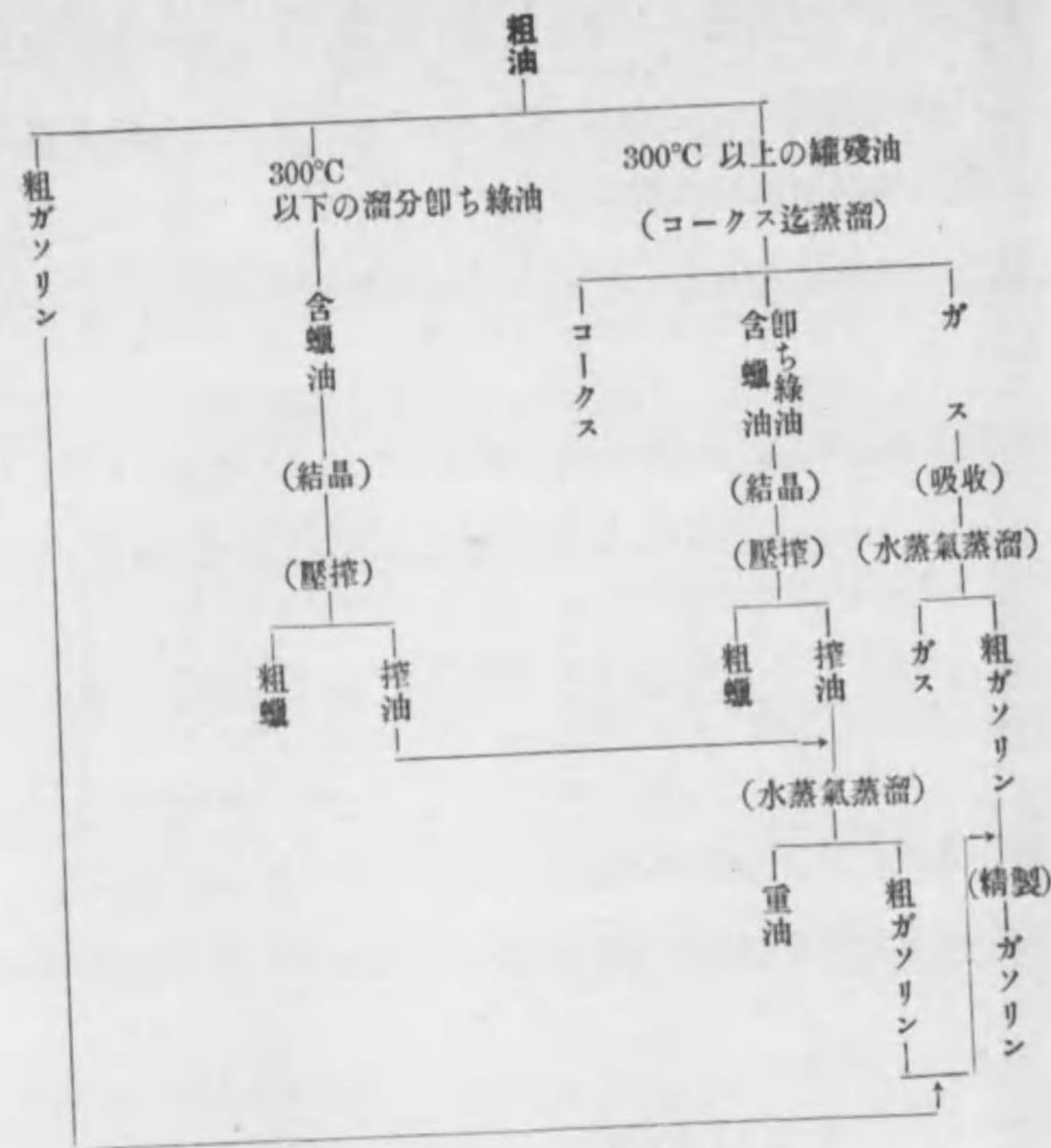
比重(15°C)	0.909	300°迄の溜分(40mm)	36.1%
凝固點	36°C	殘溜分	46.7%
275°迄の溜分	15.8%	パラフィン(融點 51°C)	16%

2. 撫順に於ける粗油の處理 撫順に於て現今粗油を處理する工程の概要を記せば次の如し。

粗油を先づ連續蒸溜罐にて蒸溜す。連續罐は7基の横置圓筒罐を連結せるものなり。第一罐を除き、他の罐には凡て 280°C の過熱蒸氣を溜出油の 5% を吹込む。第一罐よりの分溜油に少量のガソリンを含有す。最後の罐を出づる迄に約 55% の溜出油(綠油)を得。而して第二罐以下よりの溜出油をパラフィン原料油とし最後の罐の殘油を別にコーキング・ステルにて過熱蒸氣を吹込みコークスに到る迄蒸溜す。連續罐及びコーキング・ステルよりの綠油即ち含蠟油は、0°C に冷却し、壓搾して融點 45°C 以下の粗蠟を分ち、油分はトッピングしてガソリンを分ち罐殘は燃料重油とす。

粗油の處理法

粗油精製の系統は大約次の如し。()は作業工程を示す。



粗蠟は本邦に輸入し、内地に於て精製し石蠟とす。
 猶撫順に於ては粗油をダブス式に依り分解蒸溜に附しガソリンを製造する
 計畫中なり。

第三編 石炭ガス

工學博士 栗原 鑑 司

第一章 石炭乾溜工業沿革

石炭を空氣遮断の下に加熱する時は、可燃性ガスを生ずる事は古くより知られたるが、其の實用は 1792 年 ^{W. Murdock} ムルドック氏が英國に於て石炭を乾溜して石炭ガスを製造し、自家點燈用に用ひ、遂に 1811 年 ロンドン市に街燈として使用せられたるを初めとす。其後同氏の高弟クレグ氏がガス精製法、ガス計量法、壓力調整器等を發明したり。其後佛國、獨逸等に其輸入を見、本邦に於ては明治 5 年佛國技師により横濱市に初めてガス製造所が建設せられ、其後 3 年を経て東京市に之れが建設を見たるも、當時に於てはガスは専ら點燈用として使用せられたる爲め、其發達の初期に於て石油、電燈等の強敵に壓迫せられ、久しく舊壘を守るの状態にありしも、明治 30 年頃に至り白熱マントルが輸入せられ、其光輝と價格とは石油及電燈を凌駕するに至り、又一方動力及熱用としてガスの需用を増加し、明治 31 年には神戸に、同 37 年には大阪に、同 41 年には名古屋市に又其他の小都市にも其施設を見、今日に於ては全國に多數の製造所を見るに至れり。然るに其需用方面は燈用としては電燈の發達の爲め其位置を奪はれ、ガスは専ら熱用或は動力用として其進路を開拓するに至れり。而して本邦ガス製造所總数は 約 80、拂込資本金約 4 億 1 千萬圓、原料石炭使用料年額 80 萬 t に達せり。

本邦のガス工業

第二章 石炭ガス製造總説

第一節 石 炭

1. 石炭の成分 石炭は太古に繁茂したる植物體が、地殻

變化の爲めに地下深く埋没せられ、長年月間地熱と壓力との作用を受け、一部は水蒸氣、炭酸ガス及びメタン等として飛散し、炭素に富む殘骸たる石炭を生じたるものなり。而して植物體の何れの部分が石炭として殘留したるかに關しては、纖維素根原説及びリグニン根原説の二説あり。即ち此の兩説は植物體が天然に炭化作用 Coalification を受け纖維素又はリグニンがフューマス炭を生じ、之れが植物體の比較的變化を受くること少なき樹脂質物體と共に石炭を形成せるものなりと云ふにあり。而して其炭化の年代古き程炭素含有量を増し、水素及び酸素の含有量を減じ、且其品質は昂上す。而して各

