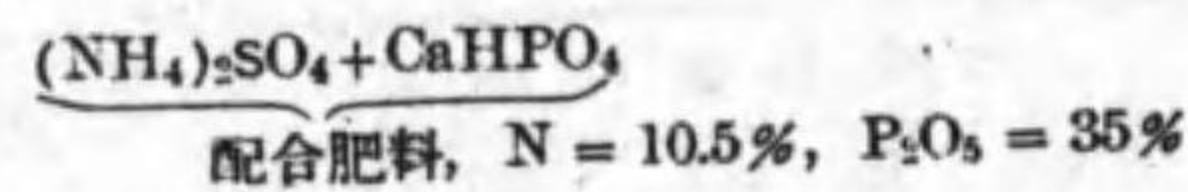


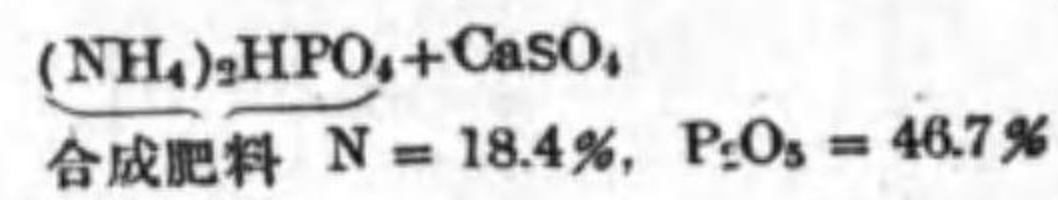
駄肥に対して農家が市場で購入する肥料を金肥と稱する。その量は、最近年2億5千萬圓に達するが、植物質、動物質、礦物質の三種がある。之等の重要なものを摘記すると前表の如くである。

以上の中で動植物質は窒素、カリ、磷酸の三成分を含有し、之等の量比は凡ての耕作物に対し適當してゐるとは云へないが、兎も角三成分を供給し得る。併し礦物質は多くは三成分の一種を含有するに過ぎないので、従て三成分を供給するには、三種を混合せねばならない。斯くの如く礦物質を適當に混合し、三成分を含有せしめたものを配合肥料、調合肥料又は完全肥料と稱する。

然るに配合肥料の中には肥料として無効の成分が含有されてゐる。例へば硫酸と磷酸石灰との配合物を見ると、



の如く、硫酸分と石灰分とは無効成分である。然るに之を複分解せしめ



の如く、磷酸二アンモニウムとすると、無効成分は除かれ、窒素及び磷酸の含量が多くなる。斯るものを合成肥料と稱する。

然るに合成肥料の製造には特別の技術と装置とが必要なので、之に類似の性質を有せしめたものがある。之を化成肥料と稱してゐる。

(3) 肥料の生産 世界の肥料生産額は、明確には分らぬが、次に掲ぐる表はリード Read 氏 (Industrial chemistry, '933) の示す所で、年代は少し古いが、大勢を了解するには役立つと思ふ。

1928年世界肥料消費量 1000t
(但し N, P₂O₅, K₂O にて表はせる量)
フ イ ツ 1834。

アメリカ	1488
フランス	953
日本	420
イタリア	339
デンマーク	322
イギリス	274
スペイン	270
ポーランド	232
ベルギー	152
チエツコスロバキヤ	153
オーストラリア	132
共 他	1,093.5
計	7,662.5

而して窒素と磷酸とカリとの比は次の如くである。

窒 素 (N)	1,901.000 t
磷 酸 (P ₂ O ₅)	3,736.000 t
カ リ (K ₂ O)	2,025.500 t

之等が各種肥料 43,000,000 トンに含まれてゐるのである。

本邦に於ける販賣肥料の歴史は古く、既に元祿年間(17世紀末)に於て菜種油と粕干鰯とが用ひられてゐたが、其後、干鰯、米糠等も現はれ、明治 25~26 年頃には大豆粕が用ひられるに至つた。他方明治 19 年(1886 年)には高峰讓吉氏により過磷酸石灰が試製され、明治 20 年には東京人造肥料會社が設立され、その製造が開始された。更に明治 33 年(1901)年頃英國から硫酸が輸入されたが、34 年には石炭ガス乾溜のガス液からアンモニアを回收し、硫酸となす方法が試験され、38 年には東京、大阪の兩ガス會社で年額 50 トンの生産を行ふに至つた。

次で明治41年には、日本窒素肥料株式会社がフランク・カラー法によつて石灰窒素を作り、更に之から硫安を製造し、近年では石灰窒素をそのまゝ施肥するに至つた。次で大正11年に日本窒素肥料株式会社がカザレー法によ

肥料總消費額累年

年次	販賣肥料 百萬圓	自給肥料 百萬圓	計 百萬圓	販賣自給肥料の消費%	
				販賣	自給
大正 13	268	346	614	43.6	56.4
14	310	343	658	47.5	52.5
昭和 1	340	340	680	50.0	50.0
2	290	335	625	46.4	53.6
3	295	326	622	47.5	52.5
4	316	334	650	48.6	51.4
5	244	282	526	46.3	53.7
6	185	251	436	42.3	57.7
7	196	260	456	43.0	57.0
8	223	298	521	42.8	57.2

り合成アンモニアを作り硫安の製造を計畫し、13年に操業成功を見るに至つた。爾來本邦の石灰窒素及び合成アンモニア工業は非常な發展を遂ぐるに至つた。本邦では駄肥と金肥とは第二次世界大

戦前夫々約2億5千萬圓であるが、金肥の重要なものは別表の如くである。

内地主要販賣肥料種別産額累年

年次	油粕類	魚肥類	硫安	石灰窒素	過磷酸石灰	新肥料	調合肥料
大正1—5年平均	242	21	20	14	458	—	227
大正11—昭和1年平均	×404	×112	117	120	631	—	—
昭和 1	469	123	147	141	786	—	494
2	421	123	176	120	935	—	533
3	425	138	232	160	926	64	681
4	480	126	235	161	947	121	777
5	439	115	266	228	957	82	627
6	502	174	393	168	862	56	547
7	430	241	460	181	1,041	104	617
8	449	298	471	223	1,117	168	710

數量
(1000t)

年次	油粕類	魚肥類	硫安	石灰窒素	過磷酸石灰	新肥料	調合肥料
大正1—5年平均	13.0	7.4	3.1	1.6	12.1	—	15.7
大正11—昭和1年平均	×40.1	×17.0	20.2	11.6	22.9	—	—
昭和 1	45.7	17.4	23.1	12.0	28.9	—	43.0
2	36.4	15.3	22.5	10.9	32.9	—	41.8
3	38.8	16.1	29.6	15.1	32.3	3.7	53.1
4	42.8	12.9	30.1	15.1	31.2	9.5	60.1
5	29.7	8.4	23.9	17.0	29.8	5.1	38.6
6	23.8	9.7	25.4	8.7	23.0	3.2	25.9
7	25.5	15.6	36.1	10.7	29.2	4.9	30.7
8	31.2	21.4	41.2	15.2	33.1	11.6	42.4

金額
(100萬圓)

新肥料とはアンモニア、ロイナ燐安等に類するもの。×は大正12年—昭和1年の平均

而して金肥中の重要なものゝ需給關係は次の如くである。

昭和8年度の主要販賣肥料需給種別 (1000 t)

種類	内地製造	輸入	移入	製造原料消費	輸出	移出	消費込
飼料用油粕	30	—	36	4	—	—	62
飼料用魚肥	141	—	3	52	—	—	32
干鰯	16	—	—	9	—	—	7
骨粉	28	24	—	4	—	—	47
大豆油粕	245	540	28	99	3	—	710
菜種油粕	74	44	—	24	0	1	93
棉實油粕	29	66	—	8	—	—	86
過磷酸石灰	1,117	—	—	335	—	107	675
硫酸アンモニア	471	108	84	236	50	62	315
石灰窒素	223	—	—	76	—	—	148
硫酸ソーダ	—	35	—	1	2	—	32
硫酸カリ	0	23	—	9	1	1	13
鹽化カリ	0	34	—	9	0	0	25
調合肥料	710	—	—	0	—	35	675

第2節 窒素肥料

窒素肥料は現在主として(1)アンモニア鹽(2)硝酸鹽(3)石灰窒素(4)尿素、(5)有機體化合物の形として施される。

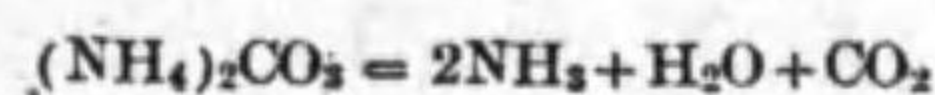
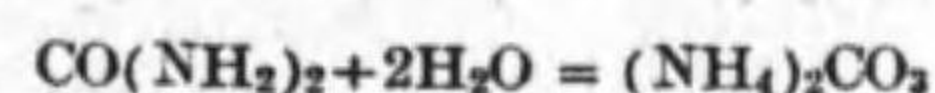
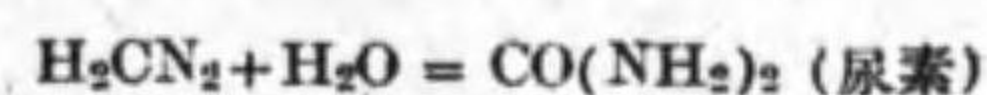
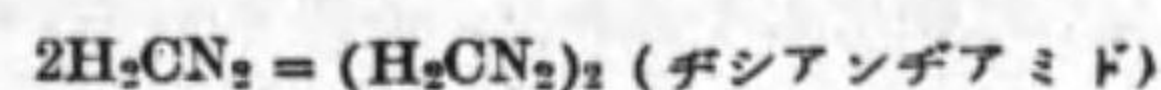
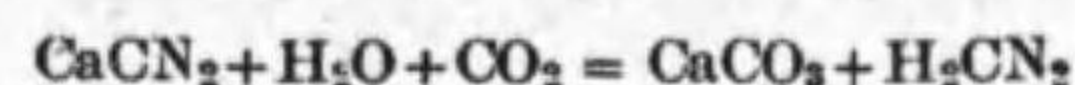
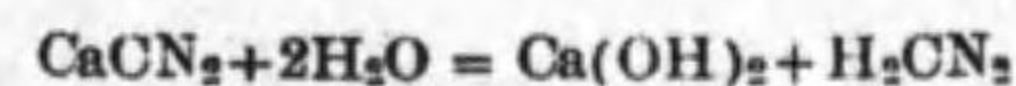
(1) 硝酸鹽 硝酸鹽の中で、硝酸ソーダのチリ硝石は、歐洲に於ては1870年頃から用ひられたが、最近では硫酸にその地位を奪はれるに至つた。

一般に硝酸鹽は、その儘植物に吸収され、極めて速効性である。空氣の乾燥してゐる歐米では、アンモニア態窒素よりも肥効に於て優ると認められてゐる。併し硝酸鹽は土壤に吸収保持される性質が無い爲め、本邦の如く降雨の多い土地にては、流失の恐れが多く、又水田にあつては、流失するのみならず、作物に有害な亞硝酸を生成する事もあると云はれてゐる。併し硝酸鹽、殊に合成で出来る硝酸アンモニウムの施肥に就ては、本邦として、更に研究する要がある。

(2) 硫酸 硫酸はアンモニアの形態にても、亦一旦硝酸鹽に變化した後にも、植物に吸収される。チリ硝石に次ぐ速効性肥料であつて、而も土壤によく吸収保持され、流失の恐れがないので、雨量多く、又水田の多い本邦には最も適當してゐる。

併し硫酸は、そのアンモニアが植物に吸収されると、土壤に硫酸を残し、その硫酸が土壤中で硫酸鹽を作り、その爲めに土壤を酸性となし且硬化せしめる缺點があると云はれてゐる。依て硫酸を多量に施した場合には、石灰又は自給肥料を併用して、土壤の酸性を中和すると共に、その硬化を防ぐとよいとされてゐる。

(3) 石灰窒素 石灰窒素は土壤中で、



の如く變化し、尿素を経てアンモニアとなる。但し尿素への變化は土壤中の膠質物の接觸作用により、又アンモニアへの變化は微生物の作用によると云はれてゐる。従て土壤により肥効に遅速がある。併し場合によつては硫酸に劣らない。

併し石灰窒素中に残留する炭化石灰は、植物に有害で、殊に新生を害するので、播種又は移植の少くも數日前に施すとよい。石灰窒素中に含有されるチシアンチアミドも植物に有害であるが、その有毒性を利用して、土壤中の菌類や害虫を驅除する事も出来る。茄子の立枯病や苗代の害虫ユリミミズの驅除に有効と云はれてゐる。尙追肥には一般に適しないので、使用範囲は自ら限られる。

石灰窒素は生石灰其他の鹽基性物質を含み、本邦の如き酸性土壤にはよいと考へられる。ドイツでは、鹽基性土壤にも拘らず、盛に用ひてゐる。

石灰窒素の施肥に際しては、硫酸と混ざるとアンモニアを發生し、損失を起さしめ、過磷酸石灰と混ざると水溶性磷酸分の還元を惹起せしめるので、之等の肥料と混合し得ない。

(4) 尿素 尿素は極めて稀薄な溶液では、その儘植物に吸収消化されるが、土壤中で容易にアンモニアに變化するので、アンモニアとなつた後に吸収される部分もある。その肥効は硫酸と大差なく、而も土壤に遊離の酸又はアルカリを残さないで優良な肥料と云へる。併し0.5%以上の濃度の液

では植物を害する故注意を要する。かく肥効はよいが、尿素は、吸濕性なので本邦の如き濕氣の多い土地では使用上不便多く、本邦では未だ使用されるに至らない。

第3節 カリ肥料

カリは窒素及び磷酸に比すると、地中に存在する量多く、殊に火山灰、花崗岩から化成した本邦土壤には、相當含まれてゐるので、従來は、草木灰を施す程度に過ぎなかつた。然るにカリは塊根類に非常に有効で、川越諸が優れてゐるのは、同地方が火山灰の推積から出來てゐて、カリに富む爲めと云はれてゐる。實際にカリは、作物を丈夫にし、病害に対する抵抗性を大にする。従て近年ではカリ肥料は頗る重要となるに至つた。

カリは普通地殻の中に含まれてゐるが、それは主として複雑な珪酸鹽であつて、不溶性なので肥効がない。珪酸鹽のカリは石灰又はマグネシウムに作用され、鹽基の交換が起つて水溶性となると、初めて肥効が現はれる。併しその反應は遅く、量も少ないので、特にカリ肥料を施す必要が起つて來るのである。而して現在では鹽化カリ及び硫酸カリが用ひられてゐる。

第4節 磷酸肥料

磷は火山質岩石中に酸化物として 0.22% に相當する量が含まれてゐる。併し之を直接肥料の原料として用ふる事は出來ない。現在の磷肥料は凡て動物質から作られる。

動物質磷化合物の中で、骨粉類は 18 世紀末から使用されてゐたが、其後煮沸して膠及び脂肪を除いたものや、骨炭、骨灰等も用ひられるに至つた。之等の含磷量は次の如くである。

	N (%)	P ₂ O ₅ (%)
骨粉	4	30
脱膠及脂骨粉	0.7-3.5	21-30
骨炭	0.7	29
骨灰	0	35

之等はそのまま施肥しても効力はあるが、硫酸處理して水溶性とすると一層効果がある。

然るに 19 世紀の初め頃、磷礦石が発見され、之を硫酸處理し、過磷酸肥料を作る方法が行はれるに及び、磷酸肥料は化學工業として發達するに至つた。尙磷酸肥料の製造は、硫酸製造をも共に行ふ事を有利とするので、硫酸工業の發達をも促すに至つたのである。

第5節 配合肥料

配合肥料は、窒素、磷酸、カリの化合物を配合すれば得られるが、その配合に於ては、三成分の量比のみならず、配合に於て起る化學變化及び配合物の性質を充分に考慮せねばならぬ。

無機質肥料は主として鹽の形をなすが、その酸基と鹽基との吸収が植物により異なる場合がある。過磷酸石灰は、兩者殆ど同等に吸収され中性と考へられるが、硫酸、硫酸カリは、酸を土壤に残し、之を酸性となし、チリ硝石、石灰窒素は、鹽基を残し、土壤をアルカリ性となす。理想の配合としては中性肥料を得るにあるが、併しかゝる配合は至難であつて、従來専ら行はれる硫酸、過磷酸石灰、硫酸カリの配合にあつては酸性肥料となる。かゝる肥料を施す時には、石灰を併用し、酸性を中和するを可とする。

又配合に當つて化學反應の起る例が少なくない。硫酸とトーマス磷肥と石灰とを加へるとアンモニアが揮發し去り、過磷酸石灰とアルカリ性肥料とを

加へると、水溶性磷酸が還元され不溶解となる。極く普通の配合法に就ては、次の適否圖が参考となる。

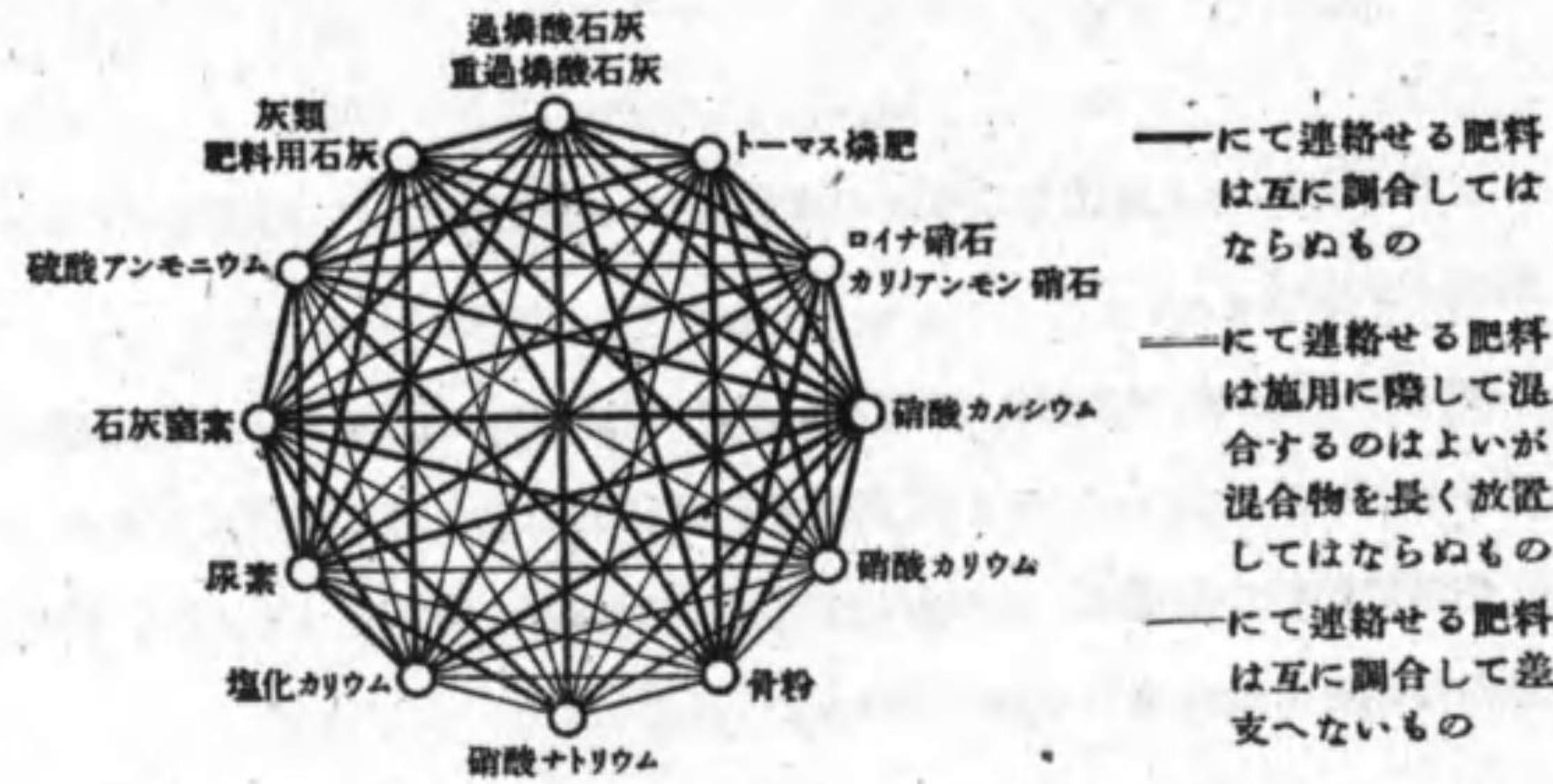


図 18の1 肥料配合圖

有機肥料にも酸性とアルカリ性とがある。魚粕、乾魚はアルカリ性、米糠等は酸性である。

市場にある配合肥料の例を示す。(昭和10年)

配合肥料

品名	窒素			磷酸		カリ	
	全量	アンモニア性	硝酸性	全量	水溶性	全量	水溶性
完全人造肥料1號	8.0	4.0	—	6.0	4.0	1.0	—
硫曹肥料5號	5.0	5.0	—	12.5	11.0	—	—
大日本稻肥料1號	8.0	5.0	—	5.5	4.5	4.0	3.0
大日本麥肥料1號	3.0	3.0	—	13.0	12.0	2.0	2.0
桑用完全肥料	10.0	7.0	—	4.0	3.0	1.0	—
改良烟草肥料	5.0	1.0	1.5	5.0	3.5	4.0	3.5
甜菜肥料	3.65	—	—	10.75	9.75	—	—
甘藷完全肥料	2.5	1.0	—	5.5	3.5	3.5	3.0
大日本果樹完全肥料	5.0	2.0	—	5.0	3.0	5.0	4.0
廣藨肥料	8.0	8.0	—	8.5	7.5	5.0	5.0

第6節 合成肥料

(1) 硝酸アンモニウムを主體とする合成肥料 アンモニアの酸化で得る硝酸をアンモニアで中和すると、硝酸アンモニウム NH_4NO_3 が得られる。N=35% で濃厚窒素肥料であるが、吸湿性があつて、使用不便なので、 $NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ (ロイナ硝石)、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ (カルレア) の如く複鹽の形にして、吸湿性を低下したものが歐洲で用ひられてゐる。又硝酸アンモニウムと鹽化カリとを複分解せしめて、 $KNO_3 \cdot NH_4Cl$ としたものを、硝酸アンモニウムと炭酸カルシウムと結合したのものなども用ひられてゐる。

(2) 磷酸アンモニウムを主體とする合成肥料 磷酸液をアンモニアで中和すると、磷酸アンモニウムを得るが、之に次の三種がある。

磷酸アンモニウム肥料

	N %	P ₂ O ₅ %	$\frac{N}{P_2O_5} \times 100$
磷酸一アンモニウム $(NH_4)H_2PO_4$	12.2	61.7	19.9
〃 二 $(NH_4)_2HPO_4$	21.2	53.8	39.4
〃 三 $(NH_4)_3PO_4$	28.2	47.7	59.0

併し磷酸三アンモニウムは N : P₂O₅ は適當であるが、不安定で分解し易く、NH₃を放出して二アンモニウムとなるので實用に適しない。又一アンモニウムは P₂O₅ の量過大で使用に適しない。二アンモニウムが最も良く、ドイツI-G 会社では之をディアモフ、ス Diammophos と稱し市場に出して来た。

尙磷酸二アンモニウム 40 と硫安 60 とを混合したロイナフォス Leunaphos。之に KCl を混合したロイナフォスカ Leunaphoska 等種々の肥料がある。

本邦にも、日本窒素肥料会社の硫磷安、大日本人造肥料会社の千代田化成肥料等があつて、之に屬する。反應室にアンモニアガスを充し、上部から磷酸溶液に鹽化カリ又は硫酸カリを溶解した溶液を噴霧状として注加し、兩

者の反応熱で水分を蒸発せしめ、直接細粉状の製品とする。

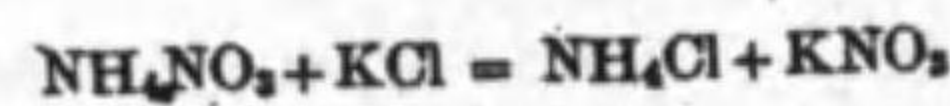
(3) **ニトロフォスカ** ニトロフォスカ Nitrophoska は NH_4NO_3 と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を主體とし、之にカリを配合したものであつて、ドイツ I.G. 染料会社で製造され、次の五種がある。

ニトロフォスカ肥料

	%			割合	
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N : P ₂ O ₅ :	K ₂ O
ニトロフォスカ I (黒)	17.5	11	22	1 ¼	1 ¼
" II (青)	15	11	26.5	1 ¼	1 ¼
" III (赤)	16.5	16.5	20.0	1 1	1 ¼
" A (緑)	15	30	15	1 2	1
" C (橘)	15.5	15.5	19	1 1	1 ¼

製造法としては NH_4NO_3 を熔融状となし、之に $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と KCl (=ニトロフォスカ C の場合には K_2SO_4) とを添加し、攪拌混合し、放冷粉碎する。

この際



となり、 NH_4NO_3 の吸湿性は失はれると云はれる。併し実際には吸湿性があるので我國の氣候には適當せぬと云はれてゐる。

(4) **尿素を主體とする肥料** 尿素を主體とする肥料には、尿素と硝酸カリと磷酸二アンモニウムとの混合物である磷酸カリ尿素がある。ドイツ I.G. 会社の製品である。N 28%, P₂O₅ 14%, K₂O 14% で、窒素は 28% の中硝酸性 4%, アンモニウム性 6%, 尿素性 18% である。窒素の吸収は順次に行はれ、果樹肥料によいと稱せられる。又カルレア Kalurea と稱するは、前記の如く、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ で、同じく獨逸 I.G. の製品である。併し一般に尿素系肥料は吸湿性である。

(5) **硝酸カリ** 硝酸に鹽化カリを作用させて作り、窒素とカリとの兩肥料要素を含む。

(6) **磷酸カリ** 磷酸に鹽化カリを作用させて作り、又更に之にアンモニウムを吸収さし、窒素を入れたものもある。

第 7 節 化成肥料

合成肥料は理想的ではあるが、その製造には特別の装置と技術とを要するので、これと類似の性能を有する肥料を特に本邦に於て考案したが、之を化成肥料と稱する。

化成肥料の製造の要旨は、燐礦石の粉末に硫酸、石灰窒素、硫酸カリ、鹽化カリ等の適當なる窒素質及カリ質を混合し、之に硫酸、磷酸又は兩酸の混酸を注加混合し、化成槽中にて反應せしめ、次で濾出し、粉碎し、場合によつてはこれにアンモニウムガスを吸収せしめて中和せしめるにあつて、製品は肥料要素の化合又は複鹽生成により比較的均一に保有され、概して白色乃至灰白色の粗粒をなす。會ての市場の製品の數例を示すと次の如くである。

化成肥料

品名	窒素 %		磷酸 %		カリ %	
	全量	アンモニウム性	全量	水溶性	全量	水溶性
みづほ化成肥料	8.0	8.0	10.0	7.0	5.0	5.0
新製みづほ化成肥料	8.0	8.0	10.0	7.0	8.0	8.0
富國化成肥料	5.0	4.0	11.0	9.0	—	—
ときわ化成肥料	5.0	4.0	12.0	9.0	3.0	3.0
特製ときわ化成肥料	7.0	6.0	10.0	7.0	5.0	5.0
こづち化成肥料	5.0	4.0	10.0	8.0	5.0	5.0
みくに化成肥料	10.0	9.0	10.0	8.0	10.0	10.0
やまと化成肥料	10.0	9.0	14.0	12.0	7.0	7.0

化成肥料は、その肥料要素の含有量に於て、合成肥料よりは少ないが、配合肥料よりは多く、且つ粗粒状の内部に、化成せる可溶性有効成分を有し、外部に不溶性の石膏、磷酸二カルシウム等がある。

第 19 章 農 業

第 1 節 總 說

耕作物に對しては、その土中の根に對して肥料を施すが、その空中の幹、枝、葉、果實等に對しては、殺蟲劑及び殺菌劑即ち一般に云ふところの農藥を施して、優良品の多量收穫に務める。併し農藥と云つても、必ずしも特別な藥品ではなく、普通一般の藥品に過ぎないが、本章では農藥の重要なものを一括して述べる事とする。

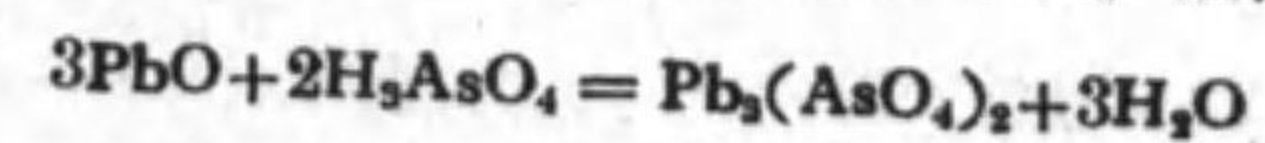
第 2 節 各 種 農 藥

農藥には殺蟲劑と殺菌劑とがあり、又殺蟲劑には例へば葉を喰ふ蟲に直接注加してそれを毒殺するもの、又例へば樹心を喰ふ蟲に浸潤せしめ、蟲體を麻痺せしめ、呼吸孔を閉塞し、死に致らしめるもの等種々あるが、次にその作用を類別する煩を避け、著名な農藥を列記して説明する。

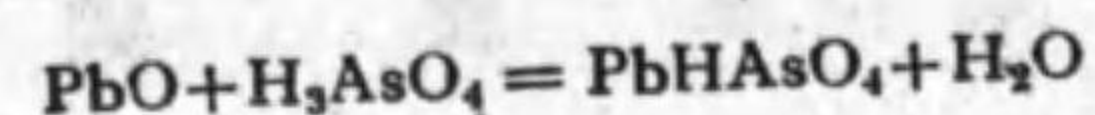
(1) 砒酸鹽 砒酸鹽殊に砒酸鉛、砒酸石灰、砒酸銅等は、昆蟲に直接毒死作用を與へるので、最も有効な殺蟲劑である。

砒酸鹽を作るには、砒酸ソーダ Na_2HAsO_4 、又は砒酸 H_3AsO_4 を原料とする。砒酸ソーダは三酸化砒素を智利硝石と共に熱して作られ、砒酸は三酸化砒素を水の存在で鹽素で處理し、副生する鹽酸を蒸發して除き、次で硝酸と共に熱すると得られる。

(a) 砒酸鉛 砒酸鉛 $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ は農藥として最も有効とされてゐるが、これを作るには、砒酸溶液に硝酸又は醋酸を加へた上、酸化鉛を投入する。



で砒酸鉛が出来る。併しこの場合 PbO が少いと、



で酸性砒酸鉛が出来る。

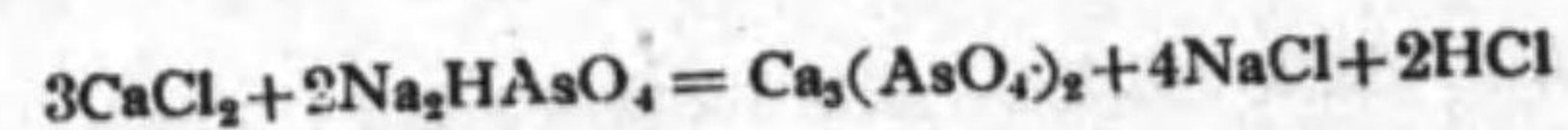
酸性砒酸鉛はその沈澱の懸垂性が良く、砒素の含量が多く、殺蟲効果が早い。砒酸鉛は懸垂性は同様に良いが、殺蟲力はやゝ劣る。併し葉に対する害は少ない。

尚上記の反応が終つた後に、砒酸又は砒酸ソーダが残存する場合、これを除くために、洗滌する代りに水酸化マグネシウムを加へる事があるが、然る時は PbHAsO_4 と MgHAsO_4 との混合物が出来る。この混合物は強大な殺蟲力を有すると云はれてゐる。

• 更に砒酸鉛の製法に、硫化鉛又は金屬鉛と三酸化砒素とを炭化水素送風中で焙焼する方法がある。高熱のため酸化と化合とが起つて砒酸鉛が出来る。依てこれを沈降室へ導いて採取する。

以上の如くして得る砒酸鉛は、沈澱となつてゐる場合には、加壓濾過して採集し、糊状又は粉末にする。使用に際しては、多くは 0.25% の水溶液とし、噴霧器で撒布する。

(b) 砒酸石灰 砒酸石灰 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ は砒酸鉛の代用として使用される。砒酸ソーダのアルカリ溶液に鹽化石灰溶液を加へ、次の反応によつて作られる。



副生する鹽酸はアルカリで中和される。反應後、砒酸石灰は沈澱する故に、これを加壓濾過により糊状として取り、要求によつては更に粉末にする。砒酸石灰は砒酸鉛よりも葉に対する害作用が強いから、軟い葉には用ひないが、良い。又葉に於ける膠着性が弱いが、この缺點はボルドー液又は石灰を共用

すると除かれる。砒酸石灰は砒酸鉛に比し、種々の弱點を持つてゐるが、安價なので相當に需要されてゐる。

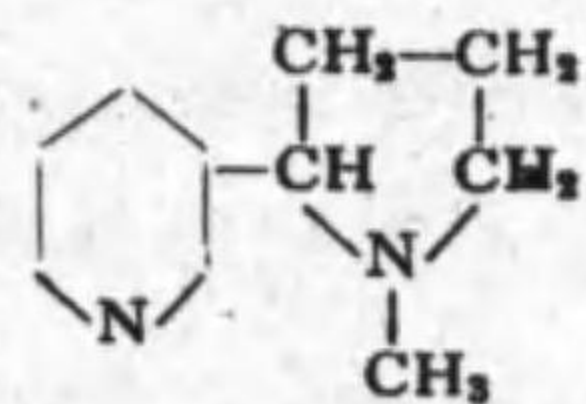
尚砒酸石灰を更に安價に得るために、これを炭酸石灰の微粒の表面に附着せしめ、一種の稀釋を行ふ方法が行はれてゐる。沈澱白亜と酸化砒素との混合物を過剰の空氣で 650°C に熱すると、砒酸石灰が出来て、白亜の表面に附着する。砒酸石灰の As_2O_5 の含量は 40% なのに比し、その半分の 24% に過ぎないが効力には優劣がない。

(c) 砒酸銅 砒酸銅はパリス・グリーンと云はれ、亞砒酸 H_3AsO_3 溶液に醋酸銅溶液を加へて作られる。併しその際生ずる沈澱は、純粹な砒酸銅ではなく、組成不定のアセト亞砒酸銅である。砒酸銅は葉に対する害作用強く、膠着力弱く、且つ高價なので近年はあまり用ひられない。

(2) 石灰硫黄 石灰硫黄は硫黄を石灰乳と共に熱したもので、その主成分は多硫化石灰である。溶液は黄褐色を呈するが、これを加壓濾過し、濾液を蒸發し、 32° とし、使用に際して水で稀釋する。又溶液を蒸發乾固して粉末としたものもある。一般に噴霧として用ひられる。

(3) ニコチン劑 ニコチンは煙草の葉や莖の中に、林檎酸、枸橼酸の鹽として含まれてゐるが、原料に消石灰を加へ、水蒸氣蒸溜し、溜出液をエーテルで浸出すると抽出される。ニコチンは揮發性なので、浸出液を濃縮する間に損失を起すので、普通に硫酸ニコチンにする。

ニコチンは水に可溶で、沸點 247°C 、不快臭を有する猛毒物である。



(4) 石鹼及油類 石鹼溶液は單獨でも殺蟲力があるが、これにニコチン溶液、砒酸鉛、ボルドウ液等を混合するか、又はクロシン、原油、機械油等とエマルジョンにすると効力が強い。

(5) ボルドウ液 ボルドウ液は殺蟲にも効くが、殺菌剤としても有効である。硫酸銅と石灰とから作る。例へば $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 約 2kg を水約 115l に溶解し、別に CaO 約 2kg を水約 115l に溶解し、兩溶液を混合する。

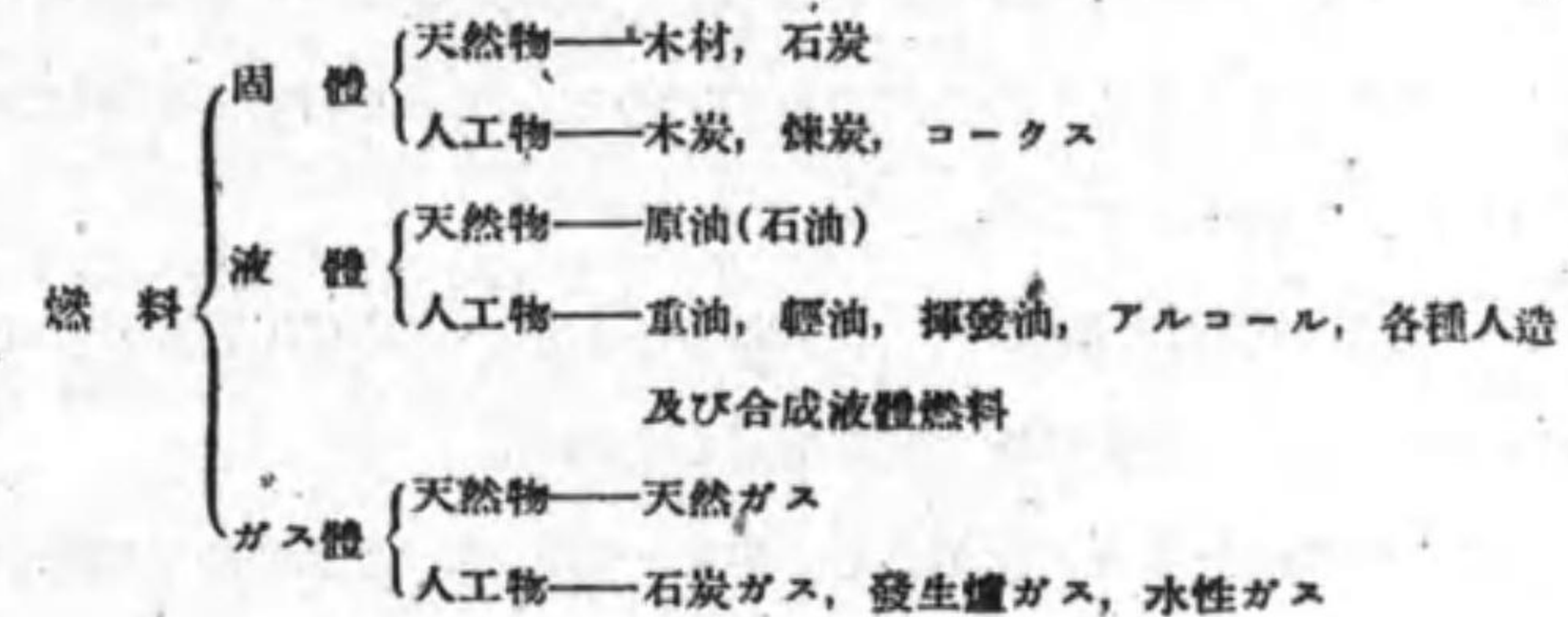
(6) フォルムアルデヒド フォルムアルデヒドはその 40% 溶液約 0.5l を水約 135l に加へた溶液として用ふる。麥類、馬鈴薯、葱等に附着した菌類に對し極て有効である。馬鈴薯は上記の溶液に 2 時間浸漬する。麥類には上記の溶液を撒布する。

以上の外に二硫化炭素、醋酸エステル・四鹽化炭素混合物、シアン化水素、醋化エチレン・二酸化炭素混合物、酸化エチレン・二酸化炭素混合物等は、ガス状として、主として殺菌に用ひられる。

第 20 章 石 炭

第 1 節 燃料の種類

燃料は空氣中で容易に燃焼し、その燃焼熱が經濟的に利用し得られる物質を云ふのであるが、現在實際に使用されてゐる燃料は、殆ど全部炭素を主成分とするものであつて、次の如く大別し得られる。



燃料は吾人の日常生活に於ては勿論、工業の原動力として一日も缺く事の出来ないものである。殊に液體燃料は自動車、航空機に缺く可らざるものである。

然るに燃料の産出は國によつて相當に不平均がある。石炭は比較的廣く、多くの國々に分布されてゐるが、液體燃料はその産出地方が、著しく局限されてゐる。液體燃料の重要性が大となると共に、これを産出しない國々は、その獲得に努力し、勿論輸入するが、それ以外に國內で他の資源から人造しやうと試みた。石炭の液化はその一例で、歐洲に於ては相當程度の工業化を見るに至つた。本邦は幸にして石炭は自給し得るが、石油は産出少く、大部分輸入に仰いで來た。

第2節 石炭の化学

(1) 石炭の発見と産額 石炭は3000年の昔、支那に於て、又2000年の昔、ローマ、ギリシ、に於て発見されたと傳へられてゐるが、本邦に於ては約460年前、文明元年に、今日の三池炭坑地方で、農民によつて発見され、約220年前、寶永の頃、肥後平戸で五平太と稱する人により探掘されたと示はれてゐる。斯くの如く、燃料としての石炭の價値は、古くから認められてゐたのであるが、近代工業の勃興と共に、その需要は世界的に激増し、動力源として缺く可らざるものとなつたのである。而して石炭の世界産額は最近年12億トンに達してゐる。

(2) 石炭の成因と組成 石炭は主として、中生代、古生代の地層から発見され、褐炭、泥炭は新生代の地層から出る。

石炭の成因には種々の説がある。併し一般には、太古に於て植物が天變地異の爲めに地下に埋没し、微生物、地壓、地熱等の作用により、漸次分解し、自然的炭化作用により炭酸ガス、水、メタン等を放出し、炭素に富んだ残骸と化するに至つたが、之が石炭であると考へられてゐる。この作用を石炭化 Coalification と稱してゐる。

石炭の元素組成%は大體次の如くである。

	炭素	水素	窒素	硫黄	酸素
本邦炭	61.7~84.5	3.8~7.9	1.0~1.7	0.2~5.2	11.5~20.0
無煙炭	90.0~95.5	2.0~3.0	0.1~0.5	0.4~0.8	2.0~3.0

然らば之等の元素が、如何なる化合物を作つてゐるか問題である。

石炭の根源である植物體は纖維素及其他の多糖類とリグニンと樹脂質との三大部分から成立つてゐるが、石炭を溶劑で處理するか、或は乾溜して見る

と、石炭は少くとも、纖維素及び其他の多糖類又はリグニン或は之等兩者が石炭化した部分と、樹脂質が石炭化した部分とから成ると考へられる。前者をフミン質 Humin 又はウルミン質 Ulmin と稱し、後者をピチューメン Bitumen と稱する。

フミン質は炭素、水素、酸素から成る複雑な炭化水素類で、多くは環状核を有する鎖状化合物から成り、不飽和性で、 CH_2O 、 OH 、 CH_3 等の基を有する。ピチューメンはピリヂン、ベンゾール、クロ、フォルム等に溶解し、石炭乾溜に於て、コークスの粘結性の原因をなすものである。

併し石炭は、以上の外に尙窒素化合物、硫黄化合物、無機化合物を含有する。又時には明瞭な植物殘體を含有する。

窒素化合物は恐らく植物體中の蛋白質の分解によつて生じたもので、アミノ化合物、ピロール系環状炭化水素から成る。窒素として1~2%含有されてゐる。石炭乾溜でアンモニアが生成される根源である。

硫黄化合物には、外部から混入した硫化物、殊に硫化鐵類と、植物體から來た有機性化合物とある。その量は硫黄として0.2~5.0%である。石炭乾溜で硫化水素、二硫化炭素、チオフェン等を作る。

無機化合物は珪酸及びアルミナを主とし、鐵、石灰、マグネシア等も含む。灰分の軟化點は 1100°C ~ 1350°C であるが、その低いものは、石炭燃焼に際してクリンカーを作るので面白くない。

併し石炭の組成々分は實際には非常に複雑し、上記の如く簡單ではない。

(3) 石炭の性質と種類 石炭は一般に黒色で、光輝あるものと然らざるものとある。比重は1.2~1.7であるが、褐炭は0.3~1.5、無煙炭は1.7又はそれ以上である。發熱量は純炭として6,500~8,400 Calであるが、本邦炭は平均7,500 Cal、比熱は純炭として0.29~0.26、熱傳導は0.12~0.29

Cal/m²/hr/°C/m である。

石炭の性質の中で特に重要なのは、加熱の下に於ける変化状態であつて、之により石炭の分類を行ひ、その用途を判定する。石炭は之を空気から遮断して加熱すると分解を起し、ガス、ガス液、タール、コールスを生ずるが、之等の生成量は、石炭の性質により著しく異なる。石炭 1g を 950°±20°C に 7 分間熱して失はれる量から水分を減じたものを揮発分と稱する。揮発分は炭素に富む石炭程少なく、又揮発分の多い石炭は、乾溜によるガスの生成量多く、燃焼に際して長焰を發する。揮発分を除いた残量から灰分を除いたものを固定炭素と稱し、この物は石炭乾溜に於てコールスを作る。固定炭素は揮発分に反比例するが、その量と性質とは、石炭によつて異なり、コールス製造上重要である。尙石炭は加熱すると膨脹するが、その程度は粘結性の異なるもの程大で、ピチューメンと関係がある。

上記の方法其他により、石炭を分類すると次の如くである。

石炭分類 (Blaine, Fuel)

名稱	性質	用途	元素組成			揮発分 900°C %	固定炭素 %	コールス の性質
			C %	H %	O+N +S %			
ソグナイト (褐炭)	不粘結	—	60~75	5.0	20~35	45	55	不膠着
歴青炭	不粘結長焰	反射爐	75~80	4.5~5.5	15~20	40~45	55~60	不膠着
	粘結長焰	ガス製造	80~85	5.6	10~15	32~40	60~68	極有孔質
歴青炭	強粘結	コールス製造	84~89	5.0~5.6	5.5~11.0	26~32	68~74	緻密
	強粘結短焰	コールス製造 蒸氣發生用	88~90	4.5~5.5	5.5~6.5	18~26	74~82	極緻密
半歴青炭	不粘結短焰	蒸氣發生用	90~92	4.0~4.5	4.0~5.5	15~20	80~85	弱粘結
無煙質炭	不粘結	蒸氣發生用	92~94	3.0~4.0	4.0~5.5	8~15	85~92	粉狀
無煙炭	不粘結	家庭用	92~94	3.0~4.0	4.0~5.5	8以下	92以上	粉狀

石炭分類 (實用燃料便覽)

名稱	燃料比	固定炭素 %	揮発分 %	燃焼状態	粘結性
低度歴青炭	1~1.8	35.7~50	24.3~50	煤煙ある長焰	粘結~不粘結
高度	1.8~4	50~75	24.3~25	〃	多くは粘結
半歴青炭	4~7	75~87.5	12.5~25	光ある短焰	粘結~不粘結
半無煙炭	7~12	87.5~92.3	7.7~12.5	煤煙少なき短焰	不粘結
無煙炭	12以上	92.3以上	7.7以下	青色短焰	〃

石炭は、普通に歴青炭を意味し、泥炭、褐炭及び無煙炭は、之を別種のものとなすが、併し廣義に解する時は、凡てを包括する。

泥炭は年代的に見ると、最も新らしく、蘚苔類が水の存在で分解して出来たものと考へられる。本邦では北海道、山形、秋田、青森地方に産出する。併し泥炭は 70~80% の附着及結合水を有するので、燃料とするにはこの水分を除去せねばならぬが、それには相當の經費を要する。従て未だ廣く利用されるに至つてゐない。併し外國では煉炭の原料に用ひられると云ふ。

褐炭は石炭と同様に、地中に於て植物が炭化して出来たものであるが、茶褐色で木理の存するものと、黒褐色で木理のないものとある。前者は特に亞炭と稱へられる。褐炭は一般に多量の水分及び灰分を含有するが、之等に乏しいものは石炭と同様に使用される。併し一般には、特種の利用法が講ぜられ、獨逸では煉炭の製造、低温乾溜、發電等に用ひられる。但し獨逸の褐炭は、多少特種のものである。本邦では北海道に産する。之を用ひ低温乾溜を行ふと、パラフィン、モンタン蠟が採取される。

(4) 石炭の乾溜反應 石炭は空気を遮断して加熱すると、分解を起すが、此の分解は乾溜と稱へられ、石炭の應用上最も重要である。

石炭を空気で遮断して熱すると、300°Cに至るまでは、主として水分の蒸発と炭酸ガスの発生とが起るが、尙 220~300°Cで石炭中に元來存在する炭化水素が溜出する。この間石炭の外観には著しい変化はないが、中性溶剤の抽出分が増加する故、石炭中の複雑な成分の一部が分解し、低級分子化合物となると考へられる。更に温度が上昇し、300~350°C となると石炭は軟化して塑性となり、同時にフミン質、ピチューメンは分解を起し、揮発分を発生する。而してこの傾向は 600°C まで続くが、揮発分は冷却すると、一部は凝縮してコールタールを作り、残部は CO₂, CO, H₂, CH₄、其他のガス状炭化水素から成る永久ガスとなる。タールは主としてテクロパフィン、パラフィン、オレフィン等を含有し、尙少量のテクロペンタジエン及びその同族體を含み、脂肪族又は鎖状炭化水素から成り、芳香族炭化水素を殆ど含有しない。之等の炭化水素は、恐らく容易に分離し得る状態で石炭中に結合して存在するものと考へられる。他方に石炭の残部はコークスとなつて残るが、石炭の性質により、粘結して塊状となるものと、粉状となるものとある。何れにしても、高温乾溜のコークスと異り、著量の揮発分を含有し、煙を出さずに焰を出して燃える。低温乾溜コークスはコーライトと稱へられる。

以上の如く、乾溜温度が約 400°C、或は範圍を少しく廣く取つて 600°C までの間の分解は、第一次分解と稱せられ、その間の生成物は石炭から生じたまま、其後に於て大して變化して居らない。然るに温度が 600°C 以上に上ると、生成物は、生成と同時に又は生成後に變化を起す。即ち揮発成分は、高温に熱せられた炭又はコークス層を道る間、或は容器の壁にふれる間に反應を起し、第二次第三次の生成物を作る。ガスは炭化水素を減じ水素を増し、タールは鎖状炭化水素を減じ環状炭化水素を含むに至る。この環状炭化水素は 700°C 以下では、主として 1 個のベンゾール核を有するベンゾ-

ル及其の誘導體から成るが、更に高温では、2 個又は 2 個以上のベンゾール核を有するナフタリン、アンスラセン等から成る。尙高温ではトルオール、キシロールの如きは枝鎖を失ひ、ベンゾールとなる傾向が著しい。

環状炭化水素の生成に關しては、(1) 石炭中に 6 炭素環を有すナフテンが存在し、之が水素を失ひベンゾールを生ずるとか、(2) 石炭中の酸素含有成分からフェノール體が出来、更に還元してベンゾールが出来るとかの諸説があるが、(3) 鎖状炭化水素が、高熱の爲めに分解し、それ等分解物が更に重合し、ベンゾール環を作るとの説が有力である。石炭乾溜生成物は乾溜の條件で異なるが、ガス又はコークス製造の條件では次の量比から成る。

ガ	ス	16~20 %
タ	ール	5~6 %
ア	ンモニア水	7~10 %
コ	ークス	65~70 %
損	失	1~2 %

(5) 石炭の溶劑抽出 石炭中の炭分は適當な溶劑によつて純粹に抽出される。この純炭は電極原料、水素添加原料、重油代用等に適してゐる。そこで純炭の抽出が研究されてゐるが、これに二方法ある。第 1 の法では例へば (a) テトラリン 50%、タール酸 50% 混合液、(b) テトラリン 40%、タール酸 20%、ナフタリン 40% 混合液等を溶劑とし、380~410°C で微粉炭を抽出し、溶劑を蒸發し去つて純炭分を得る。第 2 の法では微粉炭を最初に鹽酸で、次で弗化水素で處理し、灰分を溶解抽出し、純炭分をあとに残す。

(6) 石炭の液化 石炭の液化は別章で述べる。

第 3 節 用 途

石炭は動力發生の燃料として、最重要のものであるが、その後之を乾溜し、ガス及びコークスを作る石炭乾溜工業が発達し、更に低温乾溜、完全ガス化等の變法も現はれ、又各種の工業用燃料ガスの製造にも用ひられるに至つた。然るに最近に至つては、石炭の液化、水素及び炭酸ガスの製造等の諸工業も現はれ、石炭の應用は多種多様に亘るに至つた。更に石炭乾溜によつて得るヨールタールは有機合成化學原料として缺く可らざるものである。この見地によれば石炭は化學工業の重要な原料である。

第 21 章 石 炭 ガ ス

第 1 節 總 說

1792年英人ムルドック Murdock 氏は鐵製レトルトで石炭を燻焼し、發生するガスを鐵管で庭内に導き、之に點火し燈用となす試験を行つたが、其後更に大規模な試験を行ふに及び、英國議會に認められ、その動議により Gas Light & Coke Co. が設立され、1813年ロンドン市にガス燈が點火されるに至つた。爾來歐米に於ては、各地にガス會社の設立を見たが、本邦に於ては明治5年9月、高島嘉右衛門氏により、横濱に最初のガス工場が出来、次で7年、東京にガス點燈が行はれた。その後、ガス事業は各國を遍じて年と共に發展したが、1885年アウエル Auer 氏によつてガス・マンテルが發明されるや、點燈用として急激な發達を遂ぐるに至つた。然るに、その後電燈の出現によりガス燈は漸減し、今日では殆どその姿を沒したが、その代り熱用として、非常な需要を見るに至つた。昭和16年頃本邦のガス事業者数は100以上、ガス供給量は10億立方米、ガス需要戸数は200萬以上に達した。

ガス事業は、現在では、一會社は一定の供給區域を獨占し、ガス會社同志の競争が無く、極めて安定確實である。併しガスの供給に要する鐵管は、莫大な資本を固定する上に、ガスの供給價格は、公共事業なので、常に制限を受け、無暗に値上げする事が出来ない。殊に炭價の高低に應じ、ガスの値を上下し得る自由が無い。そこに事業經營の困難があると云へる。尙ガス事業は公共的なので、之を公營してゐる都市も少くない。

ガス事業は、元來、ガスの生産を目的とするものである。併し最近では

その副生物であるコークス、アンモニア、コールタール等が、ガスと同等又はそれ以上に重要な物資となるに至つたので、ガス工業は従来よりも一層重要となるに至つたのである。殊にコールタールは、芳香族化合物の主要原料と云つてよい。さればガス工業は、コークス工業と共に化学工業の原料供給と云ふ意味で、極めて重要であつて、その發達は今後益々必要と考へられるのである。

第2節 製 造

石炭ガスの製造は、既に一定の形式となつてゐて、全體としては、従来著しい變化がない。

(1) 石炭 石炭ガス製造に用ふる石炭は、揮發分の多量なるを可とし、月尾、満之浦、松島、崎戸等の九州炭、夕張、砂川、幌内、茂尻等の北海道炭及び撫順炭等が好んで用ひられる。之等の石炭は、大體揮發分 30~40%、固定炭素 45~55%、灰分 8~15% で硫黄分は少ない。

(2) レトルト 石炭は、之をレトルトと稱する乾溜器に入れ、外部から熱して乾溜する。レトルトは一般に耐火性粘土質の材料で作られ、古くは一端が閉じ、他端が開閉し得られる水平管形のものが用ひられ、その 5~9 本を 1 組として爐の中に据へ、外部から燃焼ガスで熱し、レトルト内で發生するガスは、之を排氣管で抜き取つたが、それでは規模小さく多量生産に適しないので、其後、傾斜レトルトが用ひられ、更に近年では直立レトルトが専ら用ひられてゐる。

直立レトルトは圓形、楕圓形、四角形等の横断面を有し上端から下端に至るに従つて太くなつた筒形をなし、兩端開放し、長さ 6~8m、裝炭量 900~1000kg

である。レトルトは、その 4~6 個を 1 組とし、1 門の爐に設置し、周圍から加熱する。その加熱法には、レトルトを下方から上方へ熱するグローバー・ウェスト Glover-West 式と、上方から下方へ熱するウダール・ダッカム Woodall-Duckam 式とある。何れにしても作業は連続的で、1~2 時間毎に上部から 200~300 kg の石炭を裝入し、下部から自動式にコークスを取り出す。

圖 20 の 1 はグローバー・ウェスト・レトルトの略圖で、石炭は、黒彩で示してある如く、コンベヤーで運ばれ、バンカーを経て、中央の直立レトルト内に送入される。レトルトはコークスを用ひて發生せしめた發生爐ガスにより、

周圍から加熱される。レトルト内の石炭は、下部壁に接した部分が最も強熱され、溫度 1000°C 附近に達し、最も強く乾溜されるが、そこで生ずる乾溜生成物は、レトルト中心の比較的低温な部分に集まり、そこを上昇し、レトルト頂部のガス管から外部へ出で、ハウルメンに入り、精製装置へ送られる。コークスはレトルト下端から排出され、普通に水で消火される。工場によつては、レトルト下端から水蒸氣を送入し、高温コークスの熱を利用し、水を分解して

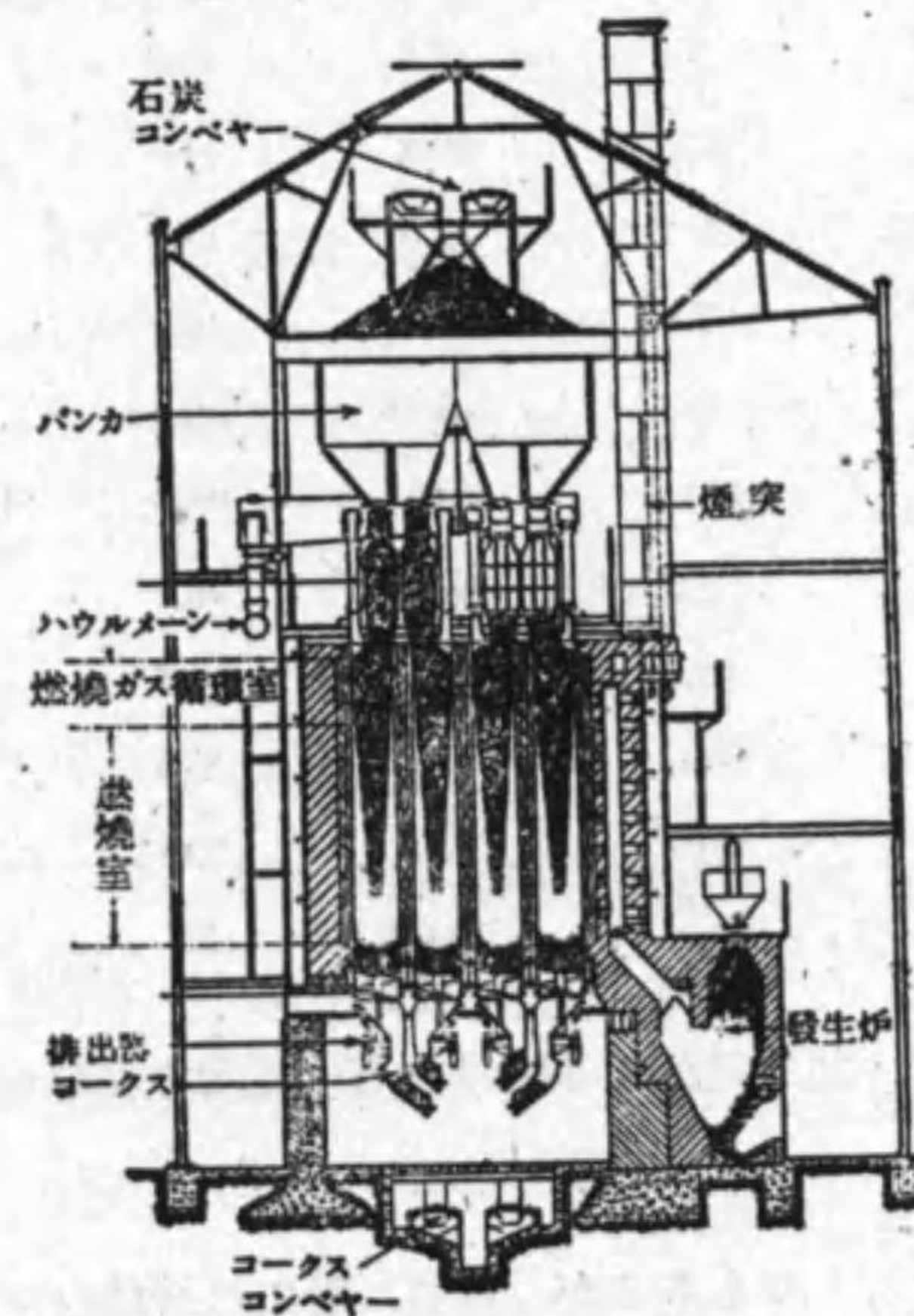


圖 21 の 1

グローバー・ウェスト・ガス爐

CO と H₂ とになし、水性ガスを作り、之を石炭ガスに混じて熱の利用を計る方法も行はれてゐる。之を湯式作業と稱する。但し之によりガスの量は増加するが、他方 CH₄ が減少する故、發熱量は減少する。