石炭の成分 種石炭の化學成分及性質は次表の如し。

名 稱	成 分			揮發分	固 定 炭	粘 結 性 質	
	C	H	O+N+S				
木 材	50	6	44	—	—	不粘結	
泥 炭	60	6	34	—	—	"	
褐 炭	60-75	5	20-35	45以上	—	"	
瀝青炭	長 燧 不粘結	75-80	4.5-5.5	15-20	40-45	55-60	"
	瀝青炭	80-85	5.6	10-15	32-40	60-68	多孔質
	骸炭用炭	84-89	5.0-5.6	5.5-11.0	26-32	68-74	堅 固
"	"	90-92	4.5-5.5	5.5-6.5	18-26	74-80	"
半瀝青炭	90-92	4.0-4.5	5.0-4.5	15-20	80-85	微粘結	
無燧性炭	92	3.0	3.0	8-15	85-92	不粘結	
無燧炭	94	4.0	4.5	8以下	92以上	"	

石炭の成分は甚だ複雑なり。成分研究の方面は (1) 化學試

薬を用ふる研究、(2) 溶剤を用ふる研究、(3) 低温乾溜による研究、(4) 顯微鏡的研究等にして、其主要なる研究結果を略述すれば次の如し。

(1) 化學試薬を用ふる研究 各種酸類、鹽基類、鹽素及臭素等にて處理し、以て此等試薬の石炭に對する作用を研究し、酸化し易き石炭は臭素の附加性最も旺盛なる事を知り、又石炭を高壓酸素にて酸化する時は多量のフタル酸を生ずる事を確認せり。

(2) 溶剤を用ゆる研究 石炭に對し酒精、エーテル、二硫化炭素、クロロフォルム、ピリヂン等の溶解作用に就て多く研究せられ、ピリヂンの溶解力最大なりとす。即ち石炭を先づピリヂンにて處理する時は、夫れに不溶解なる α 化合物が分離し、其溶解物を更らにクロロフォルムにて處理する時は、之れに不溶性なる β 化合物と可溶性なる γ 化合物に分離す。 α 及び β 化合物は纖維素又はリグニンの炭化により生じたる石炭本體をなす成分、 γ 化合物は樹脂質物體に根源を有する石炭の瀝青質物體にして、石炭の粘結性は主として此成分によりて起る。又一方に石炭を 50 Atm. 270°C 位の溫度にてベンゼールにて抽出する時は、石炭中のピチューメンが抽出し來るものにして、此のピチューメンも更らに石油エーテルにて處理する時は、之れに可溶性なる油狀ピチューメンと不溶性なる固狀ピチューメンとに分離す。而して前者は石炭に粘結性を與へ後者は膨脹性を與ふ。

(3) 低温乾溜に依る研究 石炭の低温乾溜により第一次分解生成物を檢し、以て石炭の原成分を究めんとするものなり。

(4) 顯微鏡的研究 石炭の顯微鏡的研究は、各所に於て行はるゝ所にして其結果これを (1) フューセイン Fusain, (2) デュレイン Durain, (3) クラレイン Clarain, (4) ヴイトレイン Vitrain の成分に分離せり。

要するに石炭の成分は、根源より植物體の纖維素又はリグニンより誘導せられたるフューマス炭と、又樹脂質物體より誘導せられたる瀝青質物體とが主要成分となり、之れに灰分、水分、其他

の夾雜物が混合して石炭をなすものなり。

2. 石炭の不純物成分

(1) 窒素化合物 石炭の窒素量は約 0.5~1.5 %にして一部は熱に對して不安定なるアミノ化合物として存在し、乾溜により主として揮發性なる鹽基性物體を生じタールの成分を成す。而して他は熱に對し安定なるピロール類の環狀化合物にして、乾溜により主としてアンモニアを發生す。而して石炭中の窒素化合物が乾溜生成物中に分布する有様は次の如し。

窒素分布	コークス爐	ガス直立レトルト
コークス	43.21 %	46.30 %
ガス	37.12 "	39.23 "
タール	2.93 "	—
アンモニア	15.16 "	13.05 "
青酸	1.43 "	1.42 "

即ち石炭の窒素の約 15 %がアンモニアとして回収せられ、石炭 1tより平均 20~25 lb の硫酸アンモニウムを産す。其他窒素は青酸としてガス中に、又ピリジン、キノリン、アクリチン等の鹽基性物體として石炭タールの一成分を成す。

(2) 硫黄化合物 石炭中の硫黄化合物は硫化鐵礦、硫酸鹽及有機性硫黄にして約 0.5~3.0 %なり。此等硫黄化合物

の硫黄が乾溜生成物中に分布せらるゝ割合は平均次表の如し。

硫黄分布	含有量(%)
コークス	44.77
ガス	44.18
タール	3.47
ガス液	7.56

(3) 灰分 石炭の灰分含有量は約 2~15 %にして炭種により成分を異にす。平均成分は次表の如し。

成分	含有量(%)
珪酸 (SiO ₂)	40-60
アルミナ (Al ₂ O ₃)	20-35
酸化鐵 (Fe ₂ O ₃)	5-25
石灰 (CaO)	1-15
マグネシヤ (MgO)	0.5-4
酸化アルカリ (K ₂ O, Na ₂ O)	1-4

石炭の灰分は何れの目的に使用するも不利にして、殊に融點の低きものにありては、燃焼の際にクリンカーを生じ、石炭燃焼上甚だ困難を感ず。

3. 石炭の粘結性 石炭ガスの製造原料炭としては、粘結性炭が使用せらるゝものなるが、石炭の乾溜に當りて約 300°C 粘結炭の性質の溫度に於て分解し始め、溫度の上昇と共に分解は激烈とな

り、1000°C前後の温度に於て乾溜は終了す。粘結性炭にありては石炭の分解點前後に於て多少熔融し、ガス發生と同時にタールを生じ此のタールが石炭小片を結合し、更に高温に於てタールは分解して遊離炭素を生じコークス粉末を粘結し、以て堅密なるコークスを生ず。而して熔融状態が粘稠なるものはガスの放出困難にして、従てコークスは多孔性となり、之に反して熔融状態が粘稠ならざるものはガス放出容易にして、従て堅密なるコークスを生ず。依て石炭に粘結性を附與する成分に就ては石炭中の樹脂質成分たる γ 化合物又はピチューメンによると云ふ説が多く信ぜらる。

4. 石炭乾溜用原料炭 斯の如く原料炭として粘結炭を採用す可きは明かなるも、石炭ガス原料炭としては此外にガス生産量の大きなるを要す。即ち揮發分の大きなる粘結炭を最上原料とす。而して石炭の粘結性を決定する標準規格等は、之を定むる事頗る困難なるも、著者(栗原)が本邦産石炭に就て研究したる1~2の事項を略述せん。

(1) 石炭(純炭)の水素、酸素、炭素含有量と粘結性の關係に就て粘結炭は次の如き極限價を有す。即ち炭素含有量は80~90%、水素含有量は5~6%、酸素含有量は10~16%、遊離水素は4%以上なり。

(2) 石炭(純炭)の燃料比(固定炭素量を揮發分にて除したる値)と粘結性の關係は、諸外國に於ては燃料比1.8~4.0の

石炭の粘結性決定標準

ものを粘結性炭とするも、本邦石炭は炭質若く、従て揮發分多く燃料比の値少なく其値1.0~1.8のものが粘結炭に屬す。

(3) 石炭(純炭)の揮發分と粘結性に關しては、諸外國に於ては20~25%のものが粘結性炭に屬する如く云はるゝも、本邦炭は上述の如き理由にて揮發分含有量甚だ多量にて、ガス原料炭としては揮發分40~45%、コークス原料炭としては30~40%のものが一般に使用せらる。

(4) 石炭の粘結性分たる γ 化合物及びピチューメンの含有量の大きなるものは、粘結性大にして粘結性炭としての γ 化合物の含有量最低限度は5.5%とせらる。

(5) 石炭の粘結力測定法の規格は次の如し。

石炭の粘結力測定法一般

(i) カンブレドン Campredon 法 石炭(40メッシュ)珪砂(40~50メッシュ)の混合物25gを白金坩堝にて1000°Cにて7min乾溜し、生成せるコークス塊が500gの荷重に耐え得る如く加へたる珪砂の混合量(石炭を單位とす)を石炭の粘結度 Caking Index と稱す。