作業成績
(大島義清著、燃料及燃焼概説)

	(1)	(2)	(3)	
石炭に対する水蒸氣送込量 %	0	12.5	20.5	
石炭 1t 當りガス生成量 m ³	370.7	567.7	639.0	
生成ガスの組成 %	CO ₂	0.8	3.5	4.5
	C _m H _n	2.2	1.7	1.8
	2O ₂	0.6	0.6	0.3
	CO	7.4	15.5	17.8
	H ₂	52.0	50.8	51.6
	2CH ₄	29.1	21.0	18.0
	N ₂	7.9	6.7	5.8
比 重	0.37	0.43	0.44	
發 熱 量 Cal	4842	4245	4094	
石炭に対するコークス生成量 %	72.3	66.5	66.2	
石炭 1t 當りタール生産量 l	42.3	50.9	56.4	
コークス排出時温度 °C	460	410	310	
ガス排出時温度 °C	210	270	330	
水蒸氣分解率 %	—	78.8	63.7	

本表は極めて有益な數字であつて、之を熟讀する時は、石炭乾溜の要諦を明らかにする事が出来る。

尙以上の外に室式レトルトと稱するものもあるが、實質に於ては後述のコークス爐と同一である。

(3) 精製 レトルトを出るガスは温度約 400°C でタール、水蒸氣、ア

ンモニア、硫化水素、シアン等の不純分を含有する。之等の不純分はガスを燃焼使用する際に、種々の有害作用を呈するので、除去しなくてはならない。尤もガスを常温に冷却すると、タール分は大部分凝縮するので、タール分を除いた残りの組成を示すと、次の如くである。精製に於ては、この粗ガス中から不純分を除き表中の精製ガスとなすのである。

石炭ガス成分

		脱タール粗ガス	精製ガス
		% (容)	% (容)
水	素 H ₂	50.00	51.00
メ	タ ン CH ₄	31.00	32.00
一	酸化炭素 CO	8.00	8.00
エ	チ レ ン C ₂ H ₄	2.75	3.00
ベ	ンゾール C ₆ H ₆	0.75	1.00
二	酸化炭素 CO ₂	2.50	2.00
硫	化 水 素 H ₂ S	0.75	0
窒	素 N ₂	3.00	3.00
ア	ンモニヤ NH ₃	1.10	0
シ	ア ン HCN	0.15	0
硫	黄化合物	痕跡	0
ナ	フタリン其他	〆	0

ガスの精製は、大體、冷却、洗滌及び薬品處理によつて行はれるが、その最も簡単な工程順序は圖 20 の 2 の如く、レトルトを出るガスは、鐵管によつて水封集氣管(ハイドロリツクメーン)又は無水集氣管(ドライメーン)に集められ、次で冷縮器に入る。これに氣冷式と水冷式とある。前者は二重壁の鐵製直立圓筒から成り、ガスは壁間を降下し、後者は多數の直立水管を有する直立圓筒から成り、ガスは水管の間隙を降下する。多くはガスを先づ氣冷し、次で水冷する。ガスの温度は外氣温度にまで下り、タールの大部分は凝縮分

離せられる。次でガスは、尙含有するタール分を除く爲めに、タール排除機に送られる。

タール排除機にはペルーツ Pelouze 式が一般に用ひられる。圖 20 の 3 に示す如く、ガスは矢の方向に進み鐘形器 S の壁を通過する。この壁は内外二重

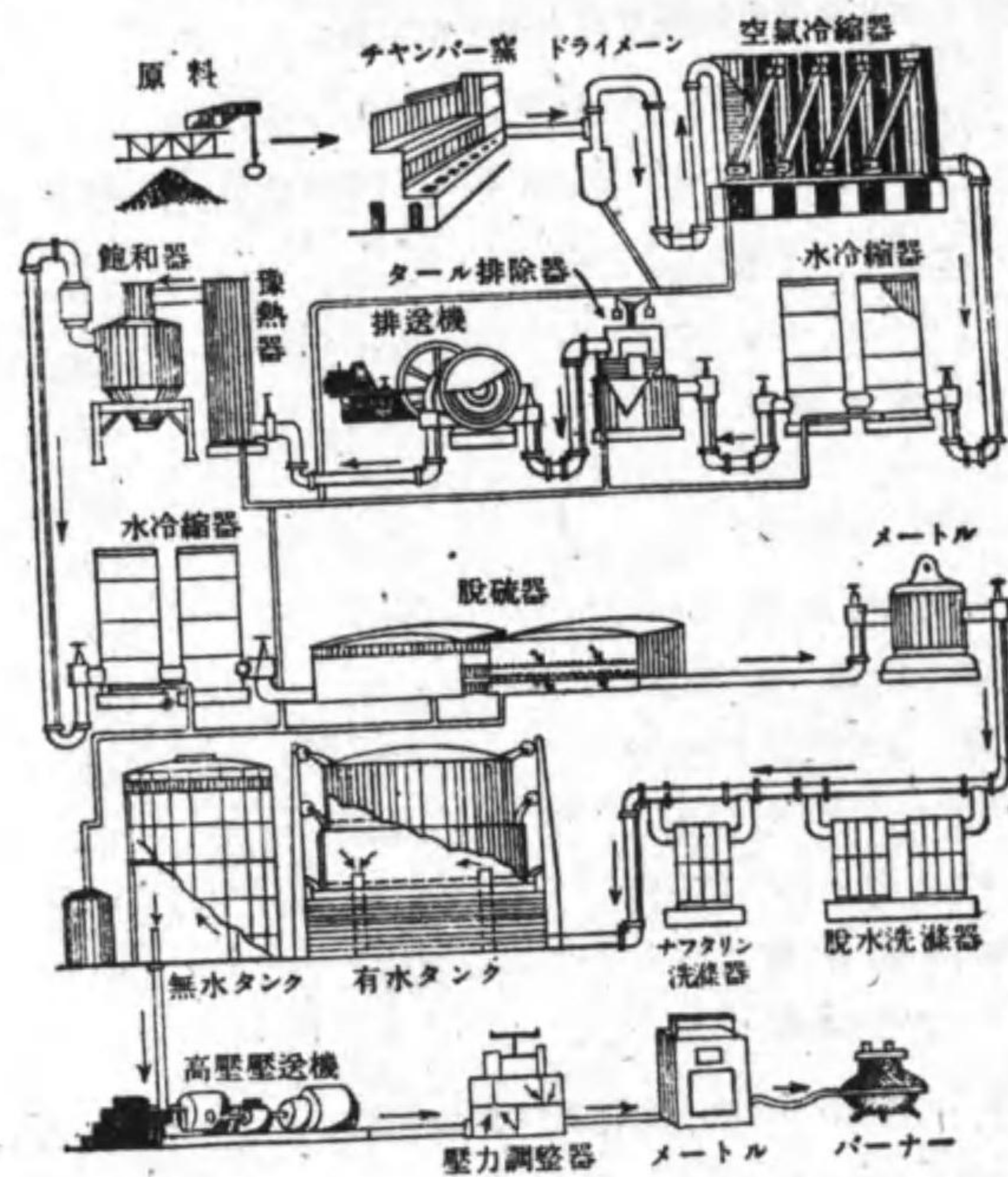


圖 21 の 2 ガス精製系統圖

となつて内壁 b_2 にはやゝ大きい孔が穿たれ、外壁 b_1 には細孔がある。之等の孔を通過する際に、ガス中に存在する霧状のタール分は機械的に除去される。タールに關しては別章に於て述べる。

次でガスは、排送機を通過し、流速を與へられ、次のアンモニア除去装置

へ送られる。

アンモニア除去には、ガスを、豫熱器を通した後、飽和器に送り、硫酸アンモニウムとして除去する方法もある。併し従來は水洗を使用してゐる。即ち圖 20 の 4 に示すものはその一例で、水平圓筒槽から成り、内部は D 板で數室に區分され、槽の下半部には水を流入せしめ、更に槽の中心には回轉軸 F を設備し、これに木製の羽根 B を取り付け、靜かに回轉せしめる。ガスは A から入り矢の方向に C、B を通り槽内を進み、その間に羽根により水と混合され、アンモニア分は溶解除去される。

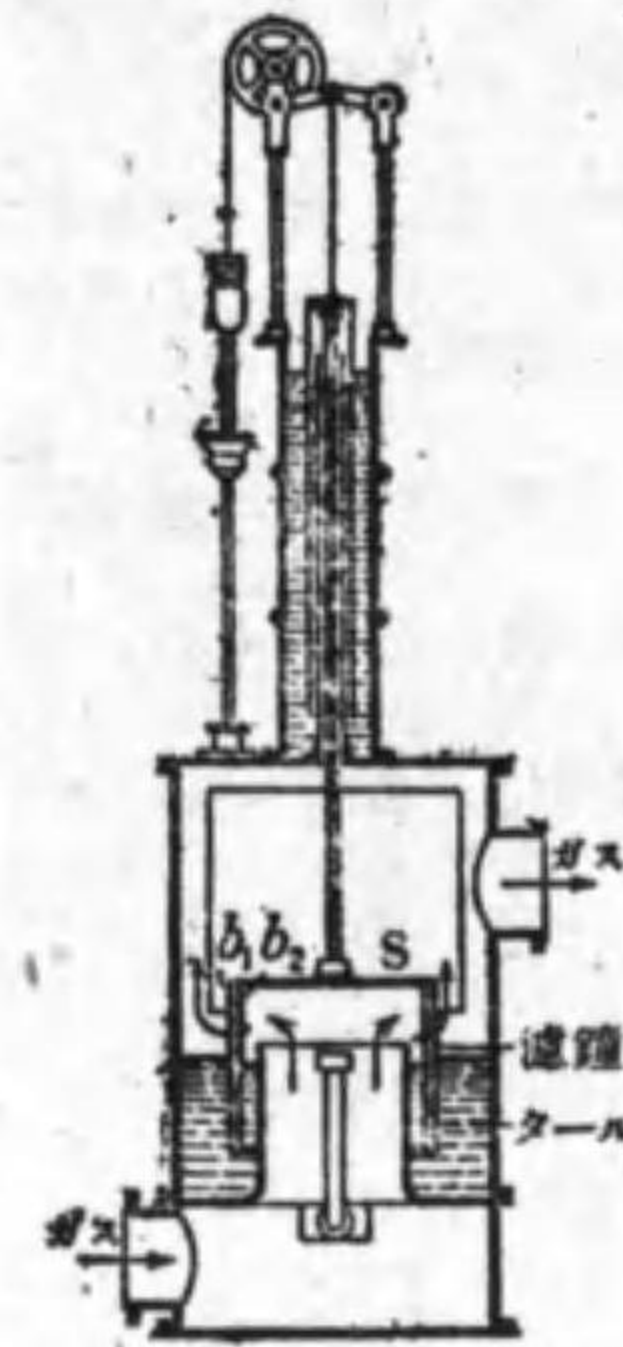


圖 21 の 3 タール排除機

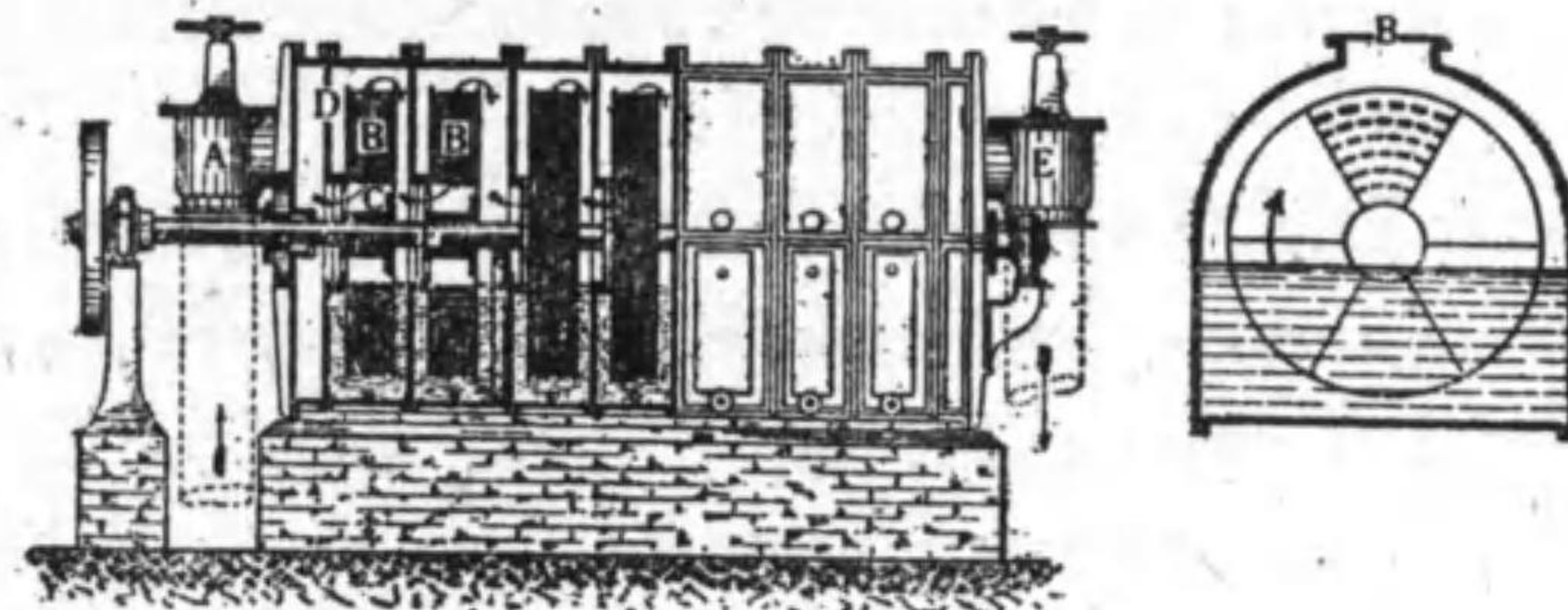
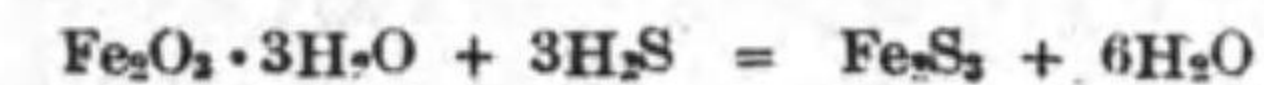


圖 21 の 4 アンモニア洗滌器

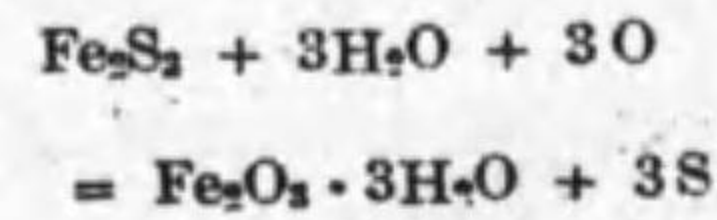
次でガスは脱硫器に入る。之に乾濕兩式がある。乾式にては圖 20 の 5 の如く、角形鐵槽内に數段の有孔柵板を水平に置き、その上に酸化鐵と鋸屑との混合物を水で濕潤して撒布し、その中をガスを通過せしめる。然る時は



で硫黄分は除かれる。酸化鐵の効力が衰へたら、之を空氣に曝らし、



図 21 の 5 硫化水素洗滌器



で再生せしめる。尚ガス中に約 2% の空気を混すと、兩反應は同時に起る。遊離硫黄が 40~50% となれば、酸化鐵は廢棄し、硫酸の原料に

利用する。

濕式ではガスを 3~5% Na_2CO_3 溶液に通し



で H_2S を NaHS とし、之を抜き取り、空気を通し、



により、再生せしめる。作業は簡單であるが脱硫効果は乾式に劣る。

尚トリエタノールアミン ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$)₃N 又は $\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ がソーダの代りに用ひられる。この液體中にガスを通すと、凡ての不純分は吸收される。次で蒸氣を通すと、不純分は放出され、トリエタノールアミンは再生する故繰り返へして使用する、更にソヂウム・フェノレートも用ひられる。

以上でガス精製は大體終るが、尙必要に應じ、ガスをアンスラセン油で洗滌してナフタリンを除き、或は硫酸鐵とアンモニアとの混合液で洗滌してシヤン化水素を除く。又ガス中のベンゾールを特に採取する必要がある場合には、クレゾール油又は石油ガス油を用ひて溶解捕集する。冷却液化法、活性炭又はシリカゲルによる吸着法もあるが効果は劣る。ベンゾールの收量は石炭 1 t から約 10 l である。併しベンゾールを除くとガスの容積及び發熱量はそれだけ減する。

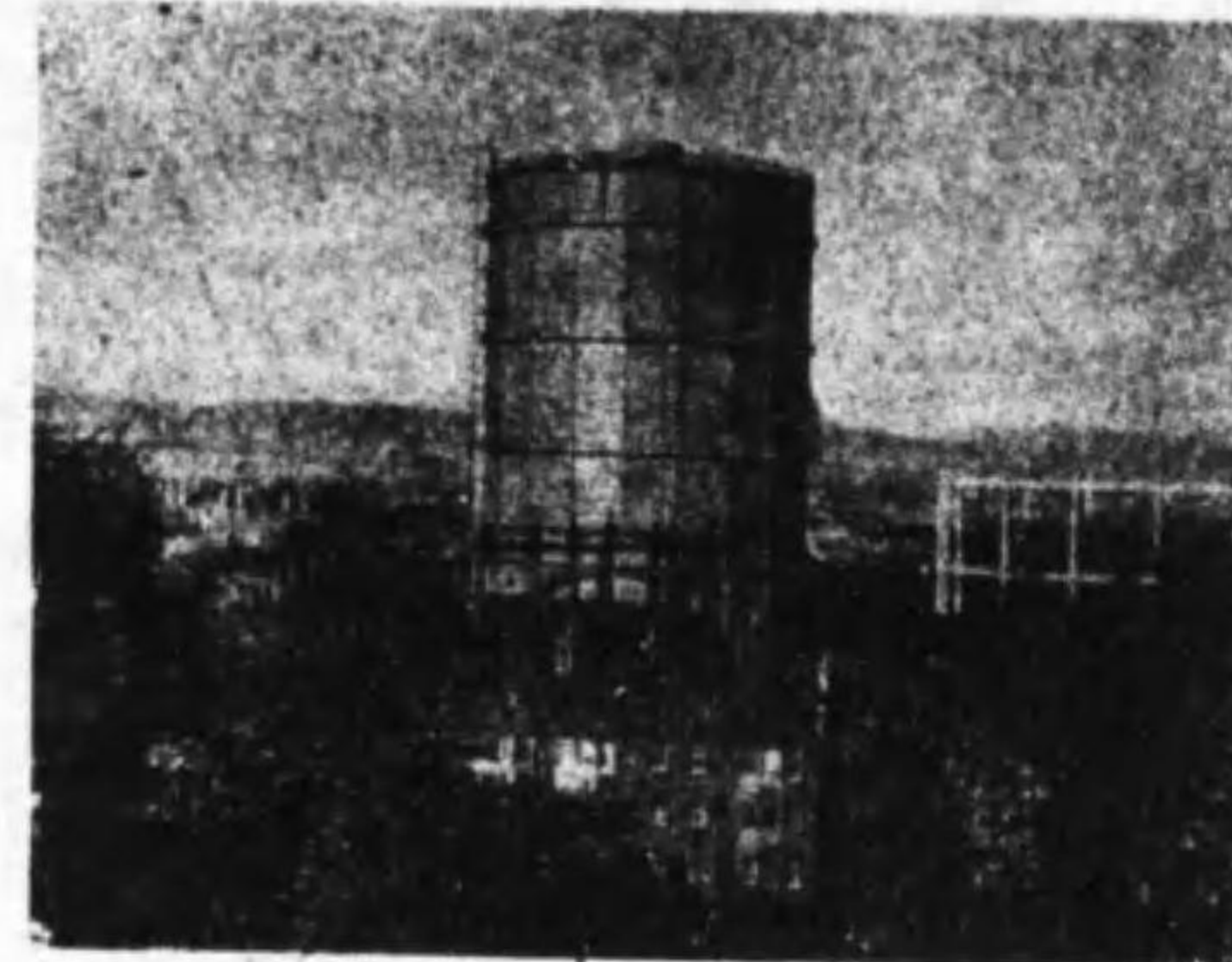


図 21 の 6 無水ガスタンク (200 萬立方呎)

以上の如く精製したガスは、更に鹽化石灰溶液で洗ひ、脱水して貯藏する。

(4) **ガス貯藏** ガスは従來水上に浮かした大鐵槽中に貯へられたが、近年では、鐵槽中にピストン式の屋根を吊るし、その下に貯へる。之を無水タンクと稱する。屋根縁と鐵槽内面

との間隙は、コールタールをつめて氣密にしてある。建設費安く、嚴冬でも結氷する事なく、廣く用ひられてゐる。

(5) **ガス輸送** ガスは之を遠地に輸送するには、高壓機を用ひ、タンクから吸ひ出し、高壓管を通じて輸送する。而して適當の地點で、壓力調節器により減壓し、需要者へ供給する。

第 3 節 性質及び用途

石炭ガスの性質は、その組成によつて異なるが、前掲作業成績に示した組成に就て見ると、比重 0.35~0.45、發熱量 4,000~4,800 Cal/m³ である。併し東京市では熱量を平時 4,200 Cal/m³ と定めてある。ガスの價格は古くは容量で定めたが、それは不合理なので、近年では熱量で定めてある。10,000 Cal を 1 熱位とし、1 熱位をいくらと定める。例へば 20 錢とする。1 m³ は 0.42 熱位となる。ガスの用途は、詳説するまでもなく、大部分熱用であつて、殊に家庭用として最も廣く用ひられる。

第22章 コークス

第1節 總説

金属の製造、殊に酸化鐵から鐵を製造する製鐵では、還元剤として炭素を使用する。然るにこの炭素としては、昔は木炭を使用してみたが、製鐵事業が発達するに伴つて、その需要は増大し、価格は騰貴し、遂には歐洲の森林は木炭製造の爲めに伐り盡されて了ひはせぬかと心配されるまでになつた。そこで木炭の代用品を探求する必要に迫られたが、1785年、英國でコークスを使用する事に成功し、それ以來、世界一般にコークスが用ひられるに至つた。

コークスは鐵 1t に對し 1t を要するので、製鐵業の發展と共に、その需要は莫大な量に達するに至つたが、なほ製鐵の外に、他の冶金にも用ひられ、又發生爐ガス、水性ガスの製造等にも用ひられ、更に無煙無焰の燃料として、家庭用を初め一般にも用ひられるので、その需要は益々増大するに至つた。

コークスの製造は、石炭ガスの製造と、その主旨に於ては、全く同一なので、石炭ガス製造で得られるコークスを使用すれば、別個にコークス製造を行ふ必要もないやうに考へられるが、併し冶金用のコークスは、灰分が少なく、耐碎性が高く、適當な緻密度、氣孔率を持つてゐなくてはならないので、之等の性質が考慮されてないガス製造副産のコークスでは、冶金用に適當しないのである。従て現在ではガス製造副産コークスはガス・コークスと稱し、冶金以外の雜用に充てられ、冶金用コークスは製司コークスと稱し、

コークス爐を用ひ、特別の注意の下で製造されてゐるのである。

併しガス製造はガスを目的とし、コークス製造はコークスを目的とするとは云へ、その製造の主旨、大要は全く同一なのであるから、ガスとコークスとを同時に主産物とする方法が、當然考へらるべきである。最近、ガス製造所で、冶金用コークスを製造する事が研究實施され、又コークス製造所で、燃料ガスの配給を考慮し、両者が接近し、一つのものにならうとする傾向にあるが、當然の事と考へられる。

尙コークス製造でも、コールタール、アンモニアの出来る事は言ふまでもないが、之等副産物の回収も當然行はれてゐる。

コークスの生産高は、世界 1 億トンと見て大差がない。

第2節 製造

コークス製造は主旨に於てはガス製造と同一であるが、コークスに冶金用として必要な性質を與へる關係上、石炭の選擇、洗滌等に注意し、乾溜爐形其他を異にする。

(1) 石炭 石炭としては粘結性の良好な事が最も必要であるが、尙灰分、殊に硫黄分の少ない事が必要である。本邦炭のみでは適當なものがないので従來、高島、三池、夕張、砂川等の石炭に、滿洲本溪湖炭、支那開平炭等を配合して用ふる。

石炭は粉碎し、水飭法、浮遊選礦法により、無機性夾雜物、殊に硫化鐵等を除き、且つ水分を 5% 内外として用ふる。

(2) コークス爐 コークス爐は石炭を裝入して乾溜を行ふ乾溜室と、之を熱する爲めに、乾溜室の兩側に設けられた加熱室とから成り、その構造の差により、コッパース Koppers, コッペー Coppee, ソルベール Solvay, オッ

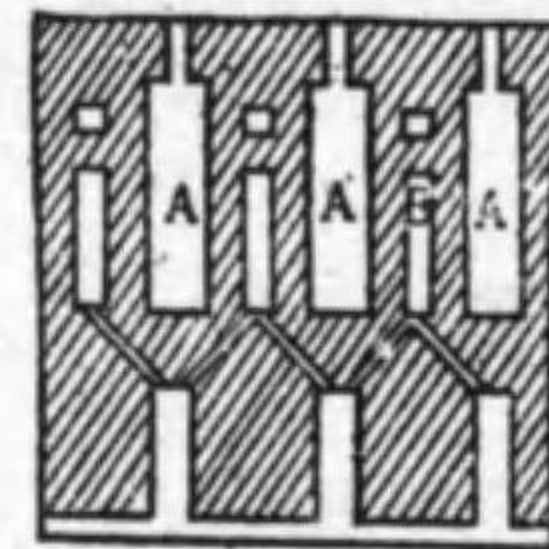
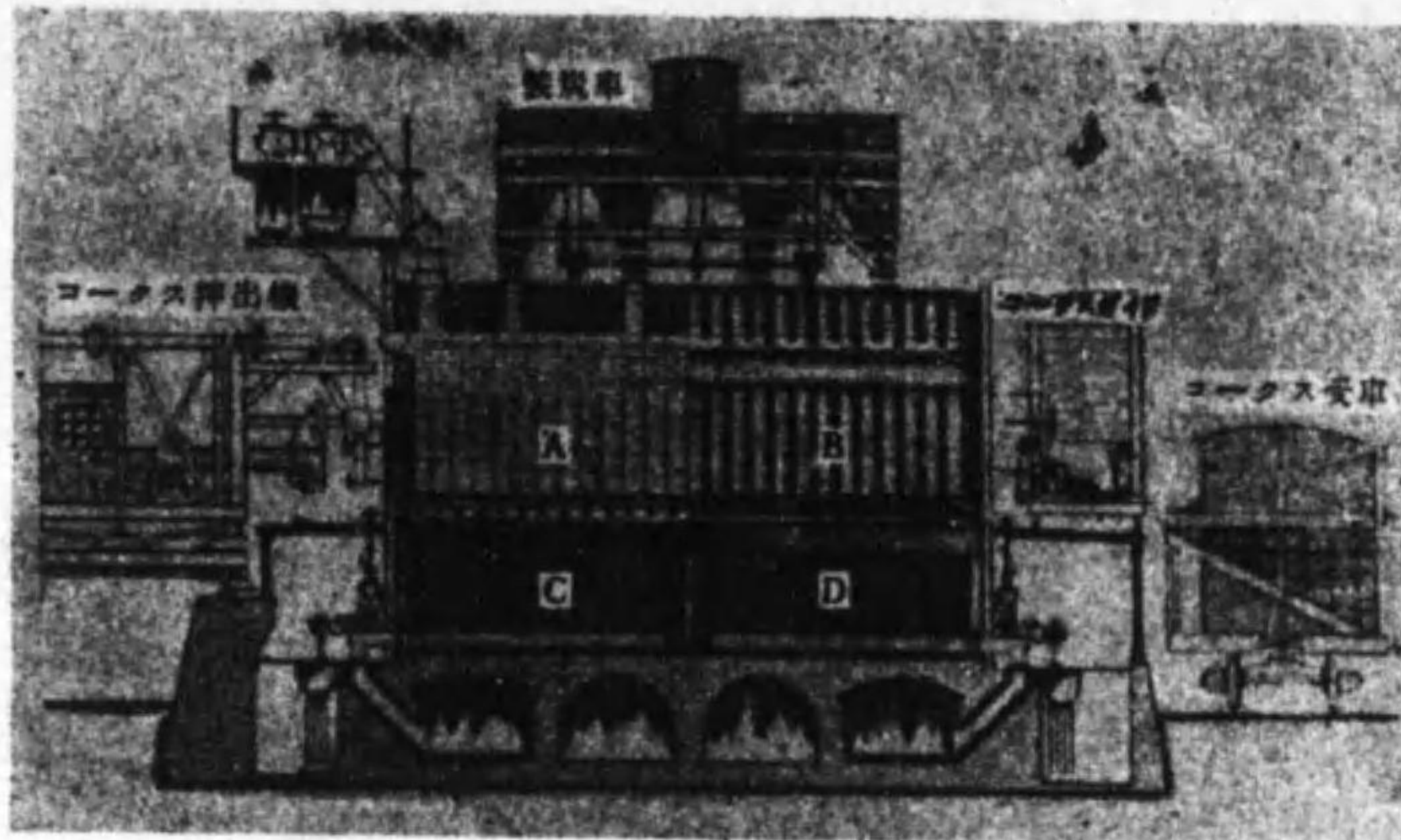