(ii) 耐碎度 Shatter Test 一定の大きさのコークス試料一定量を一定の高さより鐵板上に落下せしめ、之を粉碎し一定の篩にて篩ひ分け、其コークスの硬さを試験す。

(iii) 耐壓度 Compressing Test コークス試料にて一定の大きさの正立方體を作り、其上に荷重し其れの粉碎迄に加へ得たる重量にて之を表はす。

(iv) 潰裂度 Crushing Strength 一定大きさのコークス試料を同轉ドラムに入れ、一定時間、一定速度にて同轉し之を粉碎し、然る後一定篩にて篩ひ分け其固さを表はす。

(v) 反應度 Reactivity 一定大きさのコークスを一定温度に保ち、之れに

炭酸ガスを通じて其還元度を試験す。

(vi) 燃焼度 Combustibility コークス試料一定大きさのものを一定温度に加熱し空気を通じ其燃焼度を試験す。

5. 本邦産ガス用炭 本邦石炭は主として第三紀に屬し、其生成の年代若く、良粘結性炭に乏しく製鐵用コークスの原料炭の如き支那より良粘結炭を輸入し、之を配合使用しつゝある状態にあり。次表は本邦に於て使用せらるゝコークス製造用原料炭なり。

炭名	水分	灰分	揮發分	固定炭素	硫黄
二瀬炭	—	19.85	32.30	47.90	0.75
松浦炭	—	20.30	17.50	62.20	1.50
高島炭	0.50	3.25	38.59	57.75	0.58
三池炭	0.20	9.00	41.29	49.60	2.84
崎戸炭	1.27	11.78	37.37	50.47	2.25
滿ノ浦炭	1.60	12.41	35.95	53.16	1.61
本溪湖炭	—	18.40	17.12	64.42	1.20
開平炭	—	19.30	24.50	56.20	1.40
淄川炭	—	21.50	17.45	61.05	1.10

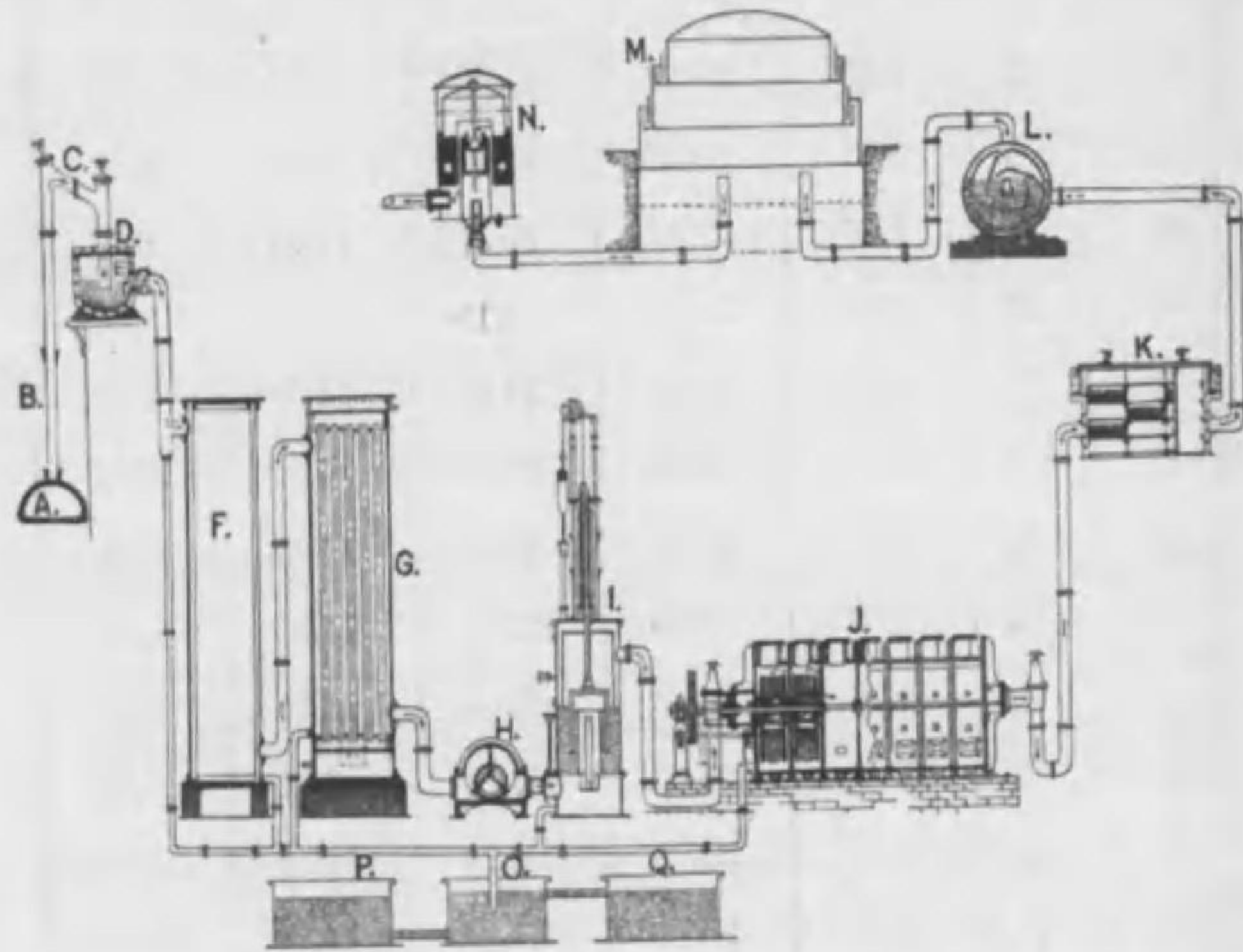
石炭ガス用として本邦に於ては九州炭又は北海道炭を使用し、兩者の使用範圍は名古屋地方を限界とす。而して其主要なるものゝ分析結果は次表の如し。

炭名	水分	揮發分	固定炭素	灰分	硫黄
松島	1.52	36.27	50.52	12.40	1.71
高島	1.19	38.34	52.44	8.03	0.75
崎戸	1.27	37.37	50.47	11.78	2.25
滿ノ浦	1.60	38.95	53.16	12.41	1.61
鯉田	4.30	36.00	45.50	14.30	1.42
忠隈	1.90	32.09	52.63	15.14	0.51
鴻ノ巣	1.50	33.00	52.00	15.00	0.49
相田	1.63	35.26	51.78	11.33	0.87
吉隈	1.76	36.68	48.86	12.70	0.64
大夕張	1.95	39.66	47.11	11.21	0.52
夕張	2.03	39.98	50.20	9.15	0.49
茂尻	2.48	35.13	49.10	14.94	0.55
神威	—	36.00	52.00	12.00	—
歌志内	1.01	37.61	51.53	9.84	0.90
撫順	5.38	36.11	48.34	14.13	1.42

第二節 石炭ガス製造法概説

石炭ガス製造法は、石炭を空氣より遮斷せるレトルトに入れ、外部より加熱して乾溜し揮發成分を發生せしめ、レトルト中にガスコークスを殘留せしむるに在り。而して發生せる揮發成分は之を冷却、清淨してコールタール(石炭タール)、ガス液、其他の不純物を除き、精製ガスとす。而して其製造方法の順序は第 35 圖に示すが如し。

第 35 圖



Aなるレトルト Retort にて発生せるガスは、Bなる昇管 Ascension Pipe Cなるブリッジパイプ Bridge Pipe, Dなるチップパイプ Dip Pipe を過ぎ、Eなるハイドロリックメイン Hydraulic Main にてタールの大部分を除き、次に Fなる空気冷縮機 Air Cooler, Gなる用水冷縮機 Water Cooler を過ぎ冷却せられ、タール及びガス液は凝縮せらる。而して Hは排送機 Exhauster にしてガスをレトルトより吸引し、又以後の諸装置に圧送し猶ガス溜に送る。又 Iはタール排除機 Tar Extractor にして、ガス中の霧状のタールを機械的に除去し、次に Jなる横置回轉洗滌機 Standard Washer にてガスを水洗しアンモニアを除き、次に Kなる脱硫器 Gas Purifier にて水酸化鐵を用ひガス中の硫黄を除き、Lなるガス計量器 Gas Meter を通じて生産ガスを計量し、次に之れを Mなるガス溜 Gas Holder に貯蔵し、Nなるガス調整器 Pressure Regulator を通じて壓力を調整し、之を需用家に供給す。而して各所に於て凝縮したるタール及びガス液（凝縮水にしてアンモニアを含む）は、Oなる分離槽 Separating Tank に集まり比重の差によりガス液は

上層より、タールは下層より各 QP の受槽に集合す。

第三章 石炭ガス製造の理論

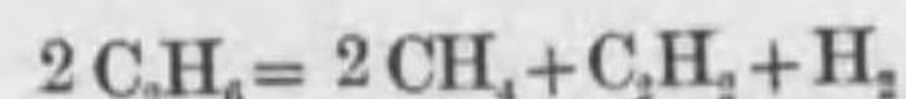
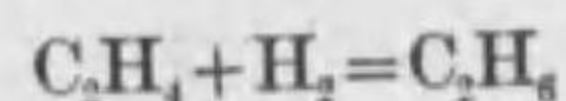
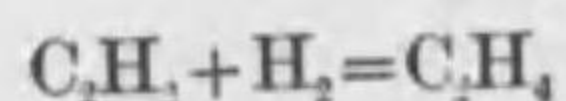
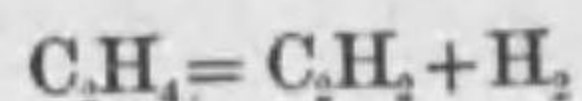
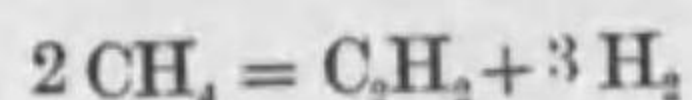
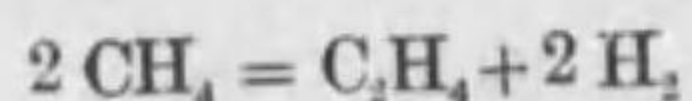
第一節 石炭乾溜中に於ける化學的變化

石炭を乾溜する時は、 300°C 前後に於て稍熔融し、約 400°C に於て主としてガスを發生し、 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ に於て乾溜は殆んど終了す。然るに石炭の成分は甚だ複雑なるを以て、乾溜中に於ける變化も亦明かならざるも、石炭の主成分がフューマス物質及び樹脂質物質よりなるものとせば、此等が乾溜中に於ける變化を考ふるを要す。此の場合に於てフューマス物質は低温に於ては主としてパラフィン族、オレフィン族、ナフテン族炭化水素を發生し、樹脂質物質の分解によりては主としてフェノール類を生じ、普通高温タール中に見るが如き芳香族炭化水素たるベンゾール、トルオール等の如き物質を生成せず。

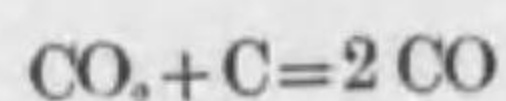
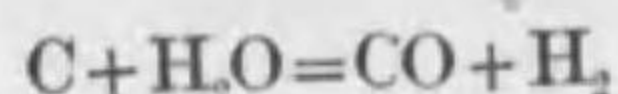
斯くの如く低温に於て生成せる各族炭化水素、フェノール類が、更に高温に於て第二次の分解を受け普通高温タールに見るが如き複雑なる成分の物質を生成す。

石炭ガスの主成分は、メタン、エタン、エチレン、アセチレン等の炭化水素及び水素、一酸化炭素、炭酸ガス、窒素、酸素等にして、此等の中のメタン、エタン、エチレン、アセチレン等の炭化水素及び水素は、石炭の直接分解生成物とし

て又次に挙ぐるが如き第二次の分解生成物としても生成す。



又炭酸ガスは石炭の直接分解及び其の燃焼により、又一酸化炭素は次に挙ぐるが如き水性ガス反応及び炭酸ガスの還元によりて生ず。

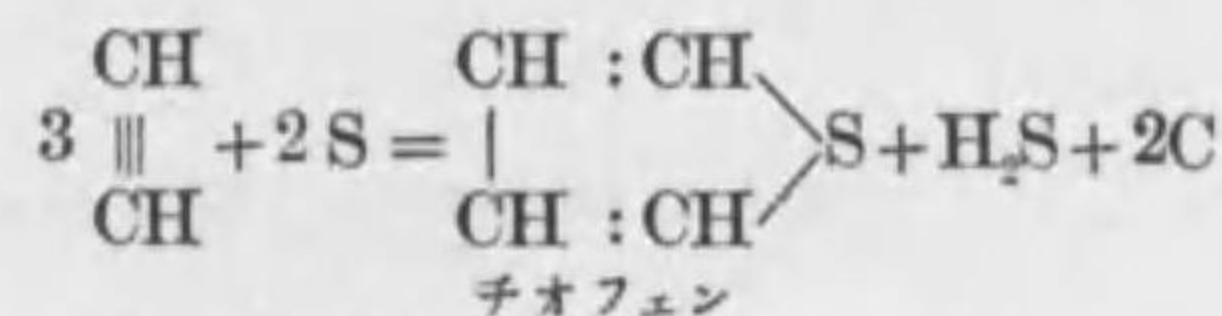


又コールタールの主成分をなせる芳香族炭化水素類の生成の原理に關しては諸説あるも、其一は石炭の低温乾溜生成物たるナフテン族炭化水素たるシクロヘキサン C_6H_{12} 及びシクロヘキセン C_6H_{10} の分解縮合等により、又此の2物體の脱水分解により、或は一方にアセチレンの縮合により生成する事は學理上容易に證明せられ得る所なり。

コールタール中に存在する主要なる酸素化合物はフェノール類なるが、此のものは石炭の樹脂質の分解により生成する事は明かにして、低温タール中には約 30~40 % を含み、高温タール中には其含有量著しく少し。而して此物質は高温タ

ール中に於ける芳香族炭化水素の成因の一をなす。

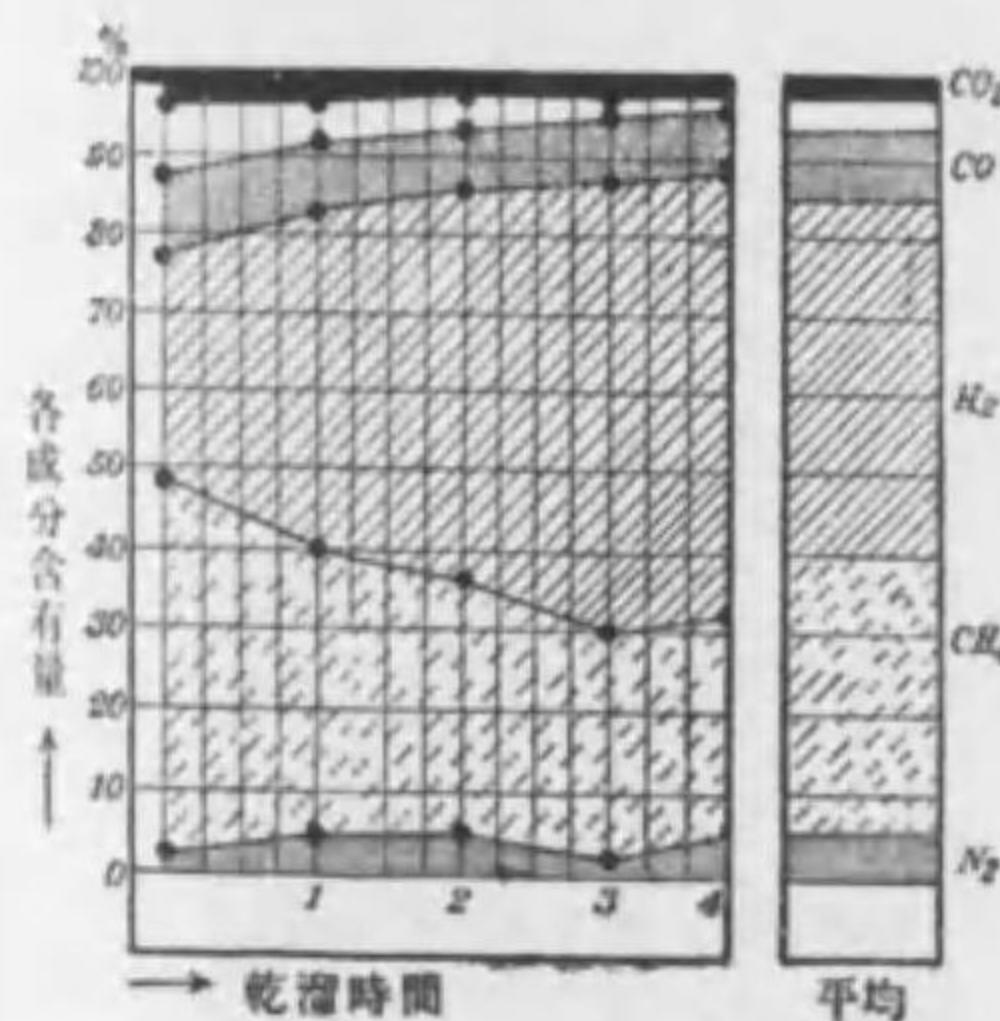
石炭乾溜生成物中の主なる硫黄化合物は、硫化水素、二硫化炭素、チオフエン等にして石炭中の硫化鐵礦及び有機性硫黄化合物の大部分は、乾溜中に硫化水素として發生し、二硫化炭素は石炭の第一次分解生成物たる硫黄化合物が赤熱炭素に觸れて生成し、チオフエンは硫黄化合物が高温に於てアセチレンガスに反應して生成すること次式に示すが如し。