図 22 の 1 コークス 爐



同 22 の 1 コークス 爐

トー Otto, 黒田の諸式があるが, コッパース式が最も多く用ひられる。

圖 21 の 1 はコッパース式の見取圖であるが, 乾溜室 A は, 長さ 10 m, 高さ 3 m, 幅 500 mm で, 兩口に戸を有する。これに室上部の孔から石炭約 10 t を入れ, 約 30 時間乾溜し, 次で兩口の戸を開き, 押出機にてコークスを爐外に押出し消火する。

加熱室 B は乾溜室の長壁に沿つて設け, 中央で, 前後に三分し, 各室の下部には蓄熱室を設ける。蓄熱室内には耐火煉瓦を格子形に積む。燃焼ガスは D に入つて, 燃焼し, 火焰は加熱室 B を通過して C に下り, 室外へ出

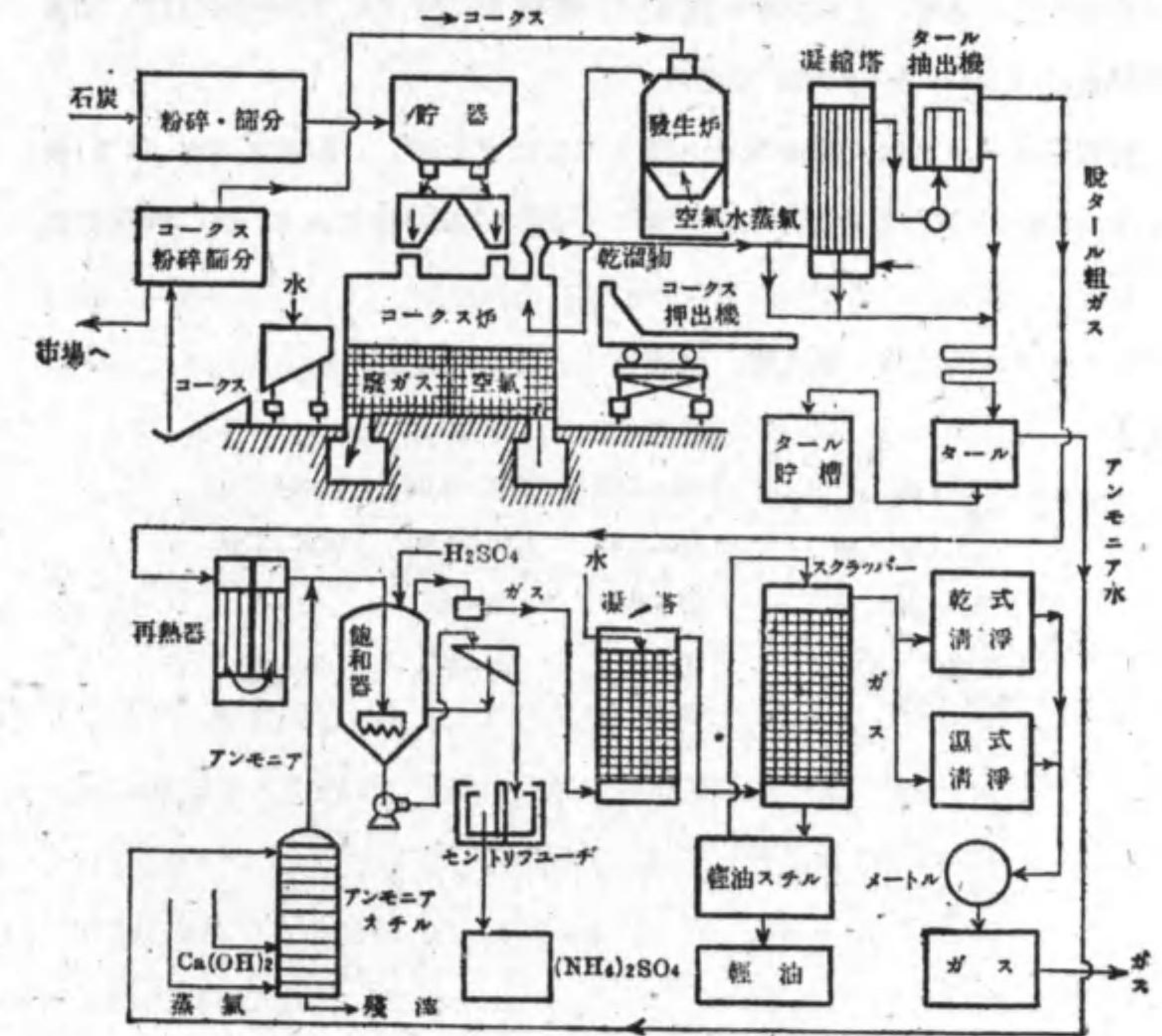


図 22 の 3 コークス 製造系統圖

る。その際熱を C に與へ、之を 800 °C 内外に熱する。約 80 分の後、今度は燃焼ガスを C に送り、D から去らしめる。

(2) 石炭ガス 爐から出る石炭ガスは、石炭ガス製造と同様に精製するが、圖 21.3 には、それと少しく異り、硫安と輕油（ベンゾール）とを回收する方法を示した。

第 3 節 性質及用途

コークスの水分は風乾時に於て 0.5% 以下少ない程よく、灰分は 10~15 % を普通とするが、之も少ない程よい。揮発分は約 3%、固定炭素は約 85% 發熱量は 6,500~7,000 Cal である。

製鐵用コークスは、特に硫黄と磷との少なきを要し、前者は 1% 以下、後者は 0.5% 以下たるを要する。之等の不純分は鐵の中に入り、鐵の性質を損ずる。

尙コークスの比重、氣孔率、反應等は必要な性質がある。

	鑄物用	製鐵用	ガスコークス	
比重	眞	1.85~2.00	1.85~1.95	1.85~1.90
	見掛	1.15~1.45	1.10~1.30	0.95~1.25
氣孔率 %	25~40	35~45	40~50	
反應性 (40 分間に CO ₂ → CO の %)	10~20	25~35	30~40	

第 23 章 工業用燃料ガス

第 1 節 總 說

石炭ガスも工業上に使用されるが、こゝに云ふ工業用燃料ガスは、特に工業用を目的とするガスであつて、發生爐ガス、水性ガス、半水性ガス等を意味する。之等のガスは、主としてコークス及び石炭を原料として製造されるが、製造法比較的簡單で、小規模設計にも適するので、ガス燃料を使用する工場に附設するに便利である。例へば、硝子工場では、硝子熔融爐を熱するのにガスを使用するが、之に發生爐ガスを用ひ、その製造を自己の工場で行ふ。

第 2 節 製 造

(1) 發生爐ガス 發生爐ガス製造の主旨は、次の如くである。炭素を高熱し、これに空氣を通すと、



により、炭酸ガスが出来る。この反應は發熱反應で、著量の熱を發生する。然るに、炭酸ガスは、高温で炭素に會すると還元し、



により、一酸化炭素となる。この反應は吸熱で、外部から熱を吸収する。但しこの反應は可逆的で、温度の上昇と共に反應は CO 生成の側へ移行し、1200~1300°C で CO₂ は殆ど全部還元される。併し實際に用ひられる温度は 1000°C 内外で、多少の CO₂ が残る。

尙上記の二反應は、結局



で示す事が出来る。即ち一定条件の下で、炭素と空気酸素とから一酸化炭素が生ずる。そしてこのガスは燃焼し得る故に、燃料として使用し得られる。之を發生爐ガス Producer gas と稱する。

發生爐ガス装置は、圖 22 の 1 の如く耐火材料で内張した鐵製の圓筒から

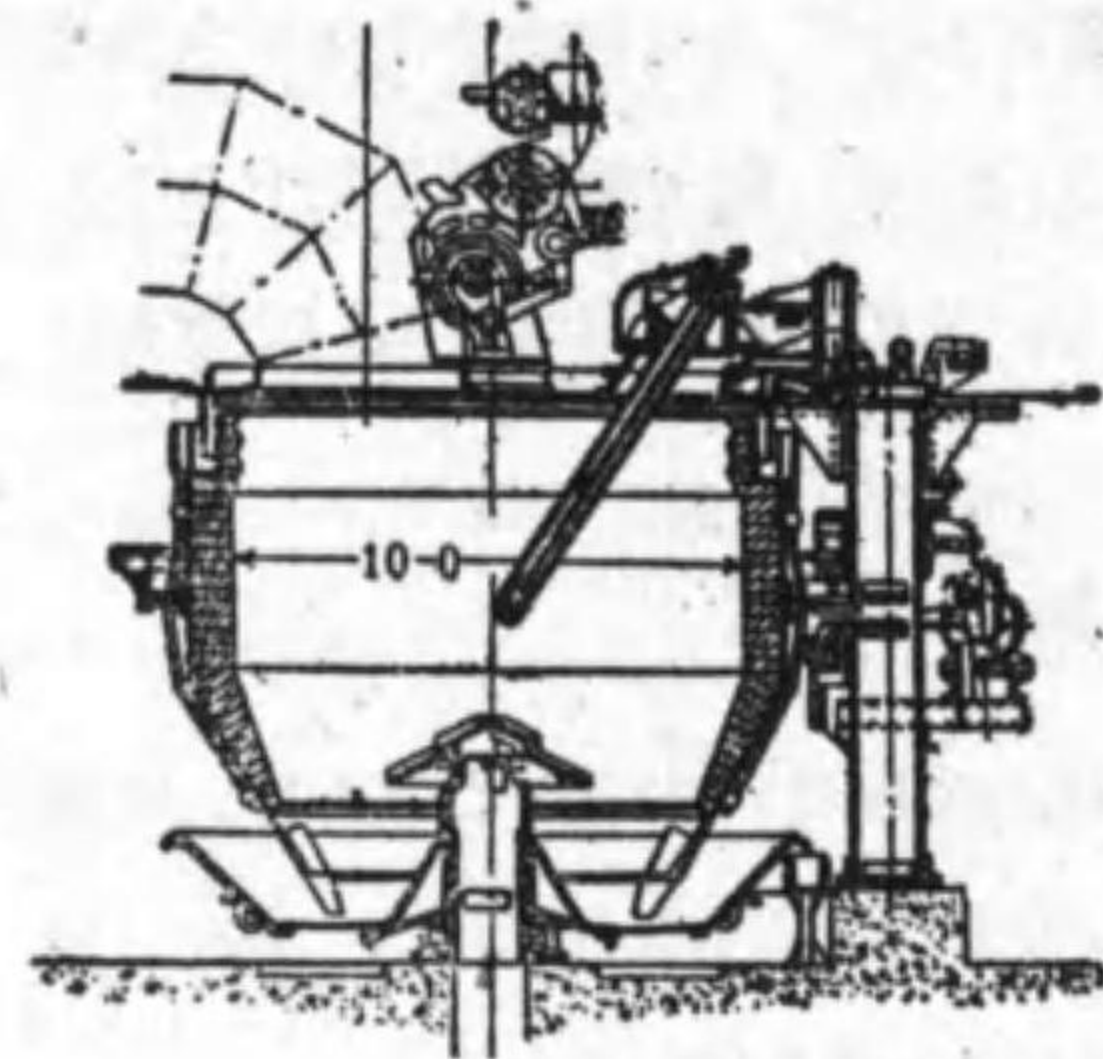


圖 22 の 1 ウェルマン式發生爐

成り連続的に上部からコークスを
入れ、下部から空気を送入し、上
部からガスを抜き、下部から灰分
を排出する。コークスの代りに石
炭も用ひ得る。又送入空気に少量
の水蒸気を混入して水性ガスを混
生せしめる事も出来る。この場合
の成分(%)一例は CO 26.3,
H₂ 14.4, CO₂ 5.2, C₂H₄ 1.01,
CH₄ 1.81, N₂ 51.1 で半分は不燃

性ガスである。發熱量は低く、約 1300 Cal/m³ である。

(2) 水性ガス 次に高温の炭素に水蒸気を作用させると、



により、水は分解し、一酸化炭素と水素とを生ずる。共に燃焼ガス故に燃料として用ひ得られる。之を水性ガス Water gas と稱する。但し上記反応は 1000°C 附近で起り、低温となると



となり、500°C ではこの反応のみとなる。發生爐ガスの生成は發熱反應なの

で連続して作業すると、爐の温度は過度に上昇する。之に反して水性ガス反應は吸熱なので、連続作業すると温度は下り、反應は停止するに至る。然るに兩反應を交互に行ひ、高熱炭素に空気と水とを交互に通すと、發熱と吸熱とは交互に行はれ、爐の温度は調節し得られる。斯る作業の下で得る發生爐ガスと水性ガスとを 1 個のガス溜に集めれば、兩ガスの混合物が得られる。又高温炭素に空気と水との適當混合物を送れば、混合ガスを連続的に得られる。この混合ガスを半水性ガス Semi-water gas と稱する。

以上のガス化に用ふる炭素として、コークスを用ふれば、反應は簡單であるが、石炭を用ふると、その乾溜が起り、ガスは炭化水素を含有するばかりでなく、不純分をも含有し、反應は複雑となる。併しこの際、石炭は完全にガス化され、コークスが出來ないで、あとには灰分のみが残る故に、之を石炭の完全ガス化と稱し、出來るガスを混合ガス Mixed gas と稱する。

水性ガスの實際製造法を見ると、空気を送入して爐内温度を上昇せしむる送風法に CO₂-法と CO-法とある。前者は炭素の燃焼により CO₂ を發生せしむるものであつて、加熱を目的とする場合には有利である。後者は CO を發生せしむるものであつて、燃焼生成ガスを利用し得る點で有利である。兩法には一得一失があり、従て兩法共に現在行はれてゐる。而して兩法に夫々多種の装置があるが、茲では、各法の代表的のものを説明する。

CO₂-法の代表的のものは古くから行はれてゐる デルウィック・フライシエル Dellwick-Fleischer 式である。

本装置は發生爐ガスを作らないで CO₂ を作り、之れによつて爐内温度を極力高め、水性ガスの生産を大ならしめるものである。爐内のコークス層を低く、1.2 m 内外とし、これに空気を激しく送入し、空気酸素をコークス上層にまで達せしめ、全層を高熱に保ち、C + 1/2 O₂ = CO + 29.2 Cal の反應を起

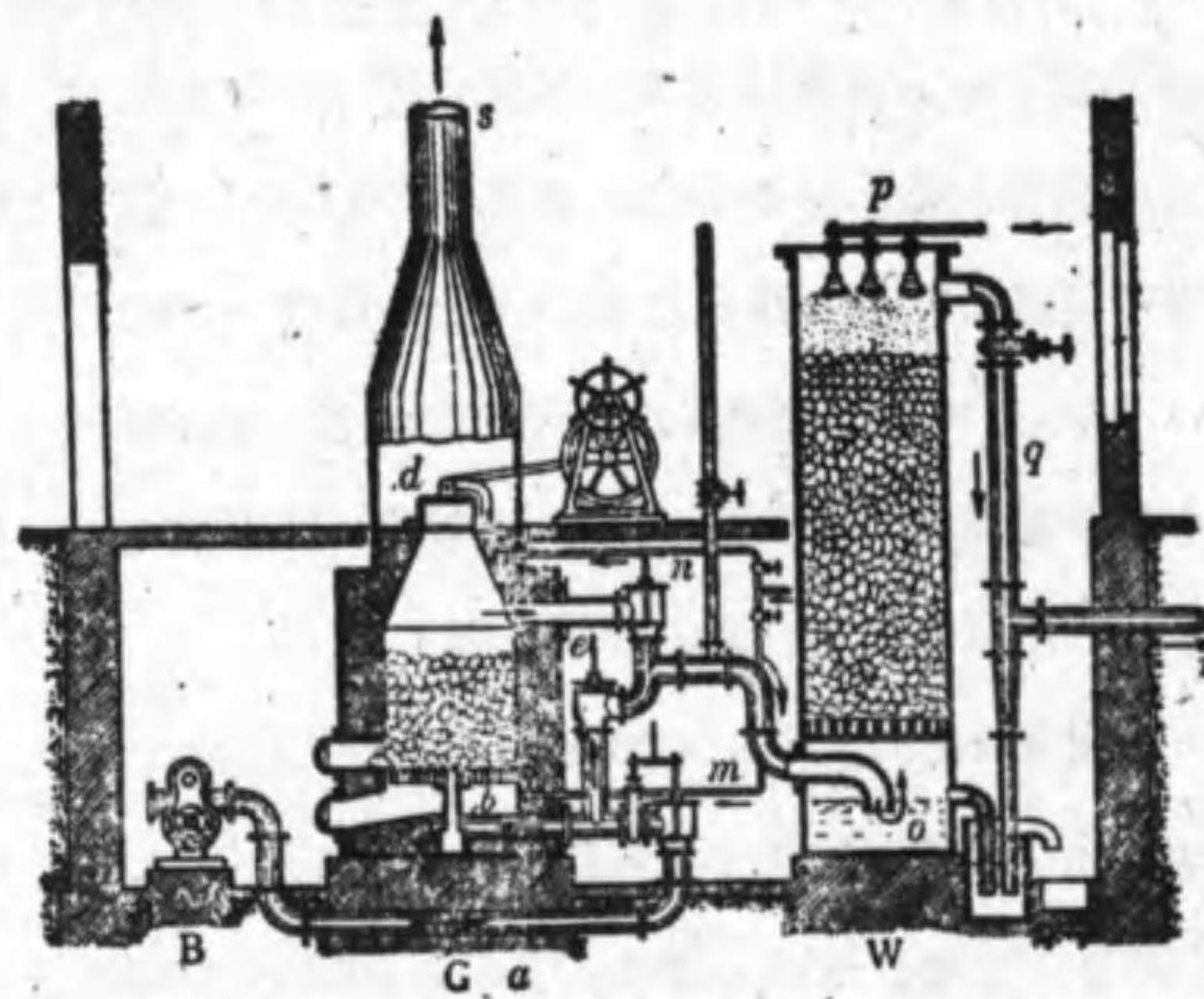


図 23 の 2 デルウィック・フライシエル爐

示すと、G は爐であつて、その火格子の上にコークス C を積み、その下方から、鼓風機 B により、管 a 及び b を経て、空気を送入する。そして六體 CO_2 17 容%、 CO 8 容%、 N 75 容% から成る燃焼ガスを d から s を経て排出せしめる。1~2 分にしてコークスは白熱する故に、送風を止め、d を閉じ、水蒸氣を管 m 又は n から爐内に送入する。水蒸氣は過熱するとよい。生成した水性ガスは、爐の上部又は下部の排出管から、辨を経て水洗塔 W へ送られるが、その管口 o を出て封水に入り、更に塔内へ上り、コークス填充物中を通過する間に、流下する水で洗滌冷却され、q, r からガス溜へ送られる。p は撒水管である。水蒸氣送入は約 6~8 分間行ひ得る。尙最近の装置では、送風の排ガスは、之を蒸氣罐に送り、水蒸氣の發生に利用する。純水性ガスの成分 % 一例は、 CO 42.3、 H_2 47.9、 CO_2 3.7、 N_2 3.4、 O_2 0.5、 CH_4 0.6 で、發熱量約 2500 Cal である。

次に CO -法の代表としてハンフリース・グラスゴウ *Humphreys & Glas-*

させずに、 $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 97.2 \text{ Cal.}$ の反應を主として起さしめる。爐内は最高温に達し、従て吸熱反應である水性ガスの生成は多量となる。その量はコークスの 1kg に対し 1.8 m^3 になる。

備装置の運用法を

gow 式を擧げ得る。但し本式にては、 CO ガスで系内を熱し、それで油ガスを作つて増熱し、發熱量を水性ガスの 2,500~2,700 Cal から、4,500~5,000 Cal に増加せしめ、石炭ガスの代用として使用し得るガスを作る。

圖 22 の 3 に於て、G は爐であつて、これにコークスを入れ、g 及び v を

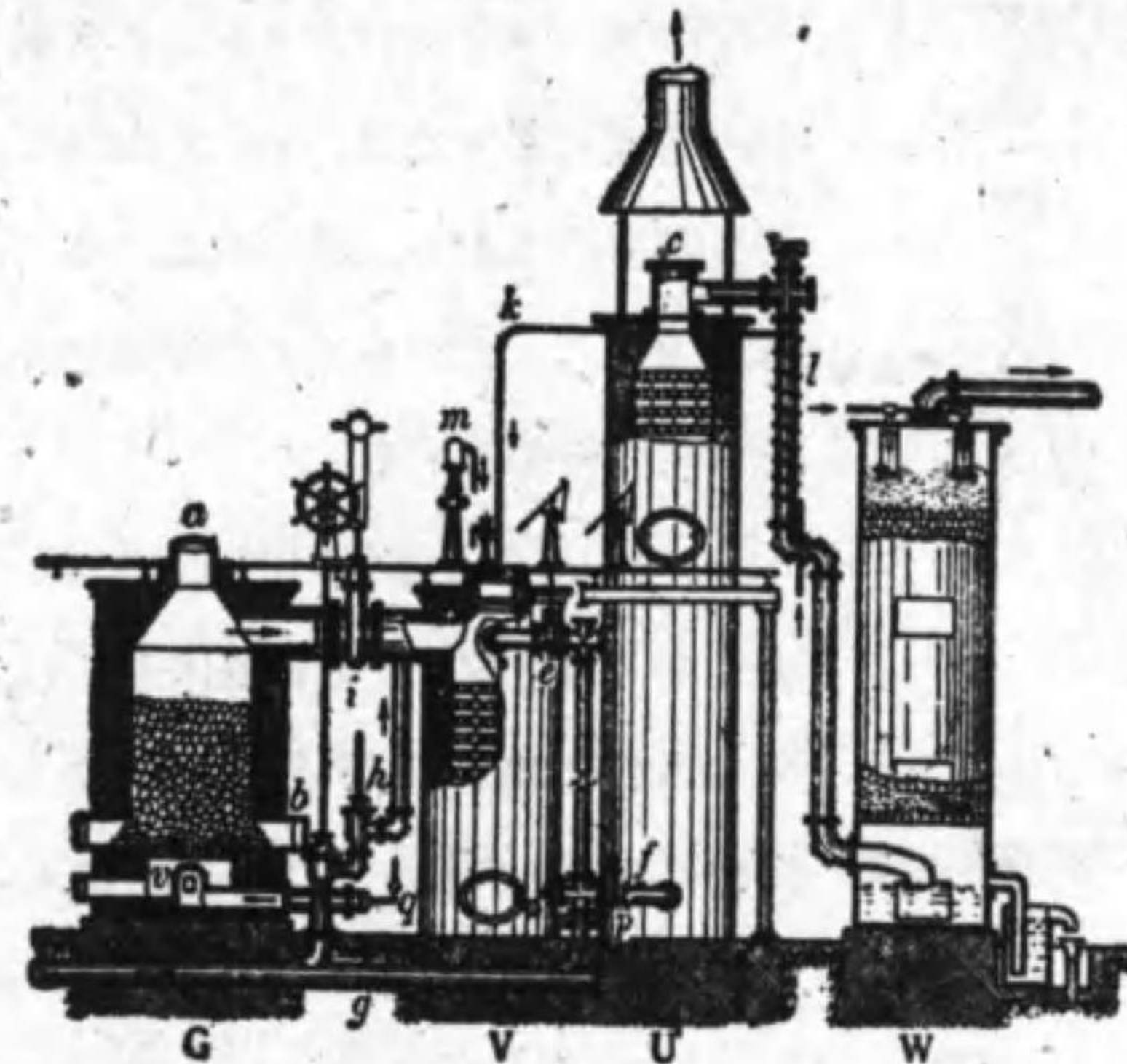


図 23 の 3 ハンフリース・グラスゴウ發生爐

を経て送風し、生成する發生爐ガスを、上部から辨を経て、ガス化塔 V へ送り、次で下部の p から過熱塔 U へ送入する。これと同時に、管 g から h, e 及び f を経て、空気を送入し、發生爐ガスを燃焼する。ガス化塔及び過熱塔内には、耐火煉瓦の格子積が充填してあつて、之が赤熱される。燃焼ガスは c から空気中へ逃れる。G, V 及び U が充分熱せられたならば、送風を止め、水蒸氣を q から G に送入し、同時に油を k から V に送入する。油は V 及 U 中で分解し、多少の炭素を放出するが、大部分油ガスになる。但しこの炭素は送風期に燃焼する。油ガスは G から来る水性ガスと混じり、U から管 l に入り、その外側に巻かれた管中を通る油を熱し、洗滌塔 W に入り、コークス間を通過する間に、撒水により洗滌、冷却され、ガス溜へ送られる。油としては分解し易く、發熱量大なるガスの多量を生成する石油及タール溜

を経て送風し、生成する發生爐ガスを、上部から辨を経て、ガス化塔 V へ送り、次で下部の p から過熱塔 U へ送入する。これと同時に、管 g から h, e 及び f を経て、空気を送入し、發生爐ガスを燃焼する。ガス化塔及び過熱塔内には、

分、即ち普通に云ふガス油を用ふる。増熱水性ガスの成分 % は一例で CO 31.60, H₂ 85.38, CH₄ 12.40, C₂H₄ 10.83, CO₂ 4.25, N₂ 5.33, O₂ 0.71 で發

熱量約 5000 Cal である。

(3) 半水性ガス 半水性ガス即ち發生爐ガスと水性ガスとの混合物を得る方法にありては、モンド Mond ガスが代表的である。但し本式では、石炭を使用し、アンモニアの回収を行ふを目的の一部とする。

圖 23 の 4 及 5 はモンド式の略圖であるが、發生爐は下部を圓錐形とし、その周壁を爐格子に利用する。爐 a の内に石炭を入れ、爐格子から含水空気を送入する。發生するガスは先づ熱