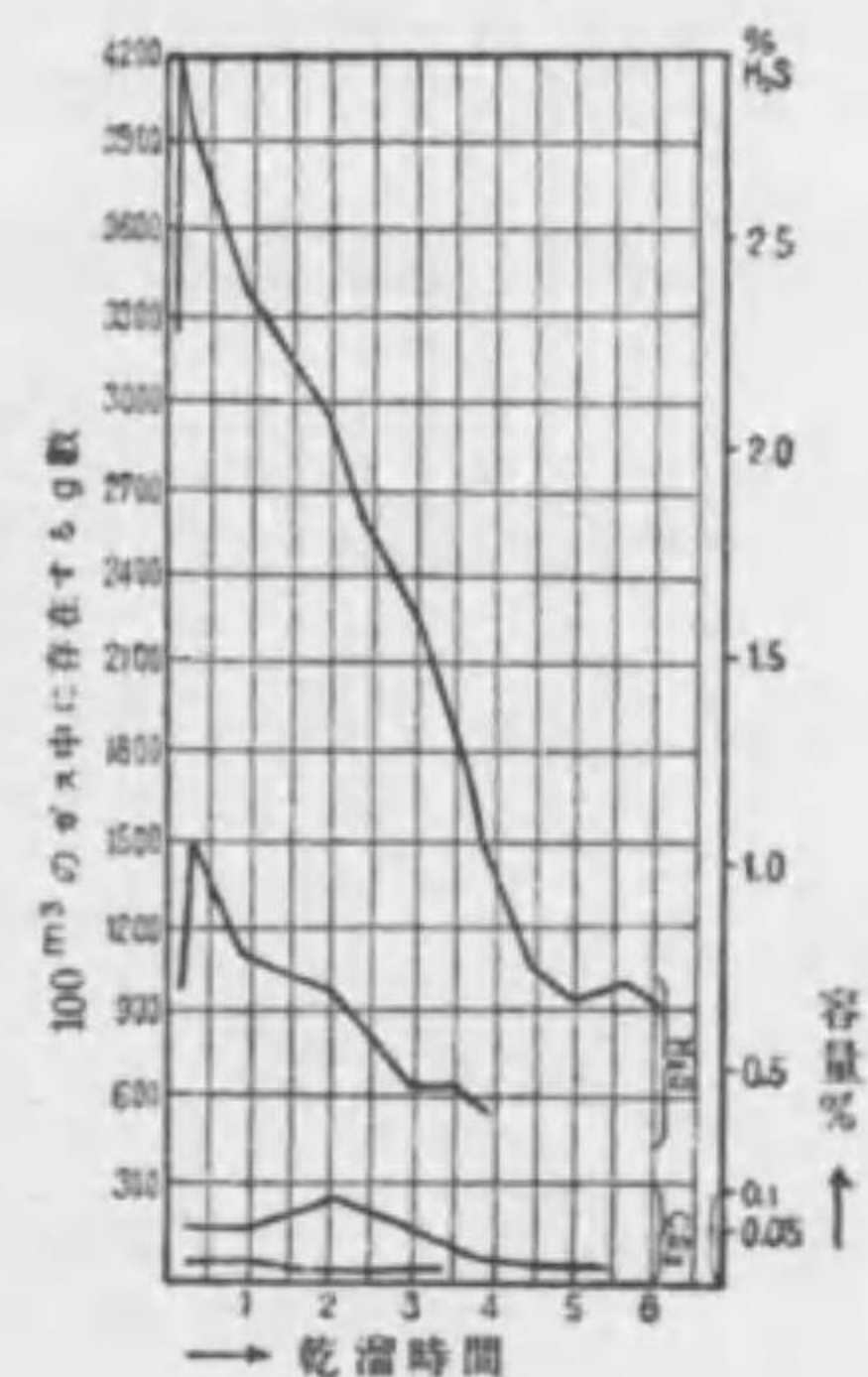
石炭中の窒素化合物は、乾溜中に一部はアンモニアとしてガス及びガス液中に、又一部はピリヂン、アニリン等の鹽基性物質として石炭タールの一成分をなす。