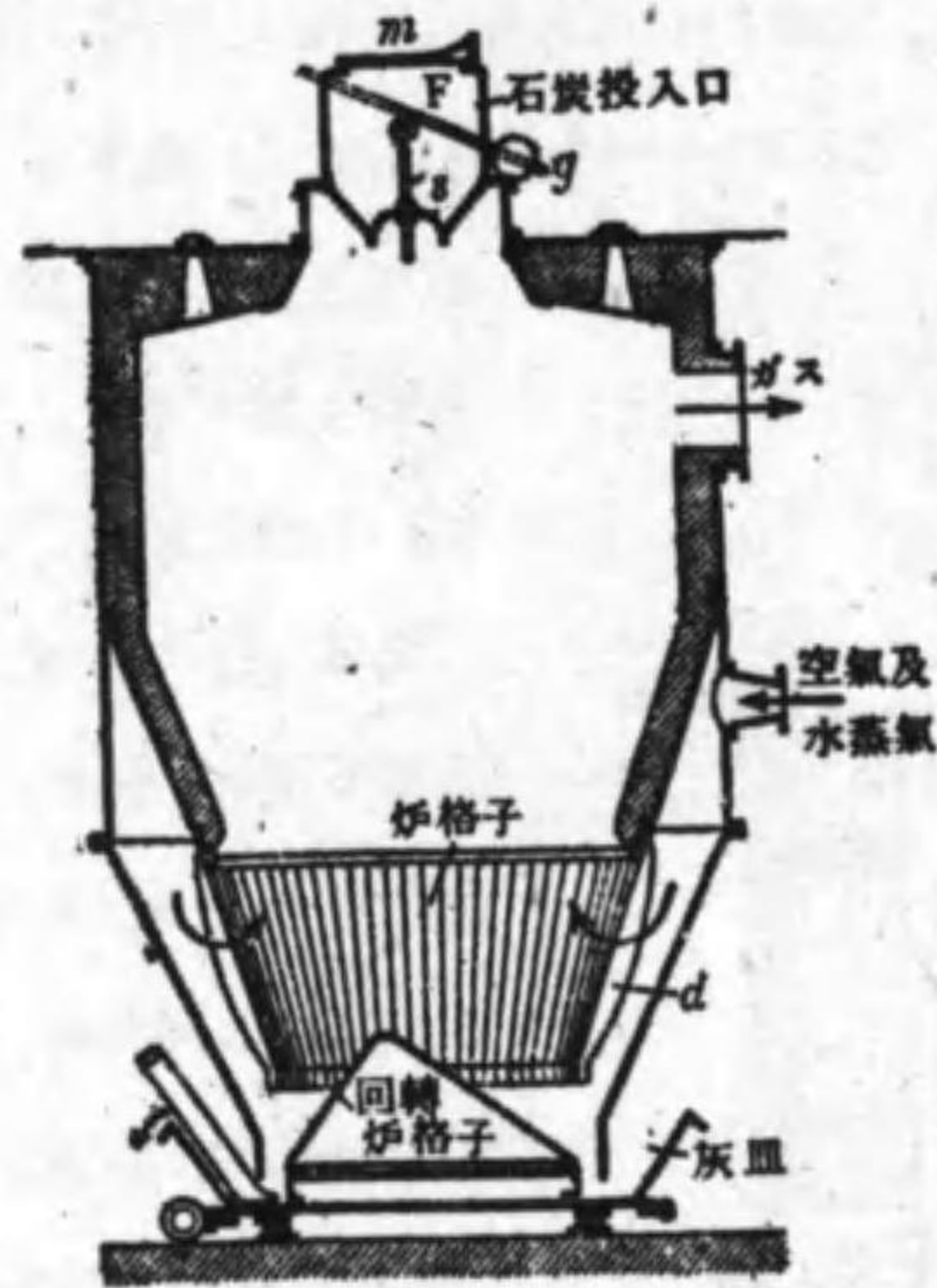


圖 23 の 4 モンドガス發生爐

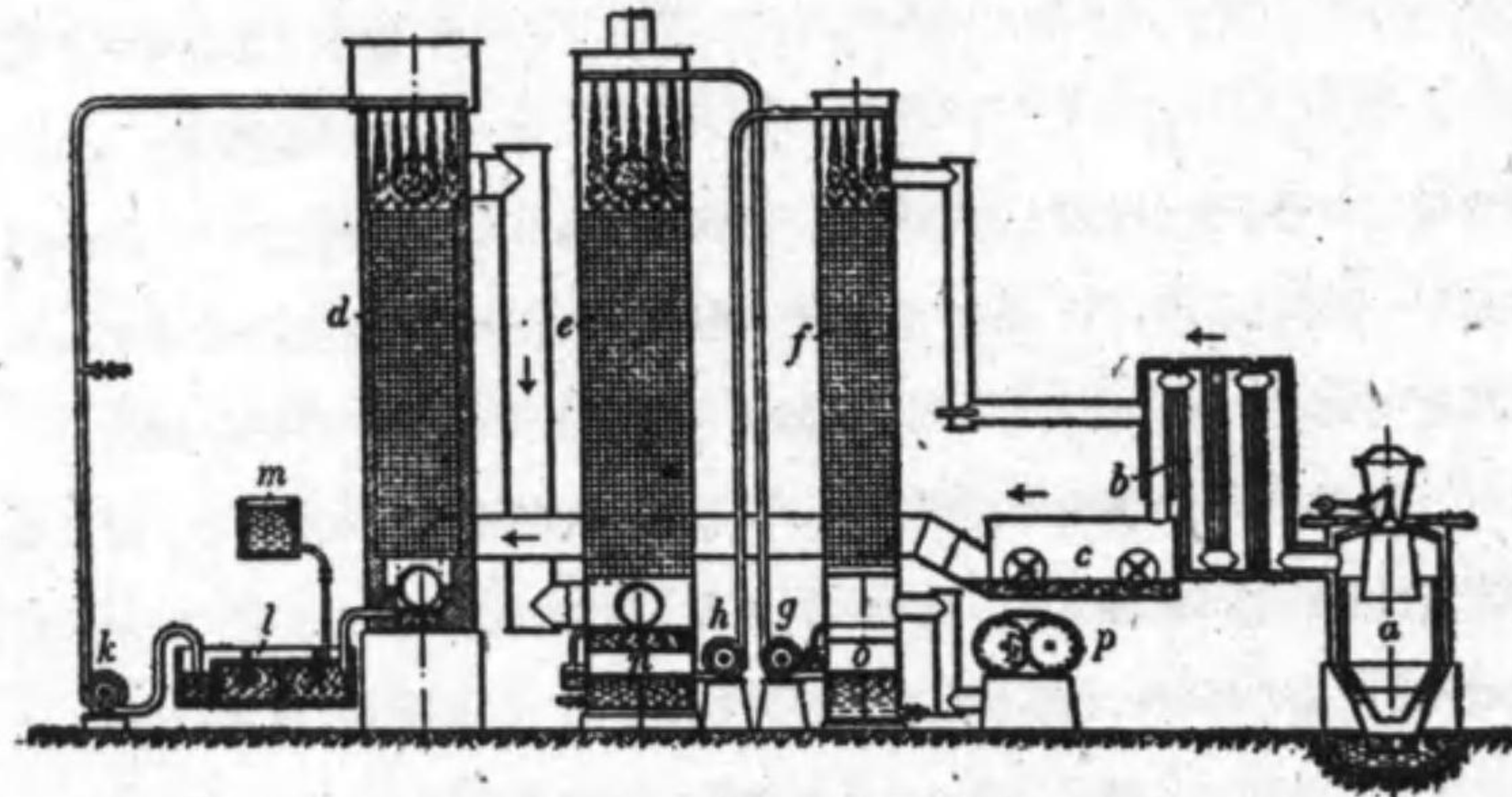


圖 23 の 5 モンドガス装置

交換器 b に入り、爐への送入空気を熱し、自身は稍冷却され、次でアンモニア捕集器 c に入り、硫酸中をくぐり、アンモニアを硫酸アンモニウムとして除かれ、更に進んで、洗滌塔 d, e に入り、格子積を上昇する間に滴下する水で洗滌され、混入して来る硫酸霧滴を除かれ、e から塔外へ去る。空気は送風機 p により、給湯塔 f に送られ、水蒸氣にて飽和せられ、b 及び爐 a の外壁にて熱せられ、爐中へ送入される。尚 h, g, k は水用ポンプである。

(4) 混成ガス 混成ガス製造には、石炭を原料とし、普通に水性ガス發生爐の上部に、石炭乾溜筒を附設し、水性ガスの顯熱で内燃的に乾溜を行ふと共に、加熱期のガスで、外燃的に乾溜塔を熱する。混成ガスは比較的多量の石炭ガスを以て増熱した水性ガスであつて、その發熱量は、大體 3,200 ~ 3,400 Cal である。現在混成ガスは、多くは大規模の石炭ガス工場で製造せられ、之を石炭ガスに混合し、ガス需要の調節に用ひられる。即ち石炭ガス装置は、一年中でガス需要の最も少ない夏期の需要に應ずる規模とし、寒冷の時節となつて、需要が増加する場合には、混成ガスを製造し、之を石炭ガスに混するのである。混成ガス装置は、建設費少なく、作業も簡易なので、ガス生産の變動に應ずるのに便利である。最も混成ガスの混合により、石炭ガスの發熱量は低下する。併しガスを照明に用ひた當時は石炭ガスは 5,000 ~ 5,500 Cal であつたが、現在では 4,200 ~ 4,500 Cal を標準とする故に、混成ガスを混合しても、一定限度までは差支ないのである。

混成ガス装置には種々ある。茲にはクライザ Kreiss 式發生爐の概要を示す。A は水性ガス發生爐であつて、之に石炭を入れて送風し、發生爐ガスを生成せしめ、此の加熱期のガスを、初め増熱塔 C に送り、一部を燃焼せしめ、次で過熱塔 D に送り、殘部を完全に燃焼せしめた後、蒸發器 E を經

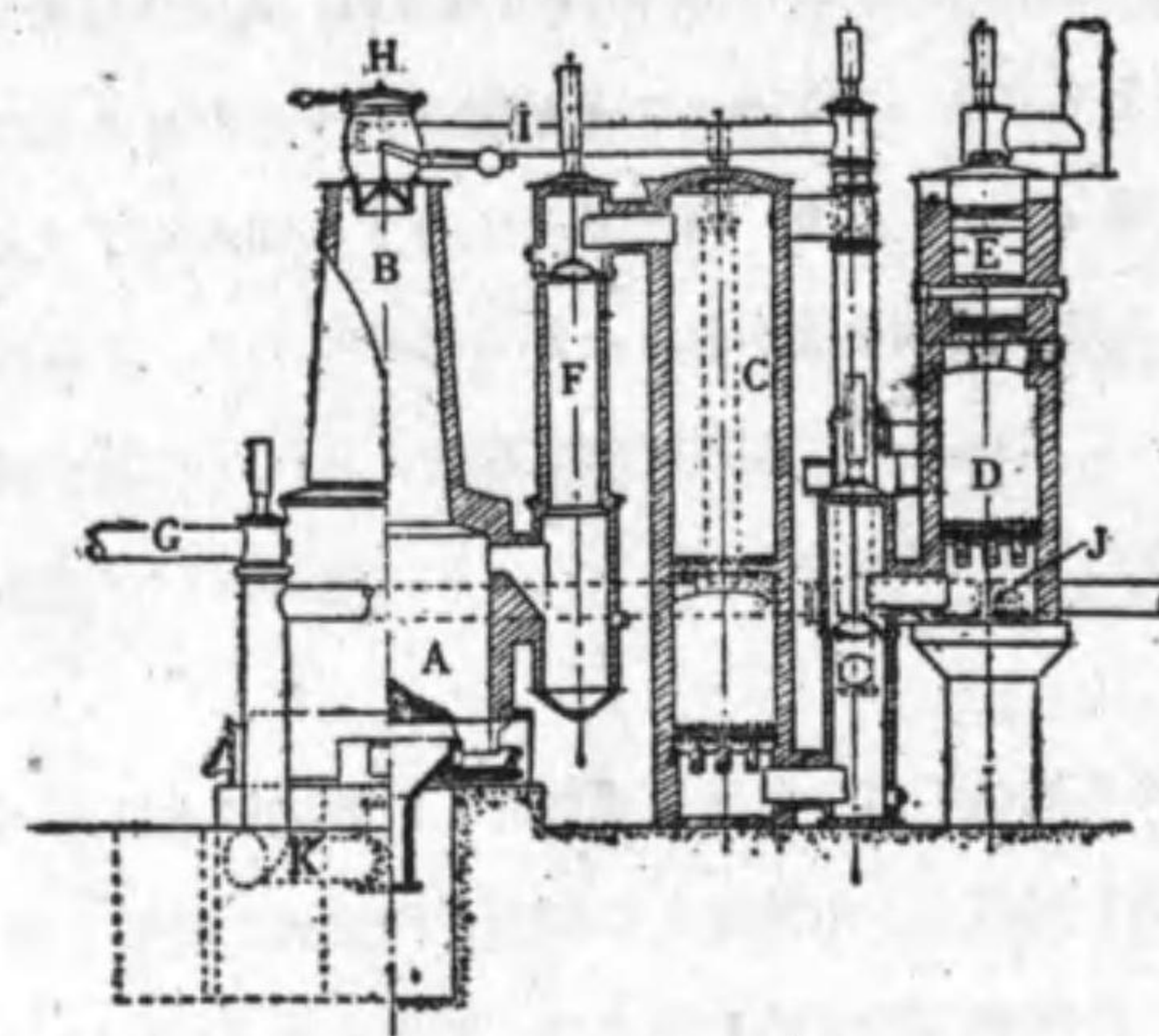


図 23の6 クライザ発生爐

て大氣中へ放出せしめる。
 次で爐内が高熱となるに及び、製造期に移る。蒸發器に水を注入して蒸氣とし、之を過熱塔を経て發生爐へ送入する。而して出来る水性ガスは、石炭乾溜塔 B 中を通過せしめ、石炭の乾溜を行はしめ、水性ガスと乾溜ガスとタール蒸氣との混合物を得、之を増熱塔内

に送り、タール蒸氣の分解を行はしめ、次で冷却以下の淨化装置へ送る。

装置の大きさは、一例に於て爐の内徑 2.8 m、高さ 4.0 m、乾溜筒の内徑上部 1.2 m、下部 2.0 m、高さ 4.5 m であつて、温度は増熱塔で約 750°C、蒸發器出口で約 350°C、過熱水蒸氣温度約 450°C である。石炭 1 t 當り約 1,200 m³ のガスを作り、その發熱量は約 3,500 Cal である。そして1日の能力は 30,000 m³ である。

クライザ法ガスは、水性ガス 73~80%、乾溜ガス 17~25%、タール分解ガス 3~6% で、タール分解により増熱せられる効果は次の如くである。

	ガ ス 組 成 %						發熱量 Cal
	CO ₂	C _m H _n	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
増熱塔前	8.2	0.7	29.1	50.5	7.1	4.4	3,220
後	7.8	2.2	27.6	47.6	10.7	4.2	3,710

第 3 節 特種ガス燃料

發生爐及び水性ガス以外に、尙種々のガス燃料がある。之等は一般的ではないが、併し特別の方面に利用されてゐる。

(1) **高爐ガス** 高爐ガスは製鐵熔鐵爐の副産物で、鐵礦を還元する爲めに用ひたコークスから、爐中で生成される發生爐ガスである。鉄鐵 1 kg に就て 4.5~5.0 m³ を生じ、その組成は CO₂ 5~16%、CO 20~30%、H₂ 0.2~6%、N₂ 55~60% で、發熱量は 850~1,100 Cal である。燃料としては貧弱であるが、製鐵所では之をコークス爐の燃料に利用してゐる。

(2) **アセチレン** 炭化石灰に水を加へて得るアセチレンは、比重 0.906 發熱量 18,882 Cal/m³ で、3 倍容の酸素で燃焼する。炭化石灰 1 kg から理論上ガス 350 l を生ずるが、實際には 300 l 内外である。アセチレンは優秀な燃料だが、不廉なので、一般には用ひられない。併し燃焼生成物少なく、従て高温を生ずるので、金屬の熔接等に使用される。その場合には壓縮してボンベに入れたアセチレンを用ふる。

尙アセチレンはアルコール、アセトン等に溶解するが、銅製容器に珪藻土又は木炭を充填し、アセトンを浸潤せしめ、之にアセチレンを溶解したものは取扱便利である。

(3) **液化ガス** 天然ガスから壓縮法によつて採收したガソリンは、プロパン、ブタン等のガスを溶解してゐる。之等のガスは常温で放出され易く、従て危険である。依てガソリンを一定壓力の下で加温し、之等のガスを蒸發せしめた上、冷却液化し、鋼鐵耐壓容器に收め、必要に應じ容器上端の細孔から氣化せしめ、ガスとして使用する。本邦では約 12m³ のガスを液化し、50 l として容器に入れる。13~15 氣壓の内壓を有する。ガスの發熱量

は 23,000 Cal である。獨逸ツェッペリン飛行船の燃料は此の種の液化ガスである。尙石油ガスを液化したものはブラウガスと稱し、同様に用ひられる。

(4) **メタンガス** メタンガスは沼澤の中で、有機物の腐敗によつて生成し、天然にも発見されるが、併し之を採集利用する事は困難である。然るに近年メタンガスを人工的に發生せしめ、之を點燈用、熱用に利用する事が試みられてゐる。土中にコンクリート造の溜を作り、これに藁、枯葉、厨芥其他有機性廢物を入れ、泥水を加へ、バクテリアによりメタン酸酵を行はしめ、そのメタンをガス溜に集め採集する。勿論一軒の家で使用し得る程度のガスを得られるに過ぎないが、田圃の比較的廣い屋敷等で試みてゐるものもあるやうである。

(5) **天然ガス** 天然ガスにはメタンガス、炭酸ガス、窒素ガス等があるが、一般に云ふところの天然ガスは、石油地方に噴出するものであつて、メタン又は重炭化水素を主成分とする。その成分 % は次の數例に示す如くである。

天然ガス成分

噴出地方	CH ₄	重炭化水素	CO ₂	N ₂	發熱量 (B, T, U)
臺灣錦水	86.7	9.5	1.7	2.1	1,100
新潟縣西山	67.6	31.3	—	1.1	1,302
秋田縣由利	6.6	91.1	—	2.3	1,765

天然ガスは熱用になる。燈用には、重炭化水素に富むものは裸火で用ひ得るが、メタンばかりのものは光輝がないので、白熱マントルを用ふる。

天然ガスの中のガソリンに相當する重炭化水素は、之をガソリンとして回収し得られる。但しガス 1,000 ft³ からガソリン 0.25 gal 以上を採集し得な

くは、工業的に採算が取れないと云はれてゐる。

採取法には大體三法ある。(1) 壓縮法では天然ガスを先づ洗滌して水分及び塵埃を除き、次で壓縮機で約 50 lb に壓縮し、之を水冷式加壓冷却機に送り、液化したガソリンを分離し貯槽へ取る。このガソリンは比較的高沸點のものである。次で分離器から出るガスは再び壓縮機で 150~300 lb に壓縮し、次で加壓冷却器で冷却する。比較的低沸點のガソリンが分離する。残りのガスはエキスパンション・クーラーに送り、最低沸點のガソリンを分離せしめる。更に残りのガス中のガソリンは次の吸収法で採取する (2) 吸収法では充填物を有する直立圓筒形の吸収塔を用ひ、その下部からガスを吹き上げ、上部から輕油又は高沸點ガソリンを流下せしめ、これにガス中のガソリンを吸収せしめる。輕油に吸収せしめた場合には、蒸溜してガソリンを回収し、殘油は吸収用に再用する。高沸點ガソリンに吸収せしめた場合は、そのままガソリンとして用ふ。(3) 吸着法では一般法としては直立圓筒塔に吸着炭を充填し、之にガスを送入し、ガソリン分を吸着せしめ、次で水蒸氣を送入し、ガソリンを追出し、兩者混合物を凝縮器に送り、ガソリン分を分離せしめる。

第24章 石油

第1節 總説

石油の精製が發明されたのは僅かに70年前の事であるが、石油及び之と類似のアスファルト、天然ガス等は既に太古に於て知られてゐたのである。アスファルトは紀元前3000年頃、エウフレーテス溪谷のメソポタミア人により彫塑の材料に用ひられ、又同じ頃、エジプト人により舗道、建築材料に用ひられ、天然ガスは紀元前2500年頃、裏海々岸で神火として崇められ、又ペルシヤでも知られてゐたのである。

併し石油の發見はやゝ遅れ、紀元前450年頃、シシリー島産の石油が、寺院のランプに用ひられた記録が、石油に関する文献の最初のものである。併しロシア・バクー地方では紀元前600年頃、石油を發見し、又米國では古くから土人により僞用されてゐたと云はれてゐる。併し米國の石油が歐米人により開發されたのは1865年で、その年バージニア油田が開發され、次でペンシルバニア其他の油田が開發されるに至つたのである。

歐洲に於ては、バクー油田が1862年に、ガリシヤ油田が1854年に、ルーマニア油田が1866年に夫々開發され、又ビルマ、東印度油田が1891年より開發され、次でペルシヤ、エジプト、メキシコ等の油田が續々として開發されたのである。

本邦に於ては、日本書紀に天智天皇御即位7年に越國獻燃土與燃水とある如く、燃水即ち石油の存在が、既に約1270年の昔に知られてゐたが、其の後、後伏見天皇の正安2年、今から約630年前、越後北蒲原黒川村の油

田が開發され、慶長元和の頃、即ち今から約315年前、越後地方で採油が行はれたのである。併し越後の採油が、礦業として發展するに至つたのは明治4年であつて、爾來幾多の大小石油會社が簇出し、明治末期には、日本石油會社と實田石油會社との二大會社の對立を見るに至つたが、大正10年兩會社は合併し、日本石油株式會社となつた。併し尙此の外にも數多の會社がある。本邦石油會社は、越後、秋田、その他の地方に夫々油田を有し、自家原油の蒸溜を行つてゐるが、そのみでは國內の需要を充すに足りないので、外國原油及び石油製品を輸入しなくてはならない。

石油の世界産額は約2億tである。

第2節 原油

(1) 石油の根元と產地 石油の根元又は成因に就ては、礦物説と有機物説とあるが、石油の存在する地層が、地上に生物が出現した後に出來たものなので、有機物説が有力とされてゐる。併し有機物説と云つても、植物が根元であるか、動物が根元であるかに就て異論がある。併し現在では、動物殊に魚類の如き魚類が根元であるとの説が有力である。即ち之等の魚類が、天變地異によつて、地中に埋没し、地熱、地壓其他の作用で分解し、その油脂分が石油となつたと考へられてゐる。

併し根元はとも角として、石油は主として水成岩層に存在してゐる。石油は岩石の隙間又は割目を傳つて移動し、頁岩、粘土層、石灰層等に到達すると、滲透し得ない爲めに停滯する。實際に、頁岩層の上又は間に發見される場合が多い。石油は火成岩中には殆ど發見されないが、その原因は、火成岩を滲透するので、そこに保留されないにある。

石油は砂、砂岩と共存し、ガス及鹹水を伴ふ。ガスは天然ガスである。石

油の存在はその露出、アスファルト及びガスの産出、鹹水の湧出、地質地形等で推定し得られる。

油田の地質年代は、古生代、中生代、新生代に互つてゐるが、古生代は各紀を通じて産出を見るが、中生代は白亜紀、新生代は第 3 紀に産出を見る。

本邦の石油産地は、羽後、越後を主とし、北は北海道、南は信濃、遠江に及んでゐる。但し後の二ヶ所には殆ど産出しない。尙本邦を通る油脈は北は樺太、南は遠く臺灣に延びてゐる。

(2) 石油掘鑿 石油の掘鑿には、我國では、古くは手掘法と稱し、鶴嘴、鉄等で地下を掘り下げる方法が行はれたが、明治 25 年頃から、上總掘と稱し、上總地方で、灌漑用水の井戸を掘る方法が應用された。高さ 5~8 間の木櫓を立て、その内に梁を設け、之に竹桿ヒネを吊るし、その先端に鐵管を連絡し、之に錐を取り付け、梁の弾性を利用して上下に運動せしめ、地中を掘り下げるのであつて、掘屑土は吸子で吸ひ上げる。200 間内外まで掘り下げる事が出来る。併し本法も幼稚なものに過ぎないので、現在では、アメリカで發達した機械掘が専ら用ひられてゐる。本法では、地中を掘り下げる錐を動力で動かし、掘屑土を機械的に汲み上げるのであるが、之に數種の様式がある。

綱掘法と稱するものは、直徑 8~6 吋の鐵棒の下端に、掘鑿用の錐を附し鐵棒の上端に綱を結付け、之を動力へ連絡し、錐に上下動を與へ、地下へ推進せしめる。坑の崩壊を防ぐ爲めには鐵管を挿入し、掘具は其の中を進ましめる。數尺掘り下げたら、掘具を引き上げ、採泥器で坑底の泥土を採り出し、再び掘進を続ける。次に水壓回轉法と稱する方法があるが、本法は圖 23 の 1 に示すが如く、鐵管の下端に魚尾形の錐を附し、之を回轉して掘進せしむると共に、鐵管内に水を送入し、坑底に於て、錐に穿つた孔から射出せしめ、

之によつて掘屑土を地上に排出せしめる。水はポンプで再び鐵管中へ送る。作業は連続的である。

更に水壓循環掘と稱するものがあるが、本法は綱掘と水壓回轉掘とを結合したもので、前者の吸水器の代りに後者の循環水ポンプを用ふる。

以上の方法で掘鑿して、石油床に行き當ると、石油は、多くの場合、ガス壓力の爲めに、噴出するが之を密閉槽に導きガス及び泥砂を分離し、貯槽へ移す。自噴が閉止した後は、ポンプ、壓搾空氣其他によつて汲み上げる。

(3) 原油の組成性質 掘り出した石油は、之を特に原油と稱する。綠色乃至褐色で螢光を帯び、比重 0.8~0.9、特有の臭氣を有する。元素分析の組成は、炭素 80~86%、水素 12~15%、酸素、硫黃、窒素等 1~3% である。石炭の組成に比し、水素が約 2 倍なのは注意を要する。

原油は極めて多數の化合物から成る。之等の中で炭化水素は最も重要であつて、原油成分の大部分を占めてゐる。

炭化水素には、パラフィン系のものと、ナフテン系のものとがあつて、原油により、その何れかが他よりも多量に含有されてゐる。例へば米國油はパラフィン系に富み、露國油はナフテン系に富む。本邦原油はナフテン系、又はナフテン系パラフィン系の兩者から成る。併し以上 2 系の外に、普通に芳香族系、オレフィン系の炭化水素が存在し、更にナフテン酸、脂肪酸、硫黃化合物、窒素化合物の微量も存在する。

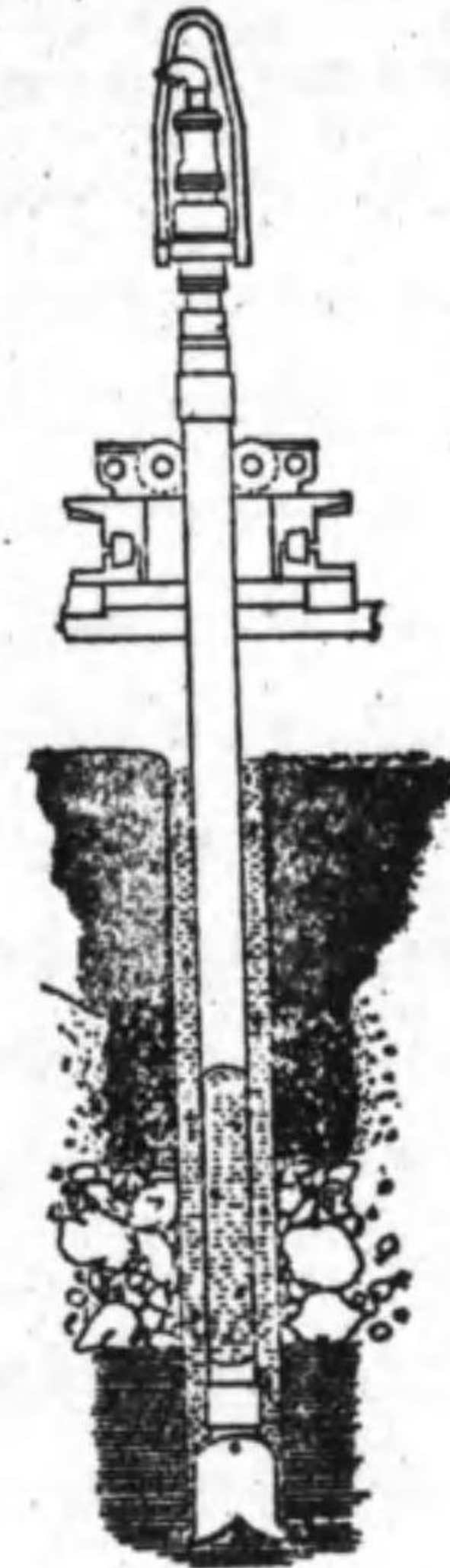


圖 24 の 1
水壓回轉式掘鑿法

以上の各系化合物には、夫々多数の種類があるが、原油中に見出されるものを挙げると次の如くである。

(a) パラフィン系化合物 C_nH_{2n+2} にありては $n=1\sim 64$ まで見出される。 $n=1\sim 4$ のものは常温でガス體で、天然ガスの主成分をなし、 $n=5$ (ペンタン) ~ 15 (ペンタデカン) のものは常温で油状で、原油の主成分をなし、 $n=16$ (ヘキサデカン) 以上のものは、固體で固形パラフィンの主成分をなす。

(b) ナフテン系化合物 C_nH_{2n} にありては、 C_5H_{10} (チクロペンタン) から $C_{26}H_{52}$ まで原油中に見出される。

(c) 芳香族化合物 C_nH_{2n-6} にありては、ベンゾール、トルオール、キシロールを初め各種のものが見出されるが、其の量は微少である。

(d) オレフィン系化合物 C_nH_{2n} は極めて微量に見出されるに過ぎない。尚チオレフィン、アセチレン系の炭化水素も含有される事がある。

(e) ナフテン酸 $C_nH_{2n-1}COOH$ の存在は微量に過ぎないが、本邦原油中にはドデカナフテン酸 $C_{12}H_{23}O_2$ 、トリデカナフテン酸 $C_{13}H_{24}O_2$ 、テトラデカナフテン酸 $C_{14}H_{25}O_2$ 、ペンタデカナフテン酸 $C_{15}H_{26}O_2$ 等が見出される。又脂肪酸の存在も微量ではあるが、ミリスチン酸、 $C_{14}H_{28}O_2$ 、パルミチン酸 $C_{16}H_{32}O_2$ 、ステアリン酸 $C_{18}H_{36}O_2$ 、アラキチン酸 $C_{20}H_{40}O_2$ が見出される。之等の酸類に關しては田中芳雄氏の貴重な研究がある。

(f) 硫黄化合物は主としてチオファンである。

斯くの如く石油は、多数の炭化水素を主成物とする一種の混合物であるが、其の組成の研究に就ては、未到の點が少なくないのである。

第3節 製油

上記の如く原油は多数の炭化水素系化合物の混合したものであるが、之を

そのまま燃料其他の用途に用ひたのでは、石油の持つ折角の價値を殺して終ふ事になる。石油の各組成分は、夫々獨特の性質と應用とを有するもの故に、之を分別して、夫々最も有利な用途に向けるべきである。例へば分子の小さい化合物は、内燃機燃料に、分子の大きい化合物はボイラー燃料に、又中間の化合物は燈油、機械油其他に適當してゐるので、原油を之等の部分に分ける事は、原油の利用價値を最も大ならしむる譯である。尙進んで、原油を各化合物に單離する事が出来れば、利用價値は一層大となるであらうが、現在では、未だそこまでは進んでゐない。

そこで現在では、原油は、之を劃温蒸溜に附し、比重又は沸點の異なる各種の油に分ち、各油は必要に応じて再蒸溜し、更に多くの種類の油に分別し、精製した上で、夫々独自の製品となすのである。此の作業を製油と稱する。但し分割の方法と、製品の種類とは、原油の性質と、製品に対する要求とで異なる。

(1) 蒸溜 製油の最初の工程は蒸溜である。これには種々の装置と作業法とがあるが、最も普通の舊來の方法は圖23の2に示すが如き不連続單罐式である。

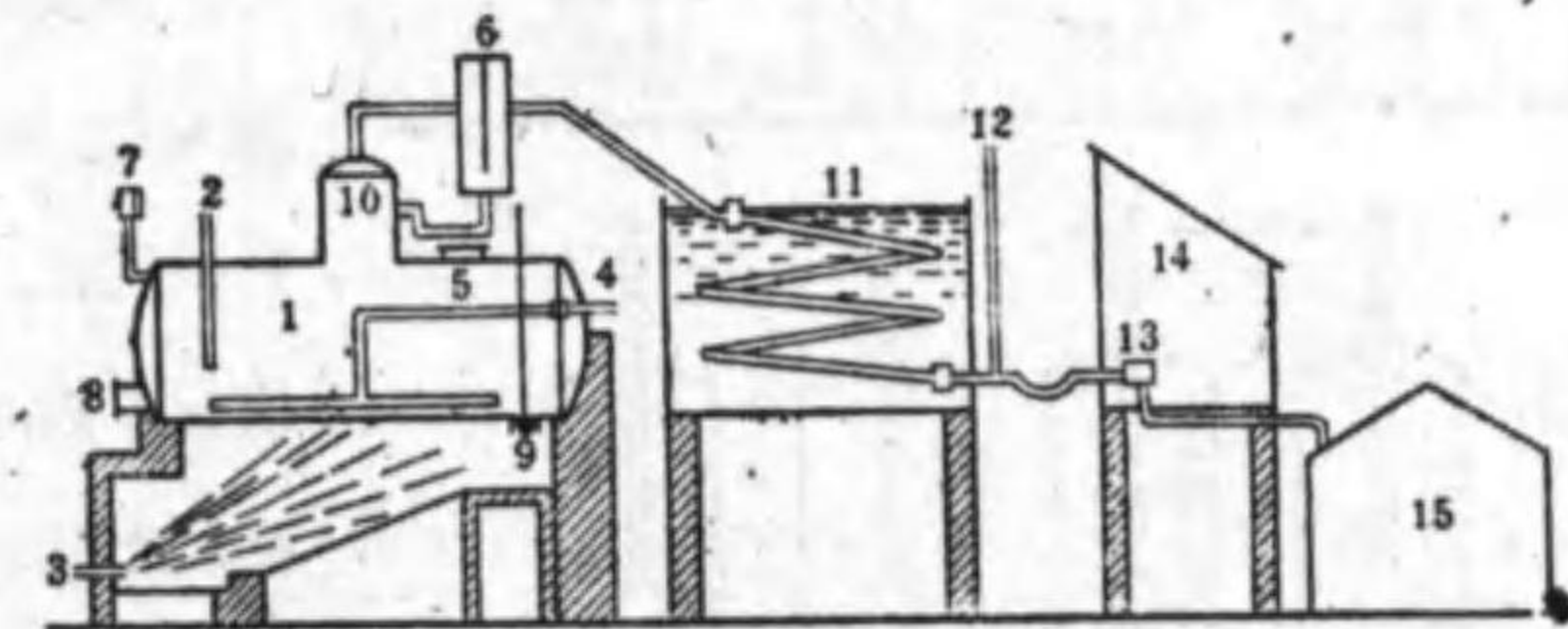


圖 23 の 2 不連続單罐式石油蒸溜釜

蒸溜罐 1 は水平圓筒形をなし、紙鉸鋼鐵板で製られ、直徑約 4 m、長さ約 10 m、内容約 1000 hl 入を普通とする。之に原油を 2 から注入し、罐の 2/3

を満し、8 から重油を噴出燃焼せしめ、罐底を熱する。5 及び 8 は入穴、7 は壓力計である。罐の溫度を徐々に上す時は、最も軽い揮發分は、100°C 以下で溜出し初めるが、普通に 150°C までの分を分取し、之を揮發油とし、次で罐の溫度を上げ、150~300°C の溜出分を燈油とし、300~360°C の溜出分を輕油とし、360°C 以上の溜出分を重油とし、夫々分取する。此の間、油氣は汽塔 10 に集まり、捕油器 6 に出で、含有する油分を放下して 10 へ戻した上、更に進んで水冷式鐵管冷却器 11 に入り、凝縮し、垂場 14 の受溜器 13 を經て、貯油槽 15 に入る。尙揮發油を蒸溜した後、4 から水蒸氣を送入し蒸氣蒸溜を行ふ事もある。又蒸溜罐と冷却槽との間に直立空氣冷却管又はデフレグメーターを置く事もある。最後に殘罐物は 9 から排出せしめる。

上記の蒸溜装置は不連続式で、1 回々々作業を新らしく繰り返へさねばならぬので、その不便を避くる爲めに考案された蒸溜罐がある。上記の如き水

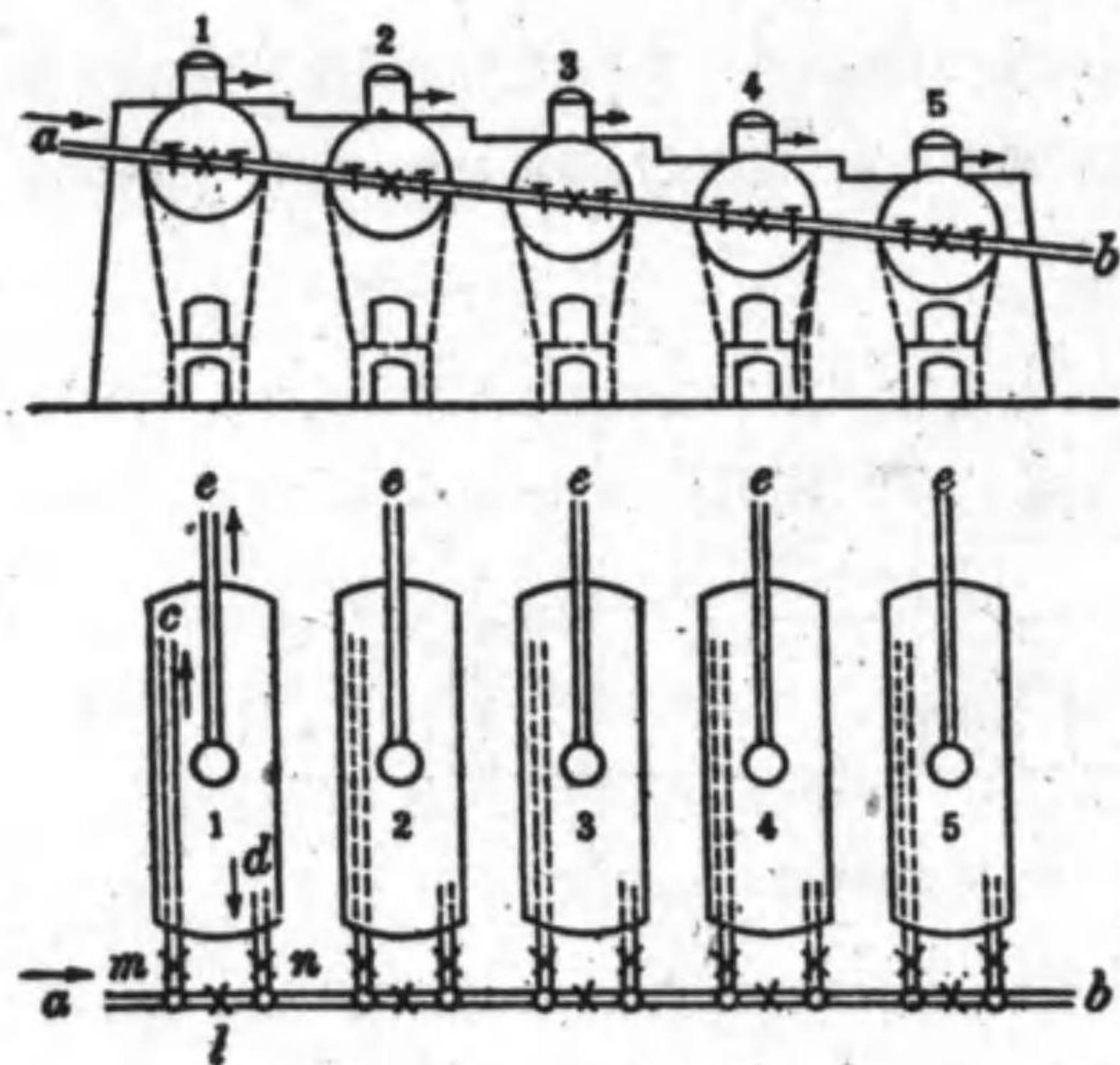


圖 24.3 連續式石油蒸溜釜

平罐 5~12 個を 6" ~1' 宛低く併置し、前面を鐵管で連絡し、原油を a から送入し、c 管から罐 1 に入れ、d 管から抜いて前同様に罐 2 に入れ以下順次各罐に送入する。溫度は罐 1 に於て最低とし、2, 3, 4, 5 と高くする。各罐で發生

する油氣は之を管 e から抜き冷却器へ送る。

併しかゝる方法は、連續とは云へ、甚だ不徹底で、技術上から見て、如何にも拙策と考へられ

る。依て種々研究された結果、遂にパイプ・ステルと稱する加熱爐が出現するに至つたが、本装置は如何にも技術的なので、近年急激なる發達を遂げるに至つた。

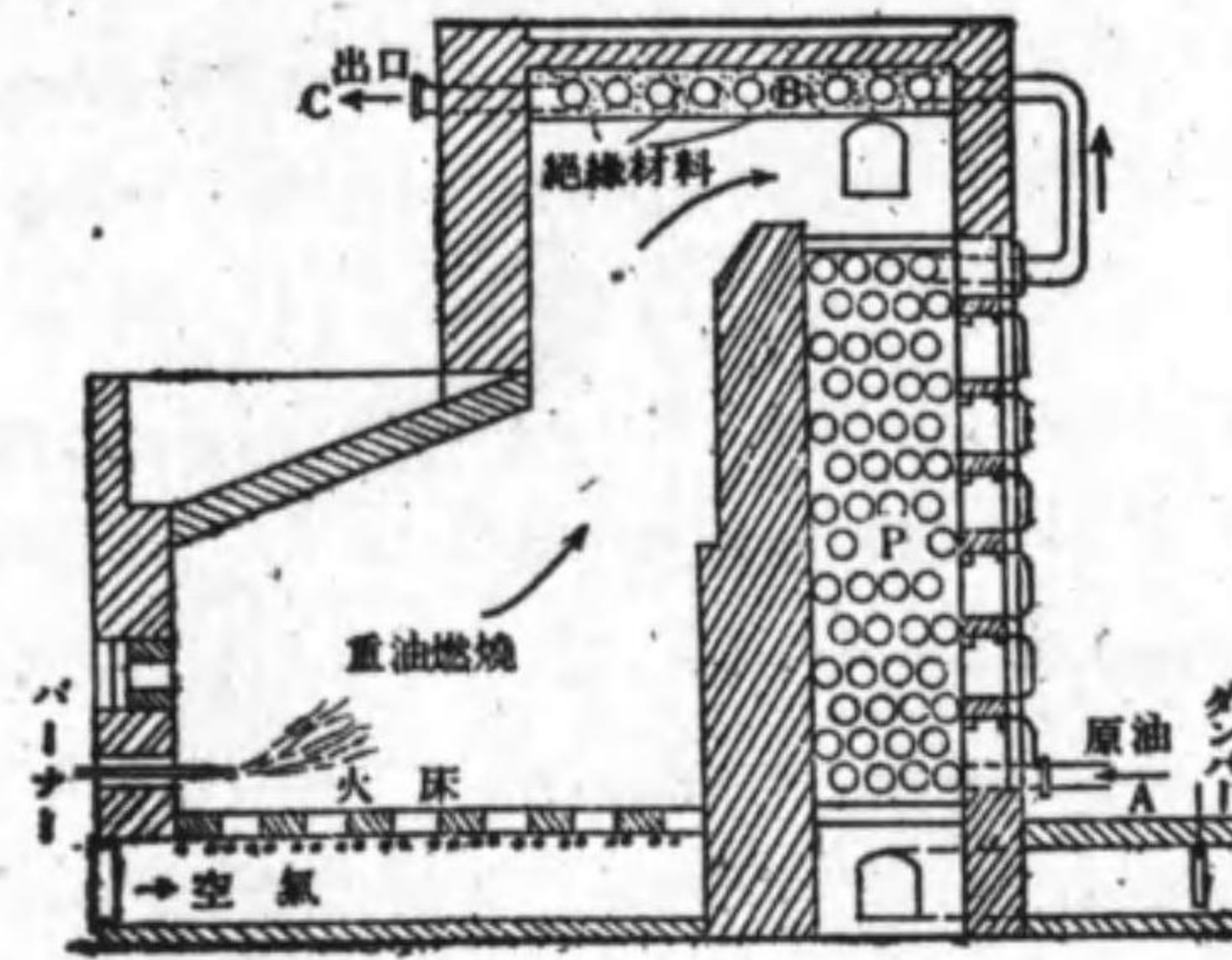


圖 24.4 パイプ・ステル

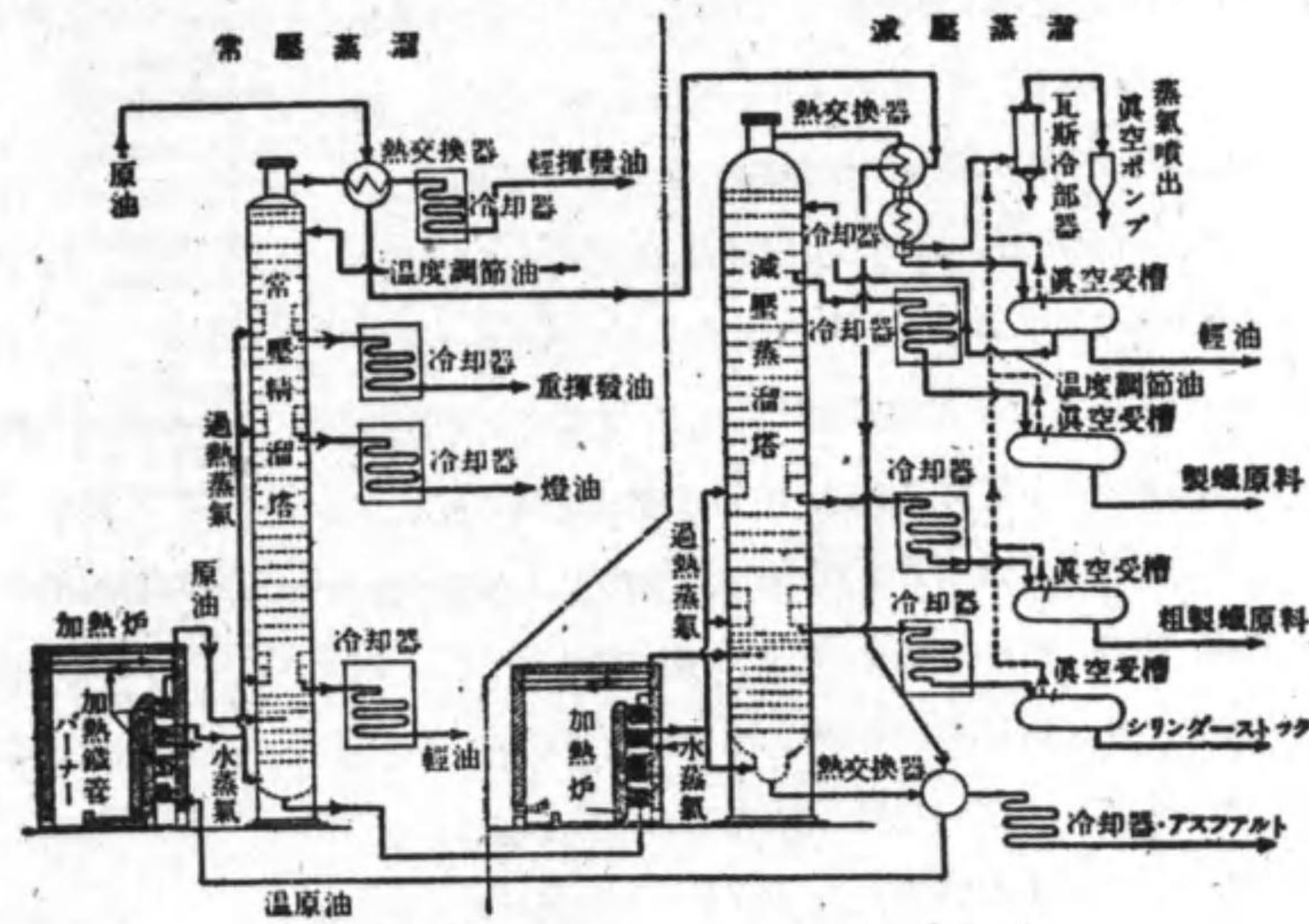


圖 24.5 フォスター蒸溜装置

パイプ・ステルは圖 23の4 の如く直徑約 10 cm の鋼鐵管 P を爐内に數列に設置し、之を重油燃焼により加熱する。原油は A から入り管中を流れる間に氣化し、其の油氣は C から出て精溜塔に送られ、各溜分に分割される。原油は流速大なれば、分解する事少なく、又分溜は完全に行はれ、再溜を要しない。

パイプ・ステルに連結する精溜塔は、圖 23の5 のフォスター Foster の蒸溜装置に示した如くである。但し本装置にては、精溜塔は常壓とし、精溜塔に残る油は再びパイプ・ステルに送り 減壓蒸溜に附する。而して原油は、分溜油の冷却を兼ねる熱交換器で豫熱する。

精溜塔の構造は圖 23の6 の如く上下多數の區劃に仕切られ、各區劃は溢流管 F で連絡する。パイプ・ステルからの油氣は V から入り、泡起皿 B を滑り、凝縮油中を泡起し、輕油分の蒸氣は、凝縮せず上昇し、O から外に出る。塔内の分溜油は C 其他から適宜抜き取られるが、重油は R から外部に出で普通に分解爐へ送られる。A は水蒸氣吹込口で、之により輕質油分を蒸發する。S は安全弁、M は油霧捕集器である。

諸上記の蒸溜法によつて、原油を分溜し、普通に揮發油、燈油、輕油、重油となし、罐にはアスファルト質が残るが、揮發油、燈油は、多くは精製した上でそのまゝ製品となし、輕油は同じくそのまゝで製品となすか、又は分解蒸溜に附してガソリンの製造に用ふる。

重油は必要に応じて種々に處理される。第 1 法では精製の上でそのまゝ

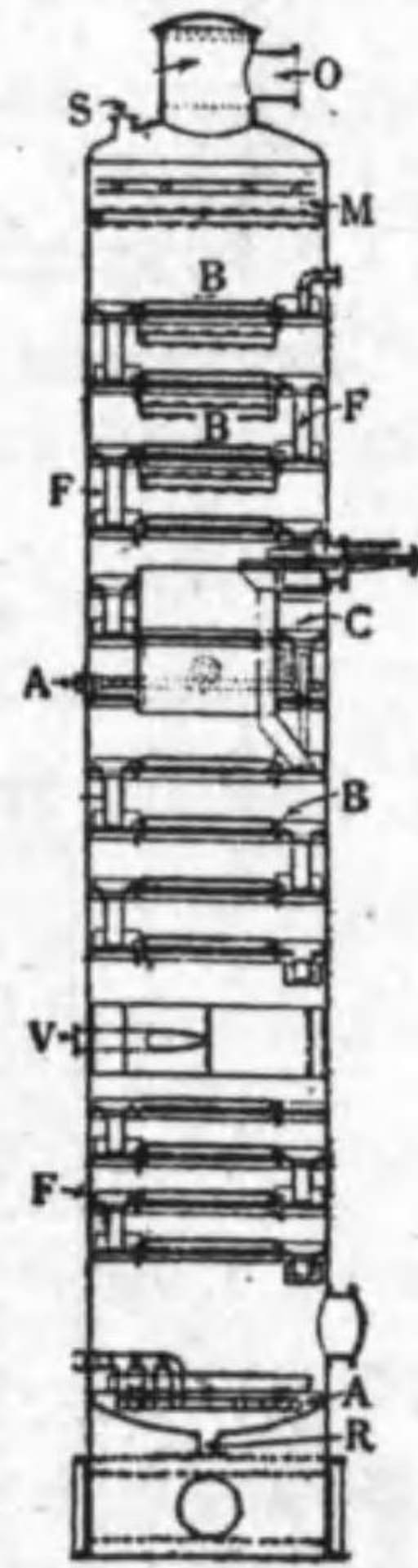


圖 24の6
精溜塔

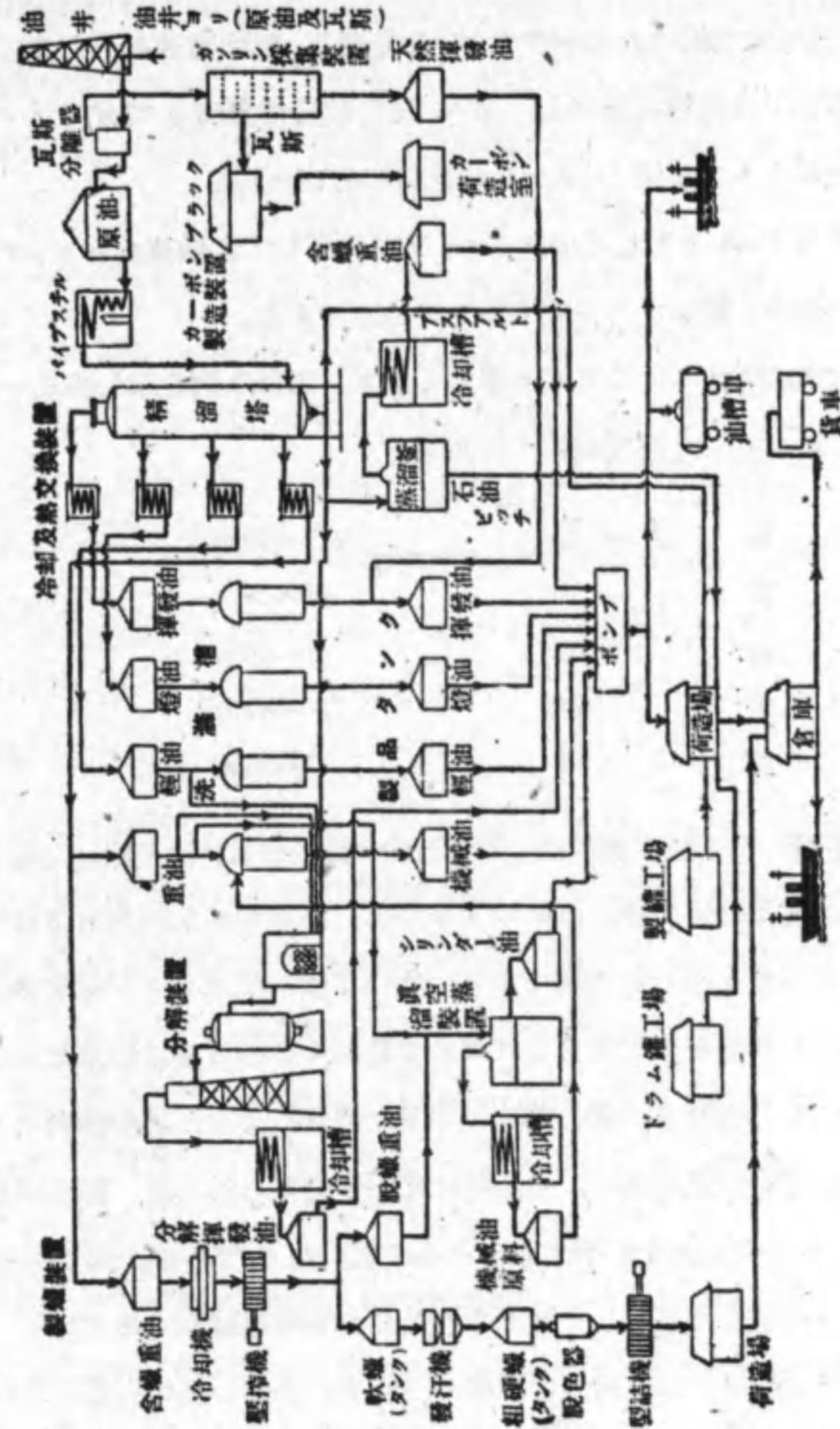


圖 24の7 石油精製系統圖

機械油にする事もあるが、第 2 法では更に真空蒸溜に附して各種機械油に作り、第 3 法では含有されるパラフィンを分別し、脱蠟重油とした上で真空蒸溜し、精製して各種機械油にし、第 4 法では分解蒸溜してガソリンを作る。併し場合によりては第 5 法として燃料に用ひられる。

残油はアスファルトとして用ふるか、又は蒸溜して含蠟重油とピッチとに分つ。之等の諸法を圖示すると圖 88.7 の如くである。

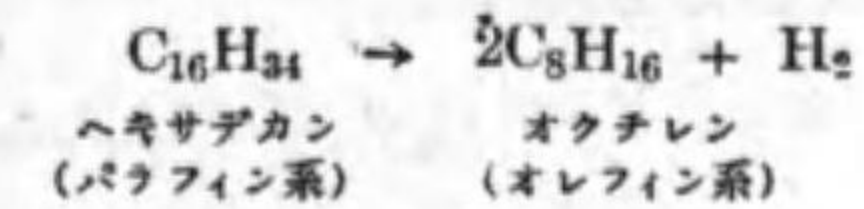
各溜分の収率は原油によつて夫々著しく異り、正確な例を示し得ないが、之を常識的に云ふと、大體次の如くである。

揮	發	油	5~20%
燈		油	30~50%
輕		油	20~40%
重		油	20~40%
ピ	ッ	チ	5~10%

(2) 分解蒸溜 上記の蒸溜法では、石油の諸成分は、殆ど變化を起す事なく溜出され、各溜分に分割されるのであつて、原油中に元來含有されてゐる各溜分は、そのまま得られる譯である。従つて例へばガソリン分を多量に得やうとしても、原油中に元來含まれてゐる量以上に得る事は出来ない。然るに近年に至つて、自動車、飛行機等の非常な發達により、之が燃料たるガソリンの需要は莫大の量に達し、原油中に元來含有せられる量、即ち原油の約 5~20% に相當する量では不足を告ぐるに至つたのである。依て何とかしてガソリン分を多く得んとして案出されたのが分解蒸溜法である。

即ち分解蒸溜法に於ては、高温を用ひて石油中の沸點の高い高分子炭化水素を分解し、沸點の低い低分子炭化水素となすのであつて、これによつて、ガソリン分の収量を増大せしめる。

分解蒸溜中の反應に關しては種々の説があるが、最も簡単に考へると、次の如くである。



ヘキサデカン分子が中央で切斷され、オクチレン 2 分子と水素 1 分子とになるやうに、高級分子の切斷又は崩壊が起るものと見てよい。此の反應は 540°C で起ると云はれてゐる。併し實際は斯く簡單なものではなく、溫度其他の條件の異なるに従て、同一化合物と雖、分解の方法は異り、例へば上記のヘキサデカンもパラフィン系とオレフィン系との低級分子となるべく、其の分子も亦種々異なるであらう。更にナフテン系炭化水素にあつては、5 炭素環のものは安定な 6 炭素環のものとなるべく、次で之れが脱水して、ベンゾール環を生じ、或は環が破れてオレフィン又はパラフィンを生ずる事もあらう。

熱分解の機構は、要するに、石油の性質により、分解の溫度及び壓力により、分解が液相で起るか氣相で起るかにより、又觸媒の有無により、種々に異り、極めて複雑なものだが、分子の分裂、脱水素、重合其他の反應が起り、結局に於ては、沸點の低い低分子成分が出来る事には疑ない。併し他方には炭素又は炭素に富む成分も出来る。而して分解によつて得たガソリンは、直溜ガソリンに比して、比重が大きく、ナフテン族、芳香族、オレフィン族炭化水素に富む。

分解蒸溜の原料としては、普通に蒸溜によつてガソリン分を除いた残部の油、或は重油、輕油等を使用する。分解装置には、液相で行ふ式には、ダブス Dubbs, クロス Cross, ジェンキンス Jenkins の諸法が有名であり、氣相式ではジャイロ Gyro 法が著名である。次にダブス及びジャイロ兩式の概要を示す。

ダブス法の概要は圖 23の8 に示す如く、原料油として重油又は軽油を用ひ、之をポンプでパイプ・ステル又はパイプ爐に送る。但し途中で、デフレグメーター及び熱交換器を通し豫熱する。