斯くの如く石炭乾溜中に於ける化學的變化は頗る複雑にして

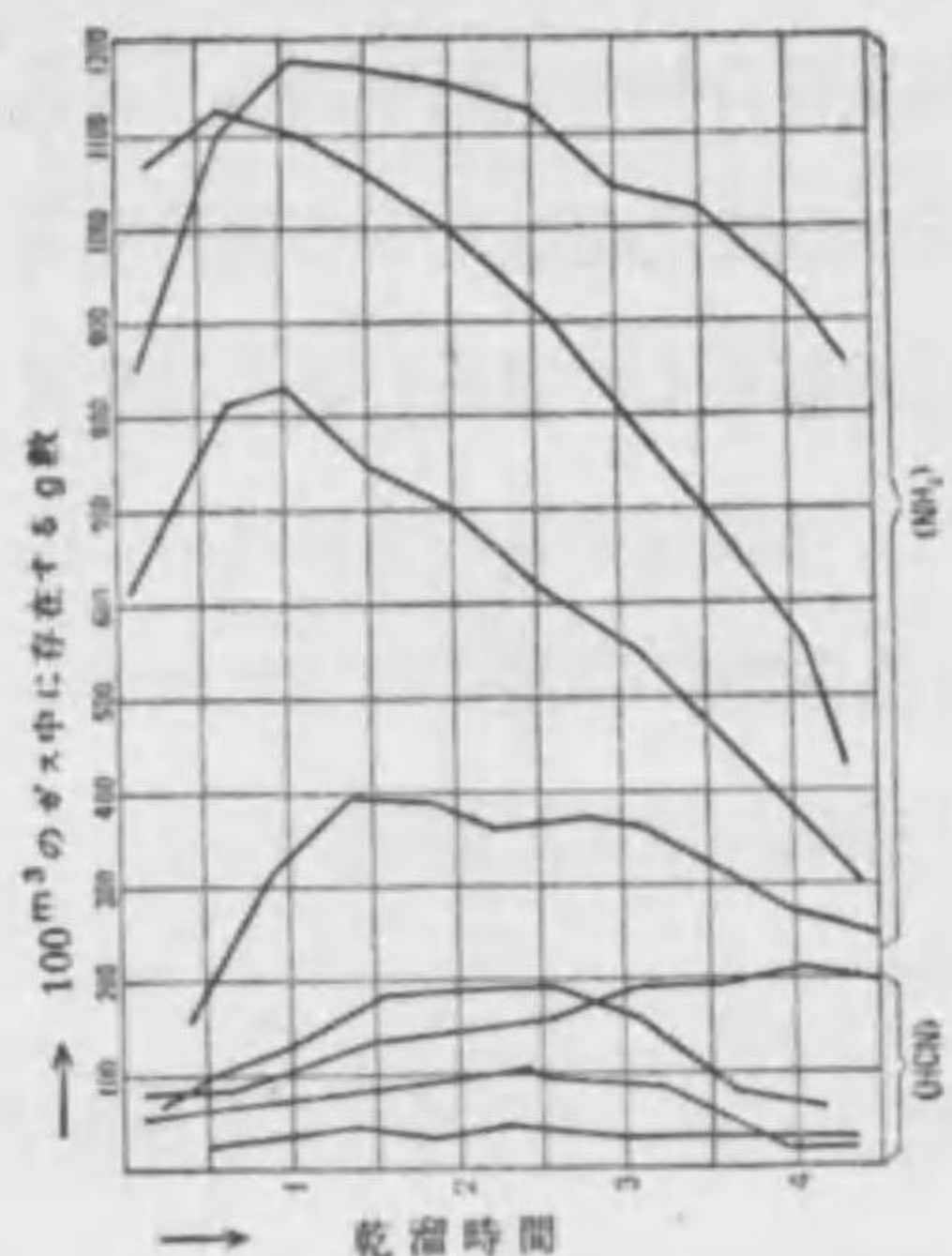
第 36 圖



第 37 圖



第 38 圖



其分解生成物は夫々ター
ル、ガス液、コークス、レ
トルト炭素、ガスとなる。

第 36 圖は石炭ガス製造
中に於けるガス成分の變化
を示し、第 37 圖は硫化水
素及び二硫化炭素の生成状
況、第 38 圖はアンモニア
及び青酸の生成狀況を示
す。

第二節 石炭乾溜の主産物及び副産物

1. 總説 石炭乾溜工業は之を石炭ガス製造工業及びコークス製造工業の二大部門に分つ事を得。而して其主産物及び副産物の生産割合は平均次表に示すが如し。

石炭ガス工業	主産物	石炭ガス	15-16 %
		ガスコークス	66-68 "
	副産物	コールタール	4-5 "
ガス液		7-8 "	
コークス工業	主産物	コークス	70 %
		ガス	17.5 "
	副産物	コールタール	5.0 "
		硫酸アンモニウム	0.3 "
		軽油	1.2 "

2. 石炭ガス 石炭ガスの發生量及び成分は、原料炭、乾溜装置の種類及び乾溜方法、特に乾溜温度により著しく異なるも、本邦に於ける平均數は次表の如し。

(1) コークス爐ガス

産氣量 (石炭 1t 當り) 300~310 m³

成分及び發熱量	粗製ガス(容積%)	洗滌ガス(容積%)
炭酸ガス (CO ₂)	4.7	4.7
酸素 (O ₂)	0.4	0.4
重炭化水素 (C ₂ H ₄)	3.9	3.4
一酸化炭素 (CO)	8.1	8.0
メタン (CH ₄)	28.9	28.3
水素 (H ₂)	41.6	41.9
窒素 (N ₂)	12.4	13.3
發熱量 (Cal/m³)	43.43	42.31

(2) 石炭ガス

産氣量 (石炭 1t 當り) 310~320 m³

成分及び發熱量	粗製ガス(タールのみを除きたる)容積%	精製ガス(容積%)
水素 (H ₂)	50.0	51.0
メタン (CH ₄)	31.0	32.0
一酸化炭素 (CO)	8.0	8.0
エチレン (C ₂ H ₄)	2.75	3.0
ベンゼン (C ₆ H ₆)	0.75	1.00
炭酸ガス (CO ₂)	2.50	2.00

硫化水素 (H ₂ S)	0.75	—
窒素 (N ₂)	3.00	3.00
アンモニア (NH ₃)	1.10	—
青酸 (HCN)	0.15	—
発熱量 (Cal/m ³)	—	5660

3. コールタール コールタール(石炭タール)は真黒なる油體にして比重 1.1~1.2, 主成分は芳香族炭化水素たるベンゾール C₆H₆, トルオール C₆H₅CH₃, キシロール C₆H₄(CH₃)₂, ナフタリン C₁₀H₈, アンスラセン C₁₄H₁₀, 等、又フェノール類たる石炭酸 C₆H₅OH, クレゾール C₆H₄CH₂OH, キシレノール C₆H₃(CH₃)₂OH 等、又芳香族鹽基性物體たるピリヂン C₅H₅N, キノリン C₅H₇N, アクリヂン C₁₃H₁₁N 等、又バラフィン、オレフィン、ナフテン族炭化水素、遊離炭素等にして、其成分は原料炭及び乾溜装置の種類、殊に乾溜温度により著しく影響せられ、温度高ければタールの比重は大となり、揮発性油の分量減じ、遊離炭素の量を増加す。次表はコールタールの元素分析の平均値を示す。

炭素	77.53 %	硫黄	0.63 %
水素	6.33 "	酸素	14.50 "
窒素	1.03 "	発熱量	8500—9000 Cal/kg

クレメル氏の研究結果によれば、獨逸コールタールの平
Krämer

均成分は次表の如し。

成分	分子式	含有量(%)
ベンゾール及同族體	C _n H _{2n-6}	2.5
石炭酸及び高級體	C _n H _{2n-7} OH	2.0
ピリヂン及びキノリン鹽基等	C _n H _{2n-7} N	0.3
ナフタリン、アセナフテン等	C _n H _{2n-12}	6.0
重油	C _n H _n	20.0
アンスラセン及フェナンスレン等	C _n H _{2n-8}	2.0
アスファルト(ピッチの可溶成分)	—	38.0
遊離炭素(ピッチの不溶成分)	—	24.0
水分	H ₂ O	3.0
ガス(蒸溜損失)	—	1.2

而して斯くの如きタールを實際精製したる場合に於ける各製品の收得量(%)は平均次表の如し。

製品	收得量(%)
ベンゾール及びトルオール	0.80
溶劑ナフサ	0.60
石炭酸(純)	0.20
ナフタリン(純)	3.70
アンスラセン(純)	0.20
重油	24.00
ピッチ	55.00

コールタールの評價及び精製の方法は次表の如く之を蒸溜

し、各種分溜油に分別するものなるが、其の分溜方法及び各種根源のタールの平均成分は次表に示すが如し。

コールタールの分溜

分溜油	分溜温度	比重	商 品
1. 軽油	170°C以下	0.94 以下	ベンゼール トルオール
2. 中油	170—230°C	0.98 "	キシロール
3. 重油	230—270°C	1.04 "	石炭酸 クレゾール
4. アンスラセン油	270°C以上	1.08 "	溶劑ナフサ ナフタリン
5. ビツチ	残 渣		木材防腐油 アンスラセン ビツチ

分溜油	タールの種類					コークス 爐
	水平式 レトルト	傾斜式 レトルト	直立式 レトルト	連続室式		
軽油	1.2%	2.7%	10.7%	2.0%	1.4%	
中油	9.9 "	7.7 "	14.3 "	11.9 "	3.6 "	
重油	6.0 "	10.5 "	7.7 "	16.2 "	10.4 "	
アンスラセン油	4.7 "	19.4 "	31.1 "	17.3 "	25.8 "	
ビツチ	78.2 "	59.9 "	36.2 "	52.6 "	58.8 "	

4. ガス液 炭化器より發生するガスを冷却する時は、ガス中に含まるる水分はタールと共に凝縮す。又石炭ガス製造に於てはガス中のアンモニアを除去する爲めに之を水洗するものなれば、此等の洗滌水はガス液 Gas Liquor としてガス液溜に集合す。而してガス液中には平均 1.5~3% のア