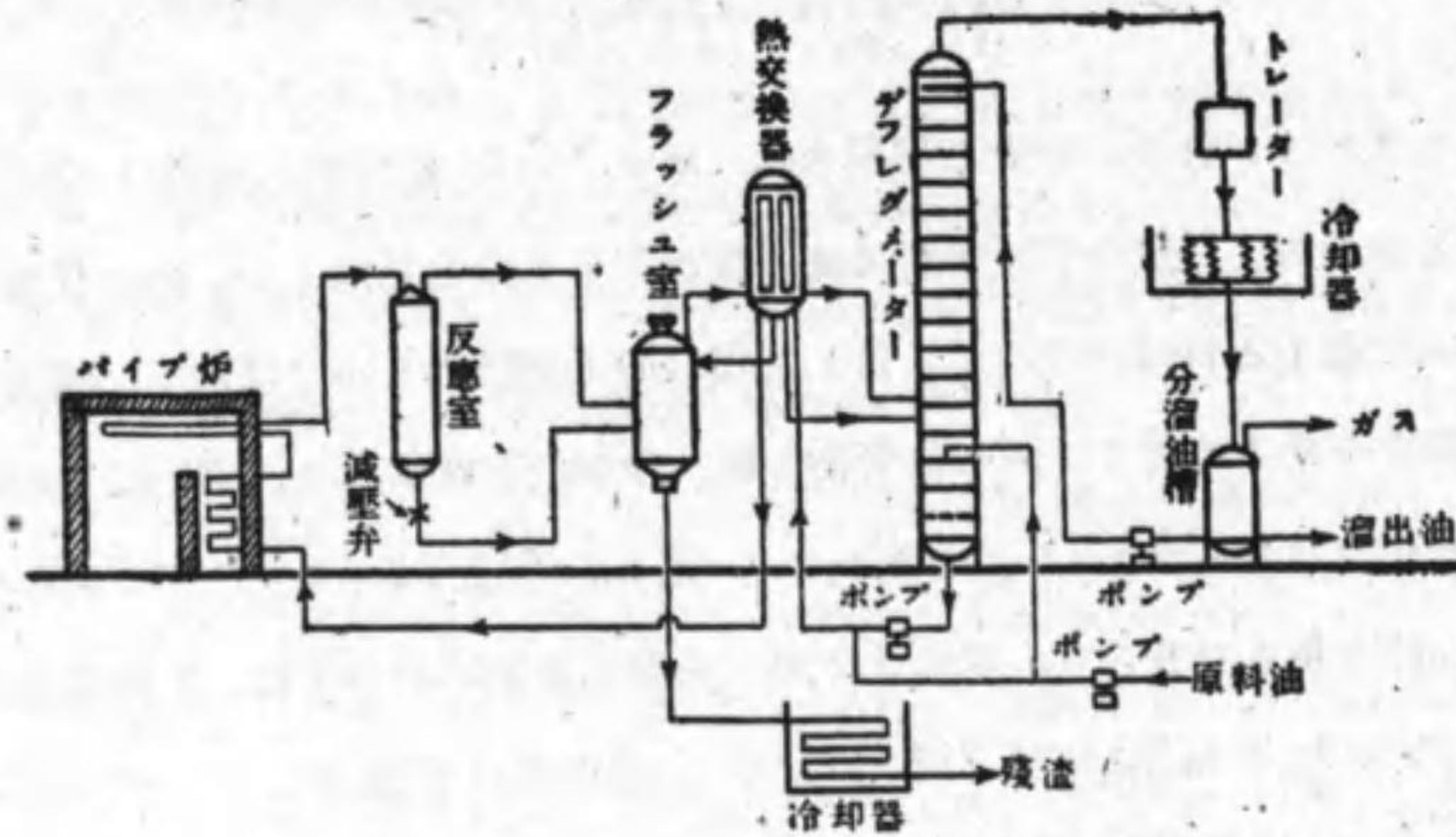


圖 24の8 ダブス分解蒸留装置

パイプ・ステルを通過する間に、油は 450~480°C に熱せられ、次で反応室に入る。反応室は周囲を保温した鋼製圓筒から成る。油は熱分解を起し、一方に軽質の油氣を生じ、他方に炭素を分離する。炭素を含む残油はフラッシュ室に入り、壓力を減じ、含有する油氣を放出し、冷却器を通り、貯槽へ入る。油氣は 425°C の温度で、熱交換器に到り、壁を隔て、流過する原料油に熱を與へ、デフレグメーターに入る。デフレグメーターの中には多數の有孔棚がある。上部からは循環油が流下し、中部からは原料油が流下する。油氣は塔内を上昇する間に、循環油及び原料油と會して冷却せられ、250~260°C となり、デフレグメーターの頂部から去り、冷却器に入り、凝縮し、受槽に入る。凝縮しないガスは燃料に利用する。デフレグメーターを流下する油分は加温せられ、底部から出で、原料油と合し、熱交換器を経てパイプ

ステルへ赴く。

ダブス法による分解成績に就ては、米國で次の如き發表がある。

原料は加州ガス油 (處理壓力 125lb)

ガス油 (ボ-メ 27.6°)	分解溜出物 79.7% (ボ-メ 26.9°)	揮發油 32.3% (ボ-メ 50°)
	残渣重油 13.7% (ボ-メ 12.6°)	輕油 44.3% (ボ-メ 27°)
	ガス, 炭素, 失量 6.6%	失量 3.1%

原料は加州重油 (處理壓力 120lb)

重油 (ボ-メ 18.8°)	分解溜出物 44.0% (ボ-メ 46.7°)	揮發油 24.3% (ボ-メ 55.4°)
	残渣重油 46.3% (ボ-メ 12°)	輕油 19.8% (ボ-メ 33.1°)
	ガス, 炭素, 失量 8.8%	失量 0.8%

ジャイロ法は氣相分解法で、特に觸媒を使用する。圖 23の9 は其の系統圖である。詳説は省略し、本式の主旨を述べると、原料油は之を豫め加熱して油氣となし、之れに約 3% の過熱水蒸氣を混入し、コンバーターと稱する氣相分解室に導き、酸化鐵觸媒の存在にて、590~600°C に熱し分解せしめ

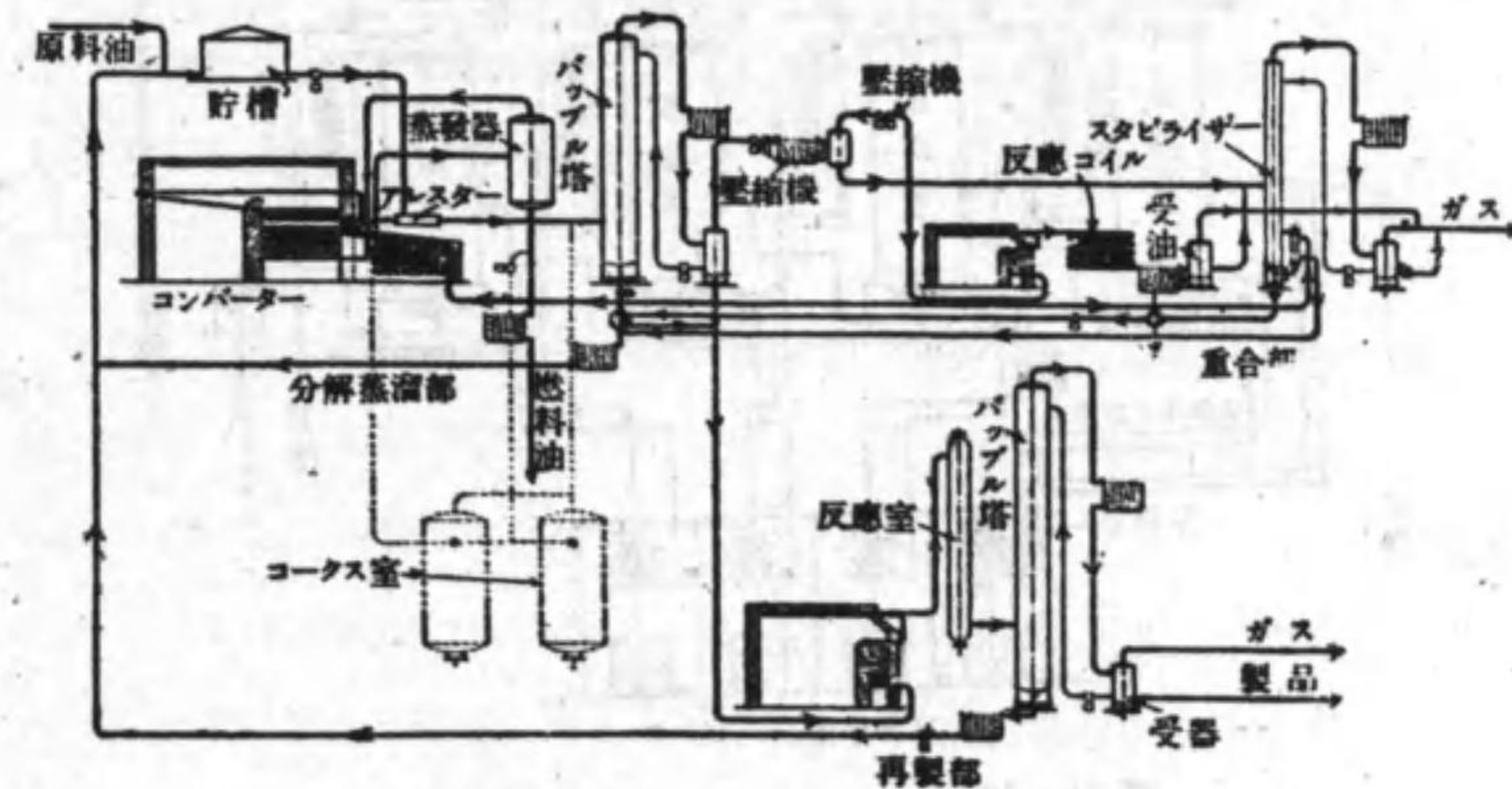


圖 24の9 ジャイロ分解蒸留装置

る。本式の分解油は、パラフィン系炭化水素を含まず、オレフィン族 45~50%、芳香族 40~45% 及びその残部に相當するナフテン族から成り、アンチノック價が極めて高いと稱せられる。ペンシルバニア輕油から約 56.0% のガソリンが得られると云はれてゐる。

(3) 水素添加分解蒸溜 本法は高壓水素の存在で石油の分解蒸溜を行ふもので、最近の發明に係はり、未だ工業として確立するに至らぬやうだが、米國では、大規模な試験が行はれてゐる。田中芳雄氏の研究によると、酸性白土と金屬觸媒との存在で、水素壓力 100 氣壓以上、溫度 420~500°C で分解すると、水素の吸収が行はれ、炭素やガスの生成量が減じ、分解油の收量が増加する。

(4) 減壓蒸溜 減壓又は眞空蒸溜は重油又は原油から機械油を作るのに用ひられる。減壓なので分解の起る事が少ない。種々の式があるが、ヘックマン Heckmann 氏連續式が有名である。

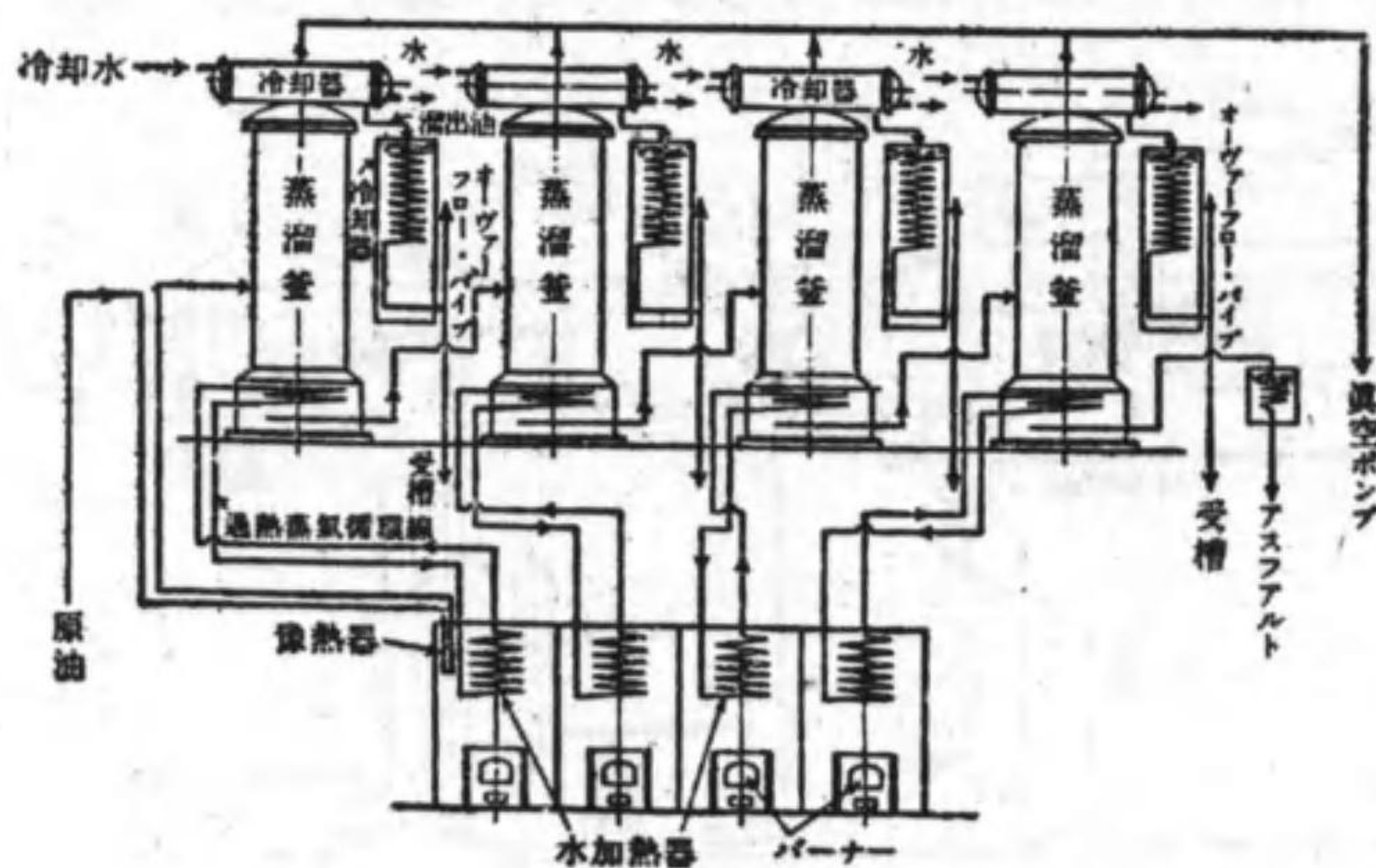


圖 24 の 10 ヘックマン氏減壓蒸溜装置

原油は豫熱器を経て、第一蒸溜釜に入れ、底部の間接過熱蒸氣で蒸溜し、其の罐殘油は、之を第二蒸溜釜に入れ、同様に蒸溜する。かくして最後の蒸溜釜の底からアスファルトが流出する。各蒸溜釜は冷却器を経て眞空ポンプに連結する。溜出蒸氣は冷却器で冷縮される。各蒸溜釜は夫々加熱溫度を異にし、最後の釜の溫度は約 400°C である。眞空ポンプはピストン式で絶對壓力 2~5mm である。本式は過熱蒸氣を循環させて蒸溜を行ふものである。

(5) 精製 上記の如く分溜して得る油は、着色して不快の臭氣を有し、使用上有害な不純分を有するので、普通に先づ硫酸處理を行ひ、次で苛性ソーダ溶液で處理し、其の間水洗を行ひ精製する。但し分溜油の性質や用途により精製法は多少異り、殊に分解ガソリンの精製法は異なる。

硫酸としては、普通波美度 66°Be (95% H₂SO₄) のものをガソリンには 1% 内外、燈油には 2~3%、潤滑油には 6~8%、分解ガソリンには 1.5~3% 用ふる。

油は之を攪拌装置又は空氣吹込管を有する鉛張りの鐵製圓筒槽に入れ、所要の硫酸を一回又は數回に加へ、溫度 5~10°C にて、數分乃至 1 時間攪拌し静置する。不純分は硫酸中に移つて、圓筒槽底部の圓錐形部に沈降する故に抜き去る。

硫酸の作用は複雑だが、(1) 硫黄化合物、樹脂質、酸素化合物の一部は硫酸に溶解するか又は沈澱し、(2) 窒素化合物及び二、三の不飽和炭化水素は硫酸と化合して硫酸中に溶解し、(3) 不飽和化合物の一部は重合して硫酸に入り、(4) 芳香族炭化水素はスルホン化され硫酸に入り、(5) 不安定炭化水素の一部は酸化を起す。斯くして不純分は大部分硫酸中に入るが、パラフィン類、及びナフテン類は作用される事なく、芳香族炭化水素も殆ど作用されない。オレフィン類は分子量の低いもの以外は作用されない。又作用されて

も重合物となつて油中に残る。

硫酸洗滌が終つたら、廢酸を除去し、油は之を水洗し、次の苛性ソーダ洗滌に移す。併し水洗しない事もある。

苛性ソーダ溶液は、ガソリン及び燈油には、ボーマ 15~30 度 (10~25% NaOH) を用ひ、潤滑油には乳化を避くる爲めボーマ 4~5 度 (2~3% NaOH) を用ふる。油に對し所要量よりもやゝ過剰に加へ、硫酸洗滌と同様な装置で處理する。温度は常溫とするが比重大なる油では最後に 60~80°C に上す。

アルカリ洗滌によつて、油中に残存する廢酸分、油中に溶解するアルキル硫酸、ナフテン酸、フェノール類、脂肪酸其他の酸性物質は中和され、石鹼となり、廢アルカリ液中に溶解し除去される。

アルカリ廢液は之を抜き去り、油は充分に水洗する。廢酸及び廢アルカリ液には有利な利用法が無いが、廢アルカリ液からはナフテン酸が回収出来る。ナフテン酸は田中芳雄氏により詳細に研究されたが、鹽類として纖維素エステルの安定剤に役立つ、エステルとして不凍性潤滑油として用ひられる。

尙洗滌装置は最近種々と發達し、前記の不連続式を捨て、連続式に移りつつある。殊にガソリン精製には盛に應用されてゐる。連続式とすると蒸發損失は減じ、硫酸及び苛性ソーダの用量は節約し得られる。次に示すオリフィ

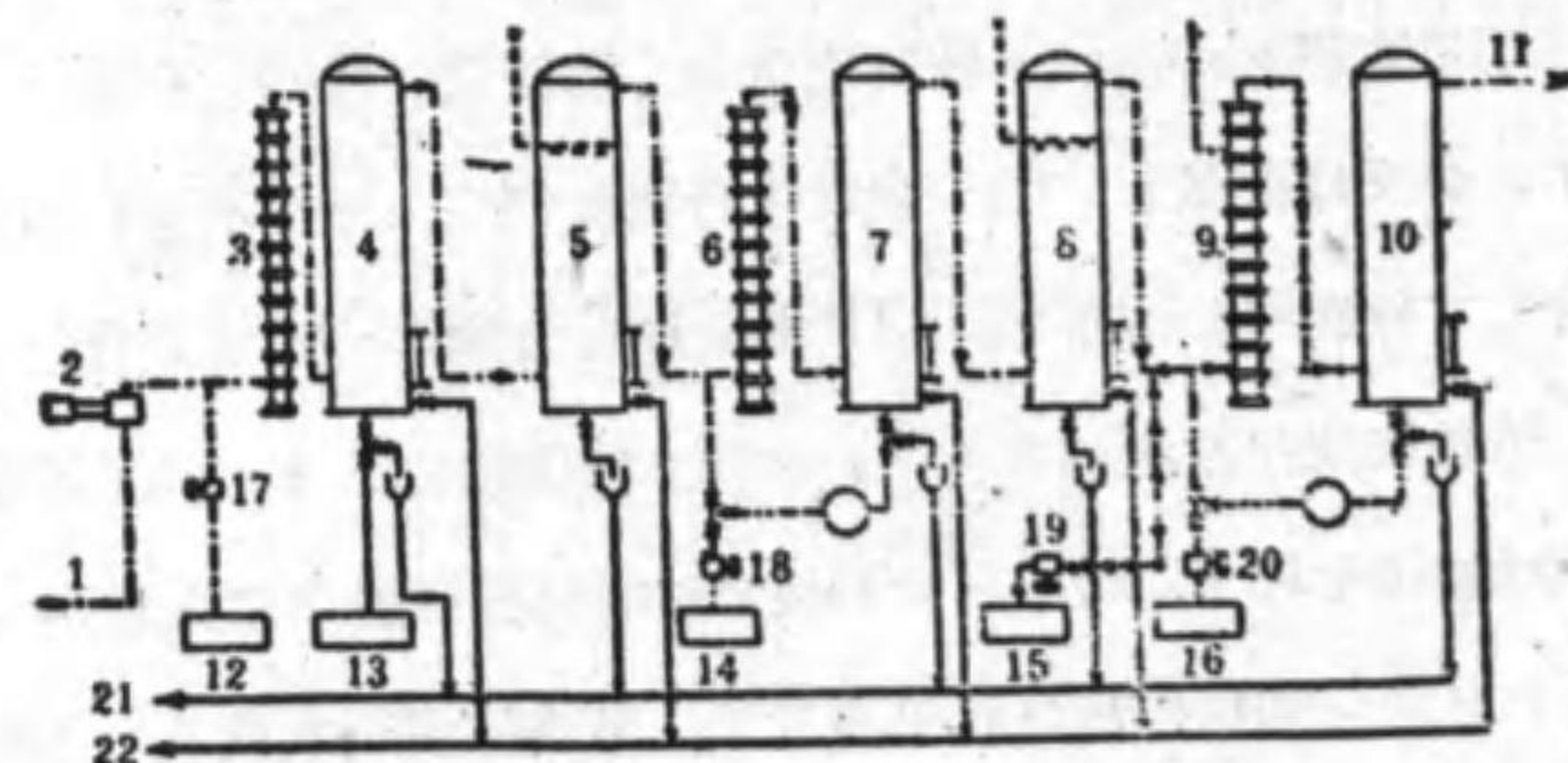


圖 24 の 11 連続精製装置

ス混合器はその一例である。

ガソリンをポンプ 2 により 1 から導入し、3 に送り、同時に、硫酸をポンプ 17 により、その貯槽 12 から 3 へ送入する。3 はオリフィス混合器 Orifice mixer で圓管形をなし、その内部には小孔を穿つた多數の板がある。油と藥劑とは、壓力の下でその小孔を通過する際、完全に混合す。次で内容物を沈澱槽 4 に送入し、廢酸を底部から抜き、ガソリンを水洗槽 5 に入れ、上部から撒布する水で洗滌し、再び混合管 6 に入れ、14 から送入する。苛性ソーダ溶液と混合し、沈澱槽 7 に入れる。廢アルカリは之を抜き去りガソリンは之を水洗槽 8 に入れ、更に混合管 9 に入れる。此處で他の藥品で處理する。例へば 16 からドクトル液を送つて精製する。次で沈澱槽 10 に入れ、11 から精製ガソリンとして流出せしめる。21 及び 22 は廢液の排出管である。

更に上記の一般精製法の外に、各種の精製法が提案され、又實際に使用されてゐる。之等は一般法と併用され、或は單獨に使用される。その著名なものを例示すると、(1) フラッシュ Frash 法は、原油又は分溜油に酸化銅 CuO を加へて蒸溜するか、又は油氣を酸化銅に通して、油中の硫黄化合物、殊にメルカプタン類を除去する。(2) ブランバイト法と稱するは、ナトリウムブランバイト $\text{Pb}(\text{ONa})_2$ 溶液(ドクトル液)を分溜油、殊にガソリンに加へて洗滌し、硫黄化合物を除去し、(3) ハイボクロライト法はハイボクロライト液で洗滌し、分解ガソリン中の硫黄を除去し、(4) エデレアヌ Edeleanu 法は液體亞硫酸で低溫で洗滌し、芳香族、不飽和炭化水素、及び硫黄を除くを目的とし、(5) 礫土法、酸性白土法、シリカゲル法等は、之等物質を油に加へ、吸着により硫黄化合物、アスファルト質、樹脂質、ナフテン酸等の一部を除去する。(6) ラヒマン Lachman 法は加熱炭化水素ガスを濃鹽化亞鉛

溶液に通し、(7) マカフィー-McAfee 法は完全に乾燥した油分を 5~8% の無水 $AlCl_3$ と共に常圧で $288^\circ C$ に 48 時間熱する。

第 4 節 性質及用途

石油製品の種類は多く、其等の性質は多種多様だが、一般に之を揮発油、燈油、軽油、機械油、絶縁油、石蠟、重油、石油アスファルト等に大別する。

(1) 揮発油 従来一般にパラフィン系原油では $150^\circ C$ 以下、ナフテン系原油では 120° 又は $125^\circ C$ 以下の溜分を揮発油と稱する。併しこの定義は厳格なものではない。尙揮発油に対する名稱は國によつて異なり、英國では之をペトロリウム・スピリット Petroleum spirit と云ひ、その中自動車、飛行機燃料に用ふるものをペトロール Petrol と稱し、米國及びカナダでは揮発油をナフサ Naphtha と云ひ、内燃機關の燃料に用ふるものをガソリン Gasoline と稱し、歐洲大陸ではベンチン Benzine と稱する。

揮発油は溶剤として重要なものではあるが、それよりは自動車、飛行機の軽發動機燃料として缺く可らざるものである。依て茲では燃料用揮発油、即ちガソリンに就て述べる事とする。

直溜ガソリンは、普通に

		比重	沸點 $^\circ C$
パラフィン族	ヘキサン C_6H_{14}	0.664	69
	ヘプタン C_7H_{16}	0.690	98
	オクタン C_8H_{18}	0.703	126
	ノナン C_9H_{20}	0.714	136
ナフテン族	テクロヘキサン C_6H_{14}	0.754	81
	テクロヘプタン C_7H_{14}	0.774	118
	テクロオクタン C_8H_{16}	0.784	133
	テクロノナン C_9H_{18}	0.780	136

等を主成分とする。併し分解ガソリンはオレフィン族に富む。試みに市場にある自動車燃料の性状を見ると次の如くである。(大島義清, 燃料及燃機概説)

自動車用ガソリン

組成	パラフィン族炭化水素	45~55%
	ナフテン族	40~50 "
	オレフィン族	0.5~2.0 "
	芳香族	5~10 "
性状	炭素	84~85 "
	水素	14~15 "
	硫黄	0.02~0.05 "
	比重	0.73~0.76
	發熱量	11,100~11,500 Cal/kg
	自然發火温度	$290\sim 320^\circ C$
	最高有効壓縮比	4.7~5.3 : 1
分溜試験	オクタン價	60~70
	70 $^\circ C$ まで	5~10%
	100 "	20~25 "
	150 "	55~65 "
	200 "	81~93 "
乾點	$210\sim 250^\circ C$	

航空機用ガソリンは低温分溜分多く、乾點は $175^\circ C$ 以下である。

ガソリンは内燃機燃料としては、氣化潜熱小さく容易に氣化し、空氣と容易に混合し、爆發限界廣く、燃焼に要する空氣少なく、燃焼生成物は腐蝕性なく、樹脂性沈積物を生ぜず、發熱量大にして、常温にては氣化しにくく、蒸溜範圍適當で、アンチノック性大なるを要する。而して之等諸性質の中で、アンチノック性はガソリンの品位決定に特に重要である。

一體内燃機関の気筒内で発生するガソリンの爆發による出力、即ち内燃機関の熱効率は

$$E = 1 - \left(\frac{1}{V_c} \right)^{0.25}$$

で示される。但し E は熱効率、 V_c は容積壓縮比である。従て壓縮比の大なる程、熱効率は大であるが、その壓縮比は

$$\text{壓縮比} = \frac{\text{壓縮前の混合ガス容積}}{\text{壓縮後の混合ガス容積}}$$

で表はされる。但し混合ガスは空気・ガソリン蒸気混合物である。然るに壓縮比が當該ガソリンに特有の値に達すると、ガソリン混合ガスは自然爆發的燃焼を惹起し、気筒内に於て、一種の音響を發する。この現象をノッキング Knocking と稱する。ノッキングを起す壓縮比は、ガソリンの種類によつて異なるが、その値の大なるガソリン程良好である。換言すれば、壓縮によりノッキングを起し難い性質、即ちアンチノッキングの性質が大なるガソリン程良いのである。依てガソリンの品位を判定するのに、アンチノック性を見る。

アンチノック性の測定法には種々あるが、従來一般にイソオクタン價又は單にオクタン價を用ふる。イソオクタン $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ はアンチノック性の最大な物質であるが、これにアンチノック性の最小な正ヘプタン $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ を種々の % で混合し、そのアンチノック性を定める。次で試験せんとするガソリンのアンチノック性を測定し、それが幾何量のイソオクタンを含有するイソオクタン・ヘプタン混合物のアンチノック性と同一なるかを比較し、その混合物のイソオクタン % を以て該ガソリンのアンチノック性を表はすのである。例へばオクタン價 60 のガソリンと云へば、イソオクタン 60% 正ヘプタン 40% の混合物と同一のアンチノック性を有する事を意味する。而してオクタン價が如何なる意義を有

するかは、飛行機用ガソリンとしてオクタン價 87 のものゝ代りに 100 のものを用ふると、飛行機が約 20% 増加し、浮揚力が約 30% 増大する事を知る事が出来る。

借、普通の直溜ガソリンは、壓縮比約 5 内外で、オクタン價 60~75 であるが、これでは飛行機用としては不充分である。分解ガソリンのオクタン價は直溜ガソリンよりも高いが、併しエチル効果が悪いので、自動車用にはよいが、飛行機用としては、今の所喜ばれない。依て現在では、飛行機用ガソリンには、直溜ガソリンを用ひ、之にアンチノック剤を加へる。

アンチノック剤は、ガソリンの壓縮比を大にし、アンチノック性を高め、オクタン價を大ならしめるもので、四エチル鉛、二エチルセレン、四エチル錫等が用ひられるが、その中で四エチル鉛が最も汎く用ひられてゐる。

四エチル鉛 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ は少量の臭化エチレンの存在で鉛・ソヂウム合金に鹽化エチルを作用せしめると得られる。臭化エチレンは燃焼中に生ずる酸化鉛を揮發性の臭化鉛とし、廢ガスと共に放出せしめる役目をする。四エチル鉛は液状であるが、その約 3 容と臭化エチレン約 2 容とを混合し、之に少量のプロモナフタリンと赤色素とを加へ、ガソリンに混合する。普通のガソリンに對し 0.1~0.2 容% 添加するが、之によつてオクタン價は 10~20 増大する。このオクタン價上昇をエチル効果と稱するが、その効果はガソリンの性質で異り、直溜ガソリンでは大である。従來、普通の航空機ガソリンには、オクタン價 60~75 の直溜ガソリンに、四エチル鉛 0.1~0.2% を加へ、オクタン價を 85~95 に上げたものが用ひられてゐる。