ンモニアを含有するものにして、各種アンモニア鹽類の製造原料として使用せらる。元來ガス液中に含有せらるゝアンモニア鹽類には2種あり。一は硫化アンモニウム $(NH_4)_2S$ 、及び炭酸アンモニウム $(NH_4)_2CO_3$ 等の如く單に加熱により分解してアンモニアを放出する如き揮發性アンモニアにして、他は硫酸アンモニウム $(NH_4)_2SO_4$ 、亞硫酸アンモニウム $(NH_4)_2SO_3$ 、チオ硫酸アンモニウム $(NH_4)_2S_2O_3$ 等の如く石灰乳等の如き強鹽基の存在に於て加熱して初めてアンモニアを放出する如き固定アンモニア是なり。而して此等の2種の中其大部分は揮發性アンモニアなり。次表はガス液の成分を例示するものなり。

ガス液成分 (1l 中の g 數)

總アンモニア	揮發性アンモニア	固定アンモニア	硫化水素	チオ青酸	青酸	フェノール	比重 Bé 度
1.59	0.97	0.61	0.10	0.09	0.003	0.25	3.05
1.93	1.43	0.50	0.12	0.17	0.004	0.23	3.60
1.93	1.49	0.49	0.11	0.06	—	0.15	3.35
1.53	1.14	0.39	0.03	0.03	—	0.21	2.50
1.21	0.92	0.29	0.21	0.02	—	0.21	2.05

5. コークス コークスの成分は次表の元素分析に示すが如く炭素、酸素及び水素の複雑なる化合物にして、其他無機物を含有す。

コークス成分

元素分析及び發熱量	含有 %	元素分析及び發熱量	含有 %
炭素	92.97—96.09 %	窒素	1.04—1.70 %
水素	0.66—1.22 "	硫黄	0.88—1.62 "
酸素	0.92—3.60 "	發熱量	7708—8022(Cal/kg)

焙燒爐用コークスの規格

大さ	33 mm 以上	氣孔率	42—46 %
比重	1.64—1.70	潰裂度	85—90 %
硫黄	0.622 %	燐	0.044 %
揮發分	0.3—1.2 %	固定炭素	81.5—85.0 %
灰分	16—18 %		

本邦産ガスコークスの成分及び發熱量水

水分	4.18 %	揮發分	3.88 %
固定炭素	77.53 %	灰分	14.41 %
發熱量	6476 (Cal/kg)		

コークスの用途は主に一般燃料、冶金用燃料、還元剤、鑄物用燃料等にして、其使用目的に對して化學的成分のみならず物理的性質たる硬さ、氣孔率、反應度等を考慮するを要す。

第三節 石炭乾溜に要する熱量

コークス工業に於ては加熱燃料として副産ガスの約半量を

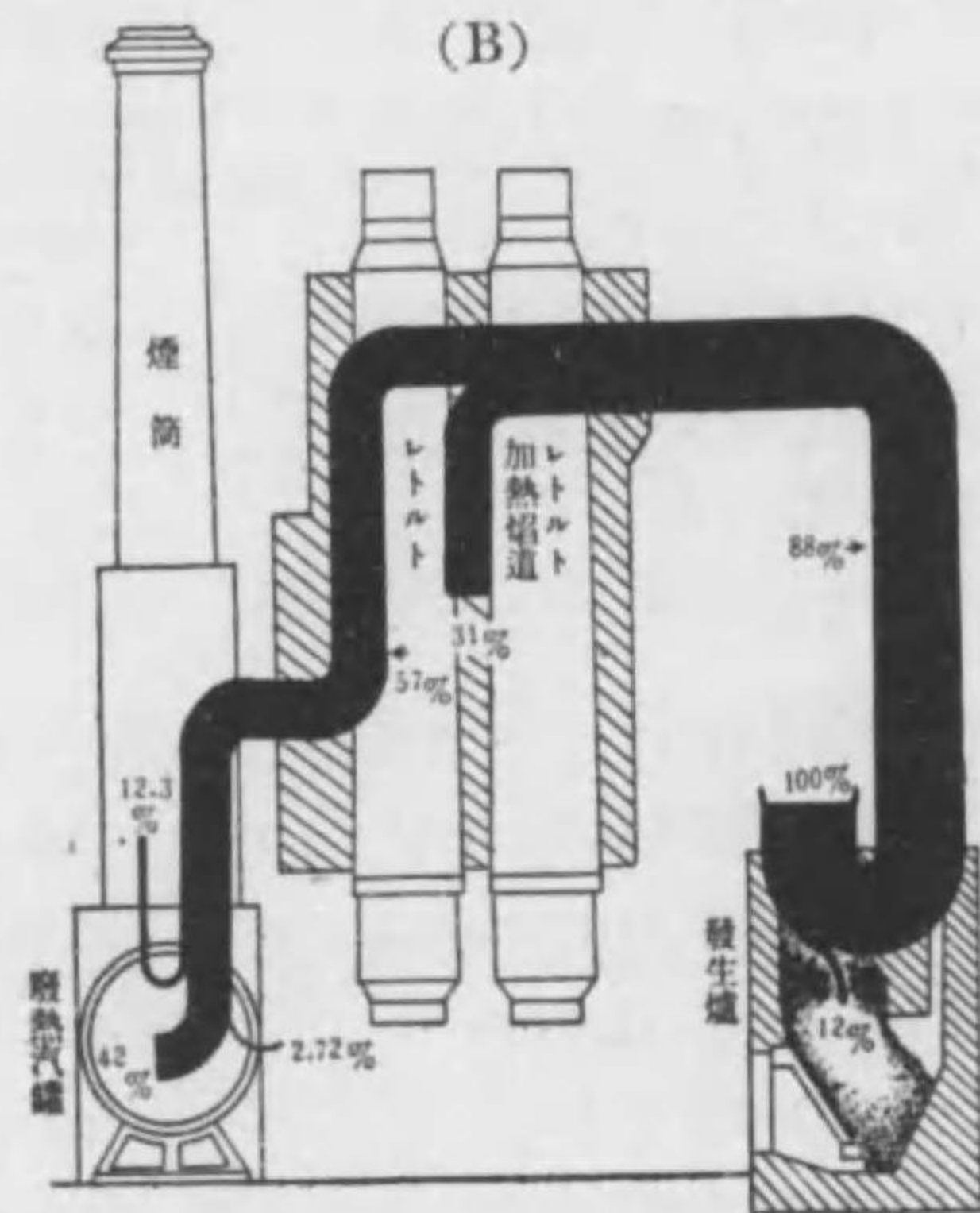
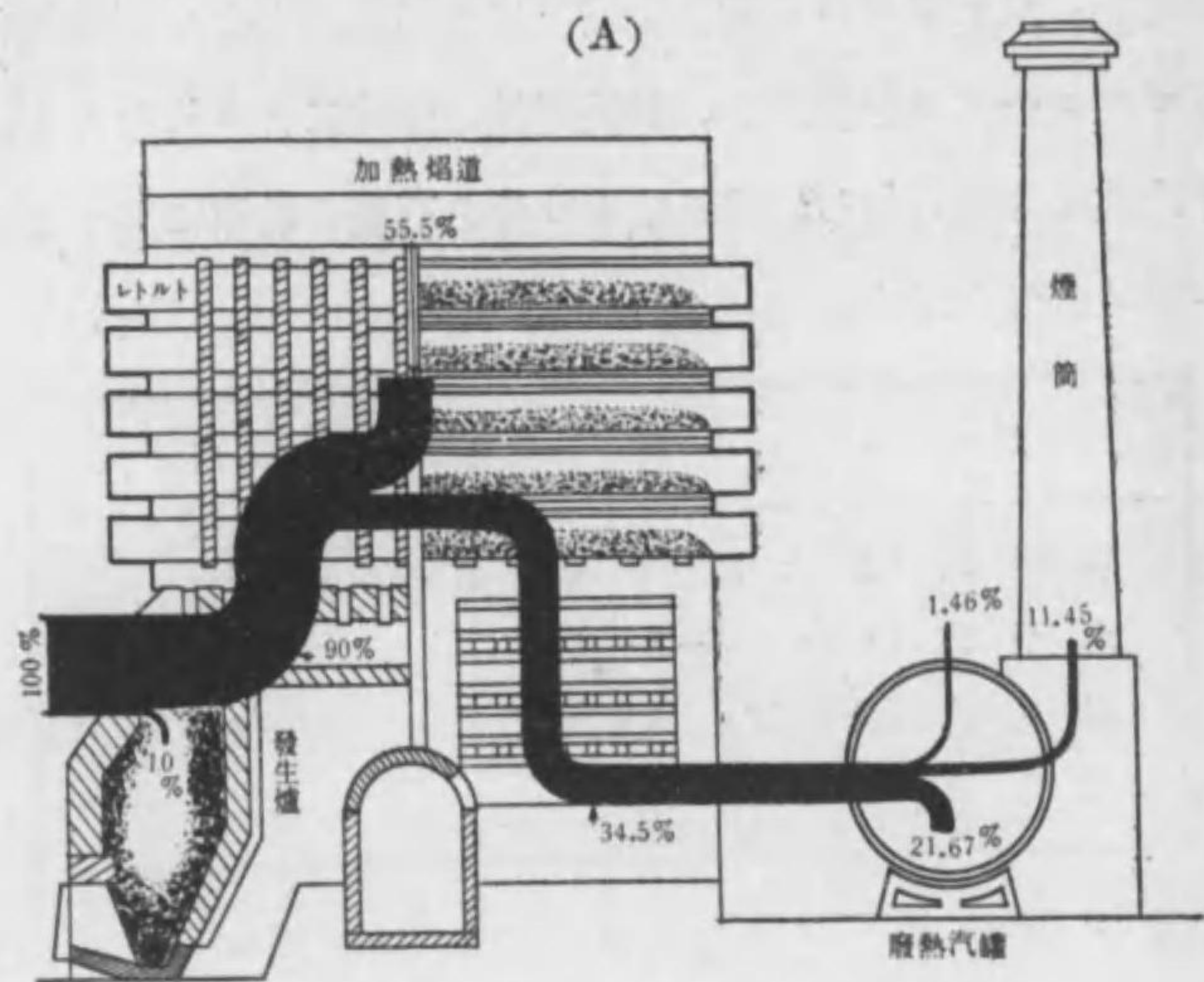
使用し、石炭 1t の乾溜に平均 500,000~600,000 Cal の熱量を要す。又石炭ガスの製造に於ては加熱燃料として副産物たるガスコークスを使用し、其使用量は爐式により異なるも、平均數は次表の如し。該表は 100 分の石炭の乾溜に要するコークスの % を示す。

爐式	コークス所要 %
水平式 (直火加熱式)	28
水平式 (レキュベレーター式)	15—18
直立式 (間歇式)	16
直立式 (連続式)	11.5

第 39 圖 A 及び B は夫々水平式及び直立式レトルトに於ける熱利用率を示す。即ち

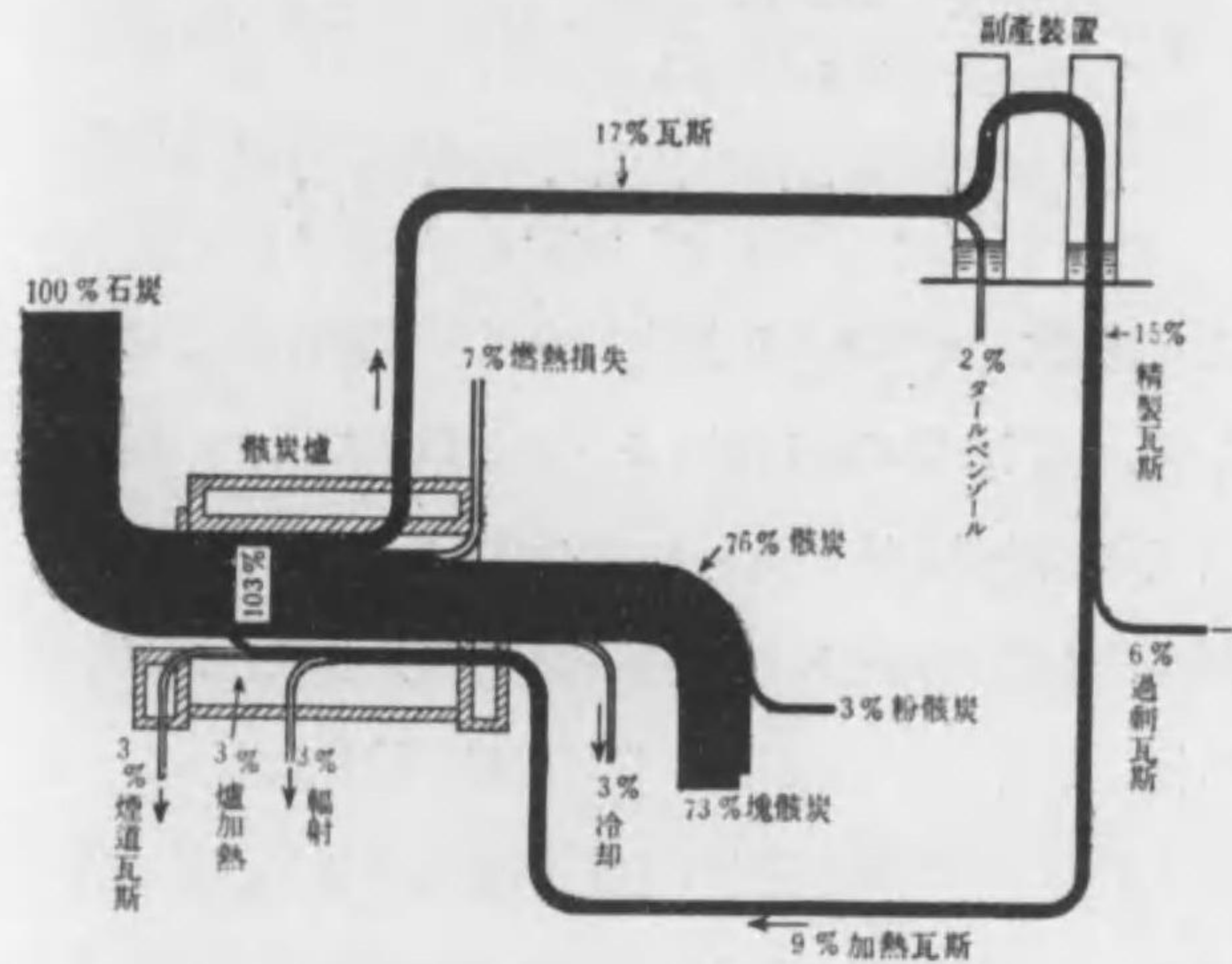
水平式	ガス發生爐使用燃料	100.00 %
	ガス發生爐に用ひられたる熱量	10.00 "
	レトルト加熱に用ひられたる熱量	55.50 "
	廢熱汽罐に用ひられたる熱量	21.67 "
	廢熱汽罐副射損失	1.46 "
	煙道に逃げたる熱量	11.45 "
直立式	ガス發生爐使用燃料	100.00 %
	ガス發生爐に用ひられたる熱量	12.00 "
	レトルト加熱に用ひられたる熱量	31.00 "
	廢熱汽罐に用ひられたる熱量	42.00 "
	廢熱汽罐副射損失	2.72 "
	煙道に逃げたる熱量	12.30 "

第 39 圖



第 40 圖は普通コークス窯に於ける熱分布を示す。

第 40 圖



第四章 ガス 窯

ガス窯 Gas Oven とは原料炭を乾溜してガスを製造する装置にして次の如く 4 種に區別するを得。

- (1) 水平式レトルト (Horizontal Retort)
 - 有底式 (Stop Ended Type)
 - 貫通式 (Through Type)
- (2) 傾斜式レトルト (Inclined Retort)
- (3) 直立式レトルト (Vertical Retort)
 - 間歇式 (Intermittent Type)
 - 連続式 (Continuous Type)