(2) 燈油 燈油は揮發油より沸點高く、120~250°C 又は 150~275°C の溜分である。昔時は燈火用としての需要多く、揮發油分もなるべく燈油分に混入せしめる製法を取つたが、今日では、電燈の普及によつて、燈用とし

ての需要は減少し、その代り發動機漁船燃料、殺虫乳劑原料、浮遊撲滅劑等として用ひられ、或は分解蒸溜に附しガソリンの製造に用ひられる。

(3) 輕油 輕油は燈油と重油との中間にある故に中油とも云ひ、漁船發動機に用ふる故に發動機油とも云ひ、水性ガスの増熱に用ふる故にガス油とも云ひ、又重質燈油、ソーラー油 Solar oil 等とも稱へられる。沸點 200~400°C で比重は 0.860 (ボーマ 33度)~0.887 (ボーマ 28度)である。用途としては、前述の如く發動機燃料、ディーゼル機關燃料、ガス増熱用等であるが、分解ガソリンの原料にも多量に用ひられる。

ディーゼル機關燃料油としては、直鎖パラフィンの正セテン $C_{16}H_{34}$ が最もよく、 α -メチルナフタリンが最も悪い。そこで之等二者の混合物を作り、その中のセテンの % を以てセテン價と稱し、ディーゼル油の品位標準とする。重ディーゼル機關にはセテン價 30 内外もの、又輕ディーゼル機關にはセテン價 40~60 のものが用ひられる。

(4) 機械油 機械油は金屬その他の材料が接觸して運動する場合に生ずる摩擦を減ずる目的で、該接觸部に使用するものである。従て減摩油又は潤滑油とも稱せられる。

機械油は之を施す機械の種類又は部分により、粘度、表面張力、引火點其他の性質を異らしめるを要し、従てその種類は非常に多いが、極めて大雑把に見て下表の如く分類する事が出来る。

潤滑油には、かくの如く多數の種類があるが、主として沸點の高い溜出油と残滓油とから作られる。前者は分溜してスピンドル油、ダイナモ油、マシン油等粘度の低いものとし、後者は分溜してシリンダー油、車軸油等にする。

各溜分は潤滑油の性質を悪化する樹脂質、アスファルト質、チオレフィン、パラフィン等を除去する爲めに精製に附する。硫酸、アルカリ處理、白土

機械油分類

性質 種類	比重 ボーマ度	引火點 °C	粘度(レッドウッド秒數)			凝點 °C	用途
			30°C	50°C	100°C		
スピンドル油	25.0以上	140以上	120以上	50以上	—	—	高速回転の紡錘用
ダイナモ油	21.0 "	180 "	400 "	110 "	—	-10	回転數大なる軸承用
マシン油	19.0 "	180 "	550 "	150 "	—	—	一般機械の減摩用
エンジン油	19.0 "	180 "	650 "	180 "	—	—	機關等の強壓摩擦部用
シリンダー油	14.0 "	220 "	—	1800 "	100以上	—	蒸氣機關シリンダー用
車軸油	14.0 "	160 "	4000 "	650 "	—	—	汽車、電車、トラックの軸承用

處理等も用ひられるが、最近には、溶劑抽出法が盛に應用される。溶劑としては液體亞硫酸、液體プロパン、メチレンクロライド、エチレンクロライド、ニトロベンゾール、アセトン・メチレンクロライド、フルフルール等が用ひられる。抽出法の要領は23の14圖で示される。

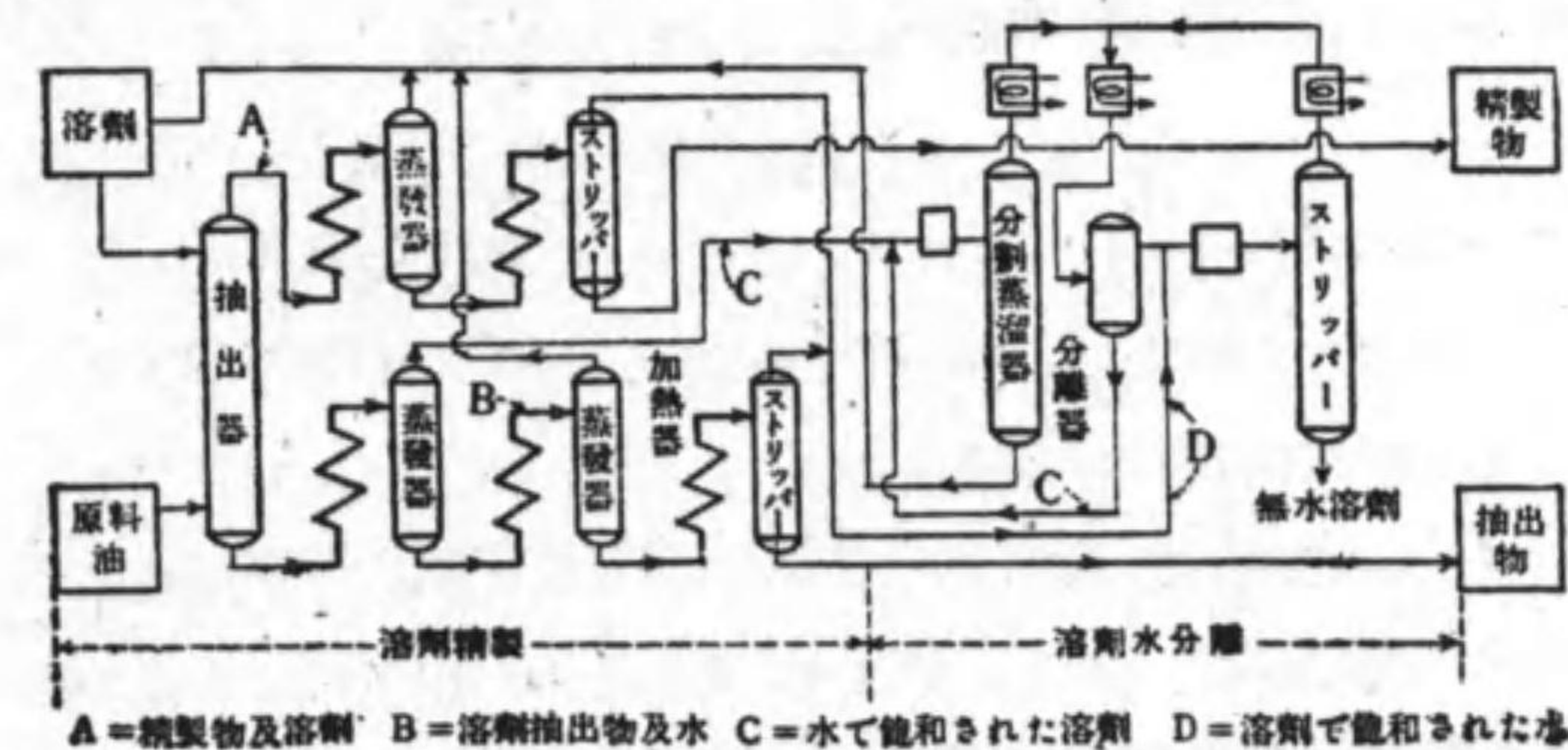


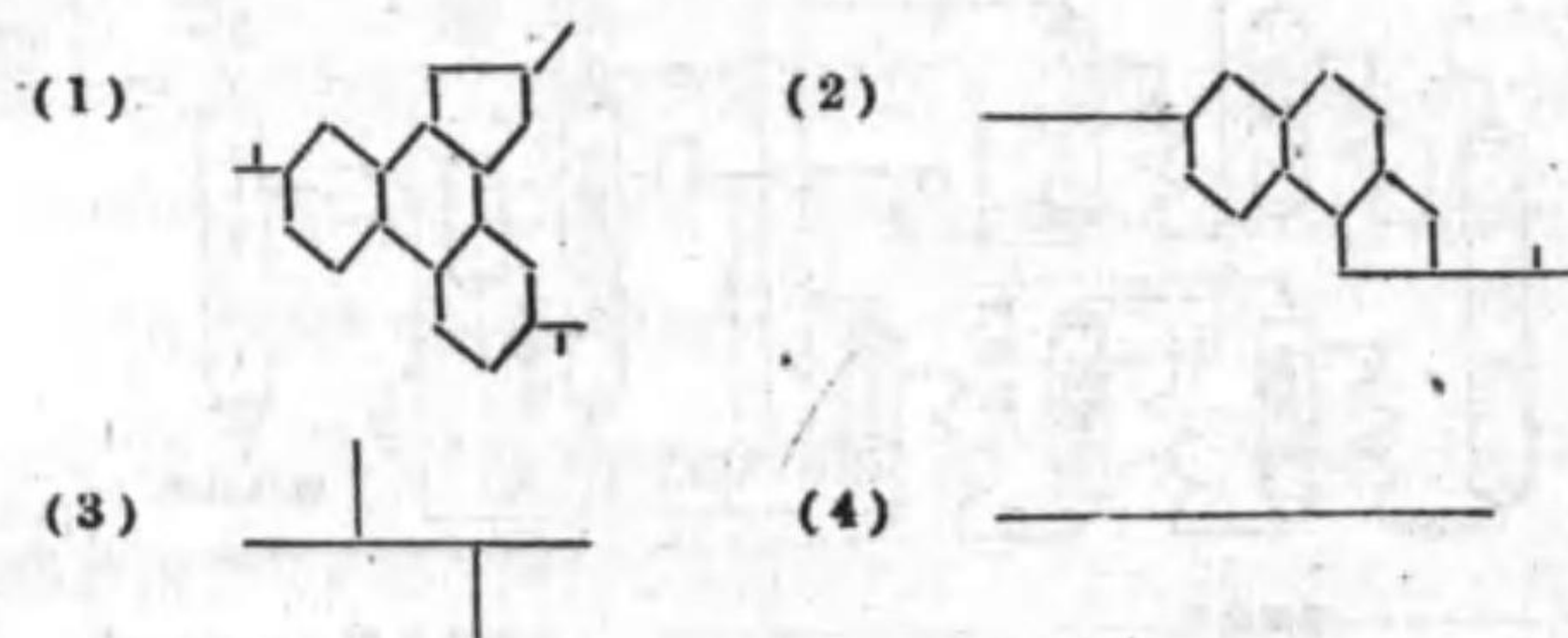
圖 24 の 14 機械油の溶劑抽出精製法

尙機械油と多少趣を異にするが、同じく減摩用に供する特種の減摩剤がある。例へば減摩用グリースは一種の糊状を呈し、各種機械の潤滑に用ひられるが、機械油に適量の脂肪油と消石灰又は苛性アルカリとを加へ煮沸して作り、機械油と石鹼との混合物から成る。尙石墨、炭酸石灰等を填充剤として加ふる事もある。

又旋盤油は普通にセーブ油と稱し、旋盤に用ひられるものであるが、機械油に少量の脂肪酸石鹼を混入したもので、水に會すると容易に乳化する。

尙潤滑油としては、植物性のもの、例へばヒマシ油の如きものも用ひられるが、一般的に見て炭化水素系のものが良いと考へられてゐる。

潤滑作用の理論に關しては、こゝでは論じないが、潤滑剤は、金属の接觸面間に、一分子層に近い薄層をなして存在するを理想とすべく、而して金属を腐蝕せず、温度による粘度變化小さく、引火點高く、凝固點低く、變質を起さず、粘度適當なる事を必要とする。以上の中で温度による粘度の變化は、一般に、(1)の如く側鎖短かく縮合環狀體から成るものが最も大きく、(4)の如き直鎖狀化合物は最も小さく、(2)(3)は(1)と(4)との中間で、(2)は(1)に、(3)は(4)に近い。



斯る事實並にその他の種々の性質から、理想的の潤滑油の合成が試みられつゝある。

(5) 絶縁油 電気絶縁用の油の中、重要なのは變壓器油とスウッチ油である。變壓器油は變壓器内に填充し、絶縁用に供せられるもので、絶縁性高く、水分を含まず、粘度低く、色良く、中性で、170°C以上の引火點を有し、酸化して沈滓の生ずる事少なきを要し、多くは油(ポータ 22度)を原料とし、之を再溜と精製とに附して製する。スウッチ油も大體同一の性質を必要とするが、特に絶縁力の大ききを要する。

(6) 重油 重油は燃料油とも稱せられる。之が製造は簡單であつて、ナフテン系原油ならば軽油分以下の沸點の低い部分を溜出し去つた残油をそのまま燃料重油となし得る。ナフテン系はパラフィンに乏しい故、凝固點低く粘度以下でもパラフィンは析出しない。パラフィン系原油では、軽油分以下を除いた残油を重油罐に入れて蒸溜し、ピッチ分を罐に残し、溜出した部分を燃料重油とする。所謂ピッチ抜き重油である。但しその際、ガス油其他を分取する事も出来る。

重油はバーナーでボイラー火床に噴出し燃焼せしめる。併しガス油其他と共にディーゼル・エンジンにも用ひられる。

(7) ピッチ 重油分を溜出したあとに残る残油物をピッチと稱する。石油アスファルトとして利用される。

(8) パラフィン其他 パラフィンはパラフィン系固形炭化水素であり、ワセリンは大體に於て $C_{18}H_{34} \sim C_{20}H_{42}$ のパラフィン族及びナフテン族である。パラフィンはパラフィン蠟又は石蠟とも云ひ、或種植物性芳香油、頁岩油、低温石炭タール等にも含まれてゐるが、特に石油中に多量に含まれ、現今市場にあるものは、主として石油パラフィンである。その成分は、大體に於て $C_{23}H_{48}$ から $C_{37}H_{76}$ までの直鎖狀正パラフィン炭化水素の混合物である。

パラフィンは、その沸點範圍が潤滑油のそれと等しいので、潤滑油の溜分

に入り、又罐残物に含まれてゐる。パラフィンを分別するには、之等の油分を冷却機にて $-6\sim-10^{\circ}\text{C}$ に冷却し、凝固する含蠟油を壓搾機にかけ、23~27 気壓の壓力で100時間以上壓搾する。油分は搾出され、パラフィン分は分別される。油分は尙蠟分を含む故に再び冷却壓搾する。

分離したパラフィンは尙 45~55% の油分を含み柔軟であるが、之を軟蠟と稱する。これから硬い蠟を作るには發汗法に附する。即ち軟蠟を發汗皿と稱する浅い鐵皿に載せ、水蒸氣管で加温した發汗室に入れ、徐々に加温して、熔融し、油分を滴下分離せしめる。而して最終の温度を調節して、蠟の硬度を定める。普通に 40°C 、 52°C 、 54°C 、 56°C と云つた温度にするが、高温な程硬い蠟が得られる。

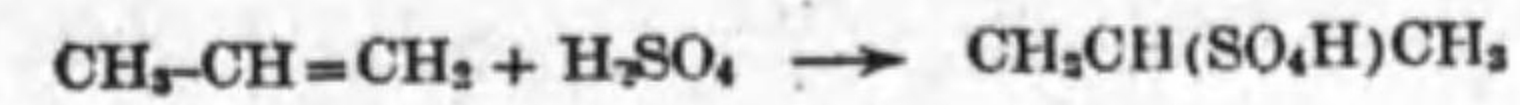
斯くして得るパラフィンは尙不純なので、更に精製に附する。普通に加温装置のある槽に入れ、 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ で硫酸洗滌をなし、次いで稀薄苛性ソーダ溶液で洗滌し、更に熱湯で洗ひ、次で空気を吹き入れて乾燥し、最後に $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ で酸性白土層を流過せしめる。

パラフィン蠟は蠟燭、パラフィン紙、謄寫版原紙、電氣絶縁物、靴墨、封蠟材、マッチ軸木浸漬等に用ひられる。

第5節 化学工業原料としての石油

石油は無数の炭化水素及び其他化合物の混合物であり、又之等の成分は、種々に變化せしめ得るので、化学工業の原料として利用する事が出来る。

一例を示すと、重炭化水素の熱分解の條件を適當に選べば、不飽和炭化水素のエチレン C_2H_4 、プロピレン C_3H_6 、ブチレン C_4H_8 等を作る事が出来る。そこで之等のガスを $-20^{\circ}\sim 0^{\circ}\text{C}$ で、壓力の下で硫酸に吸収させると、夫々のエステルが出来る。例へばプロピレンは



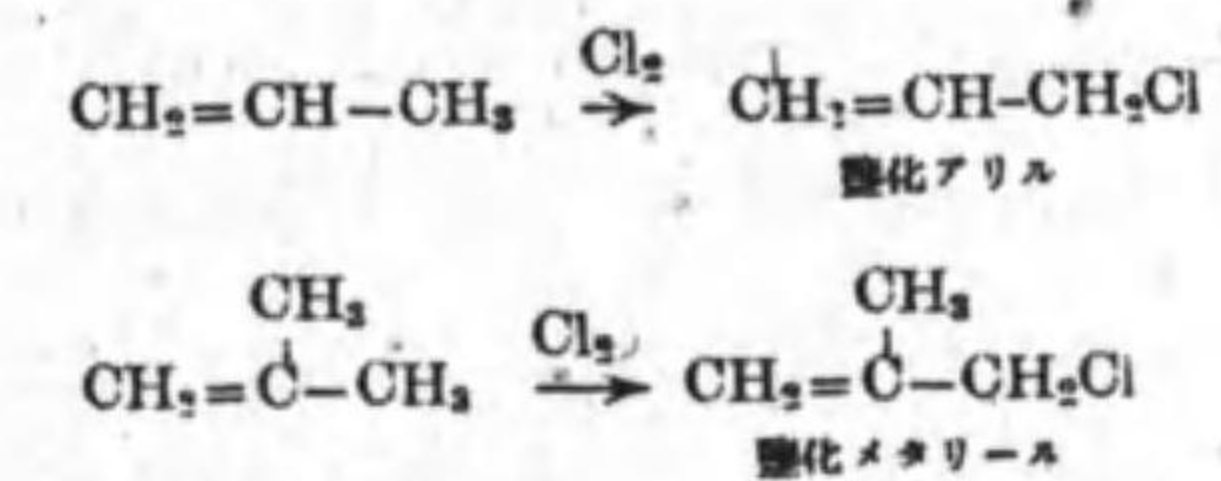
でエステルになる。吸収に低温を用ふるのは、重合を防ぐ爲めである。又吸収装置には、數個の吸収塔を用ふる。

次でエステル溶液は之を約 8 倍容の水で稀釋し、不溶解の上層を除き、鉛張の鋼製罐に入れて熱すると、イソプロピルアルコールが蒸溜して来る。

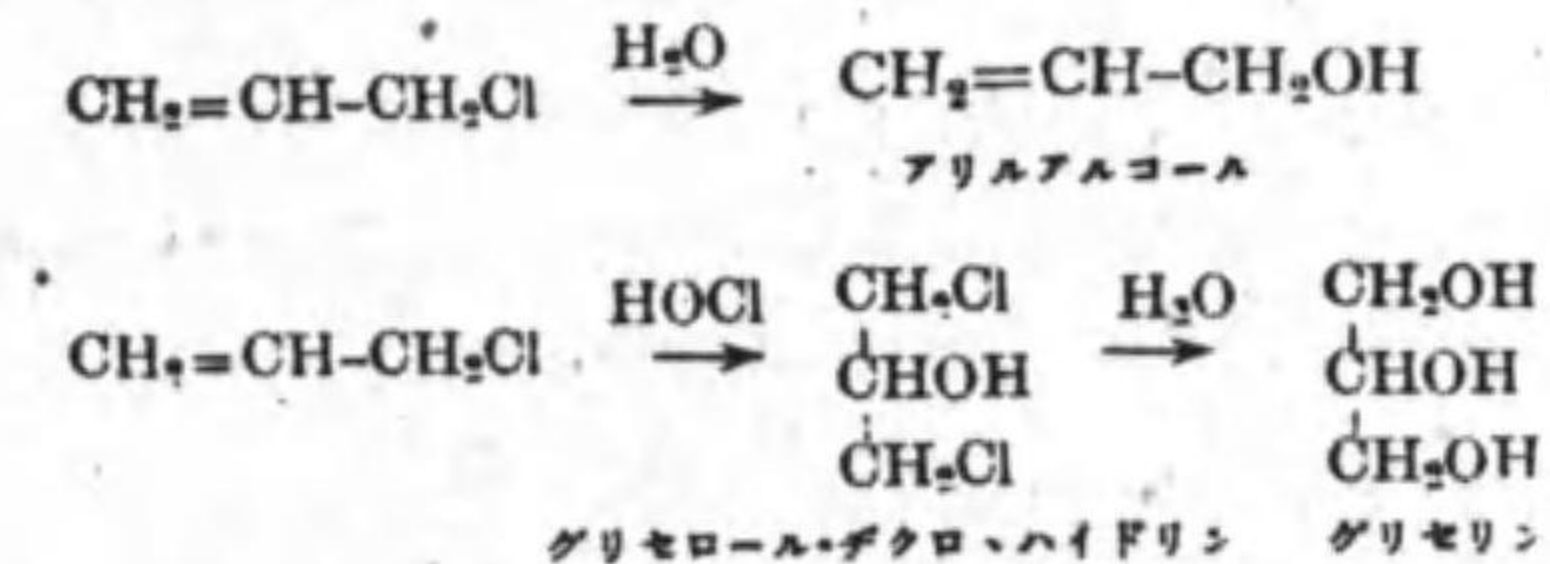


この場合、オレフィン分子に入る水分子は、最少の水素を有する炭素に、その OH イオンを與へる。従てエチレンを除いた外の場合には、第二又は第三アルコールが出來、第一アルコールは出來ない。

次に鹽素化を行ふと、鹽化物が得られる。例へばプロピレン及びイソブチレンからは夫々鹽化アリル及び鹽化メタリールが得られる。

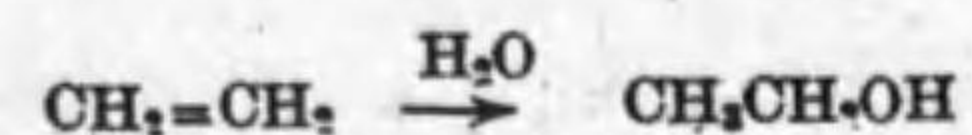


更に之等の鹽化物から種々のものが出来る。例へば



併し原料のガスの中には種々のオレフィンがある故に、一つの反応のみを行はす事は相當困難であるが、今後の研究によつては、その反應條件を見出す事も出来るであらう。

更にオレフィンを直接水和して



の如く、アルコールを作る事も熱力学的には可能であり、又オレフィンと脂肪酸とから、強無機酸又は ZnCl_2 等を觸媒とし、



の如くエステルを作る事も可能である。

尙石油の分解蒸溜で得るガス又は残滓中の不飽和炭化水素から樹脂を合成する事も出来る。サントレヂン Santoresin と稱するは、オレフィン又はデオレフィンを鹽化アルミニウムの存在で重合させたものであり、ビスタネックス Vistanex は金屬鹽化物の存在で、ガス状の不飽和炭化水素を重合させたものである。

第25章 頁岩油

第1節 總説

頁岩油は油頁岩 Oil shale を乾溜して得る鑛油で、炭化水素から成り、石油に類似した性質を有する。1847年スコットランドのヤング Young 氏が初めて同地産の油頁岩から採油し、爾來一滴の石油をも産しない英本土に取つて極めて重要な産業となり、殊に第一次歐洲大戰に際しては、英國の液體燃料に貢獻する處も多かつたが、大戰後は、外國石油の壓迫によつて衰微し、1935年以來殆ど休止の狀態に陥つたのである。その原因は地中深く埋もれてゐる頁岩の採掘に莫大な費用を要し、更に蒸溜其他に不利の點多く、經濟上採算が取れないにあつた。油頁岩は英國のみならず、世界到る處に産出するが、多くは同様の事情で工業として成立しなかつた。

然るに液體燃料の需要は、最近益々増大し、而も石油の産出は、將來に於てその需要に應じ得なくなるのではなからうかと憂へられてゐる。そこで頁岩油工業は改めて新しい技術的見地から再検討されて然るべきであるとの説が行はれてゐる。油頁岩は石炭層と共存する場合が屢々あるが、かかる場合には採掘上有利と考へられるので、研究の價値はあるであらう。

第2節 製油

油頁岩は油を油の狀態として含有してゐるのではなく、乾溜によつて初めて油を生成する物質を含むのである。この物質を油母 Kerogen と云ふ。油母の根元に就ては確説はないが、滿洲撫順炭鑛の油頁岩に就ては植物

根原説が稱へられてゐる。

撫順油頁岩の成分性質は岡村金蔵氏によると次の如くである。

撫順油頁岩成分		
比重		2.02~2.3
採油率		3.0~8.0%
揮発分		14.6~20.0 "
固定炭素		2.6~4.7 "
窒素		0.37~0.55 "
硫黄		0.3~1.51 "
發熱量		約 1420 Cal
乾溜成分	粗油	6.29%
	アンモニア水	9.47 "
	ガス	4.24 "
	残渣	10.00 "
	残渣の熱減量	12.00 "
燒滓成分	SiO ₂	61.50%
	Al ₂ O ₃	23.36 "
	Fe ₂ O ₃	7.91 "
	CaO	1.60 "
	MgO	1.27 "

採油は油頁岩の乾溜による。乾溜には外熱爐式と内熱爐式とあるが、後者が有利と考へられてゐる。

圖 24の1 に於て、A は内熱式乾溜爐で、耐火煉瓦で内張した鐵筒から成り、A₁ は乾溜室、A₂ は發生爐で、前者は内徑約 2.6 m、高さ約 5.5 m、後者は内徑約 8.06 m、高さ約 6.4 m である。油頁岩は、之を粉碎し、Y から A₁ に裝入し、爐 L から來る約 600°C の燃焼ガスにより室底から熱せられ、乾溜を起す。發生する油氣とガスは X により冷却器 B に導かれる。他方乾溜殘

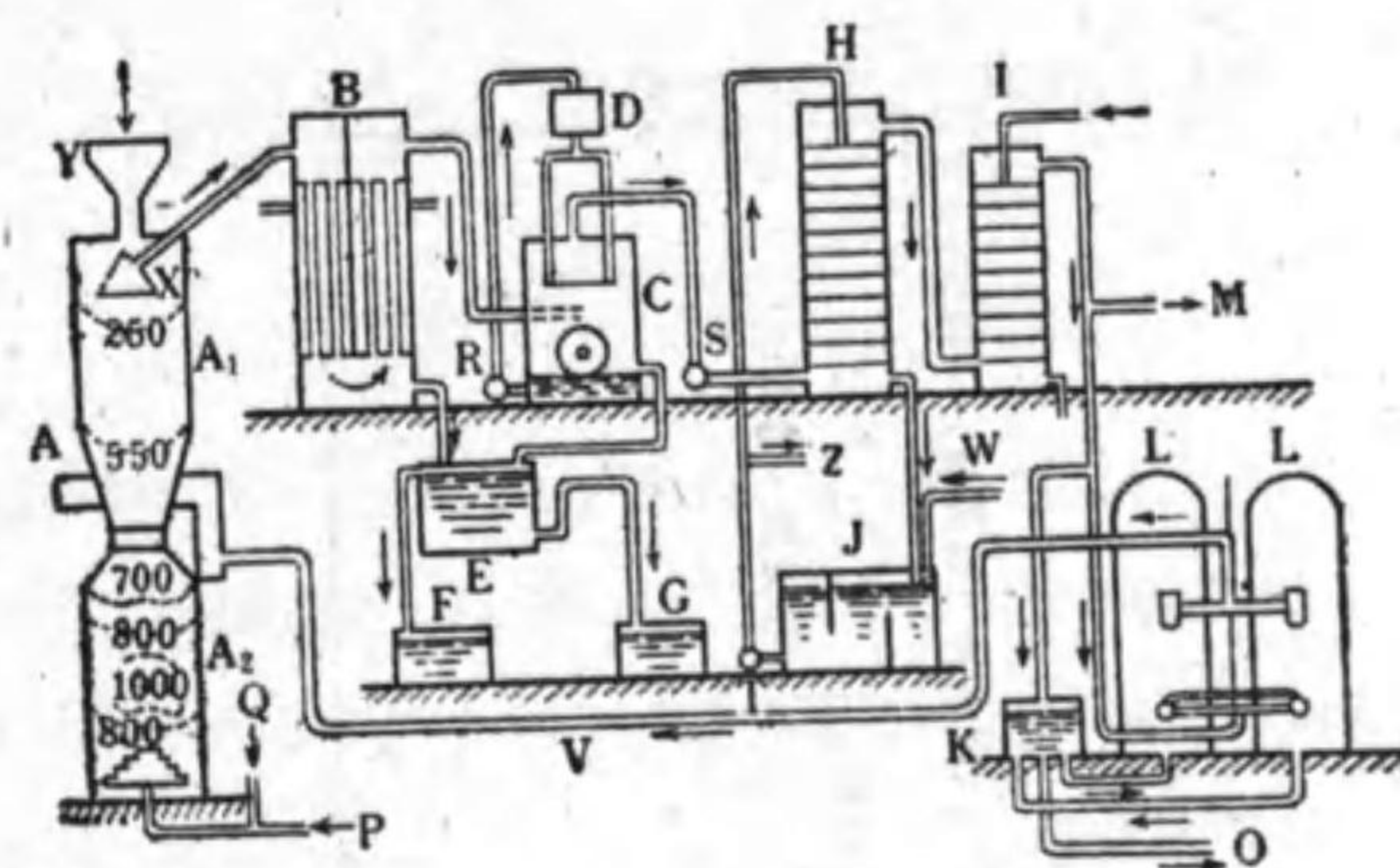
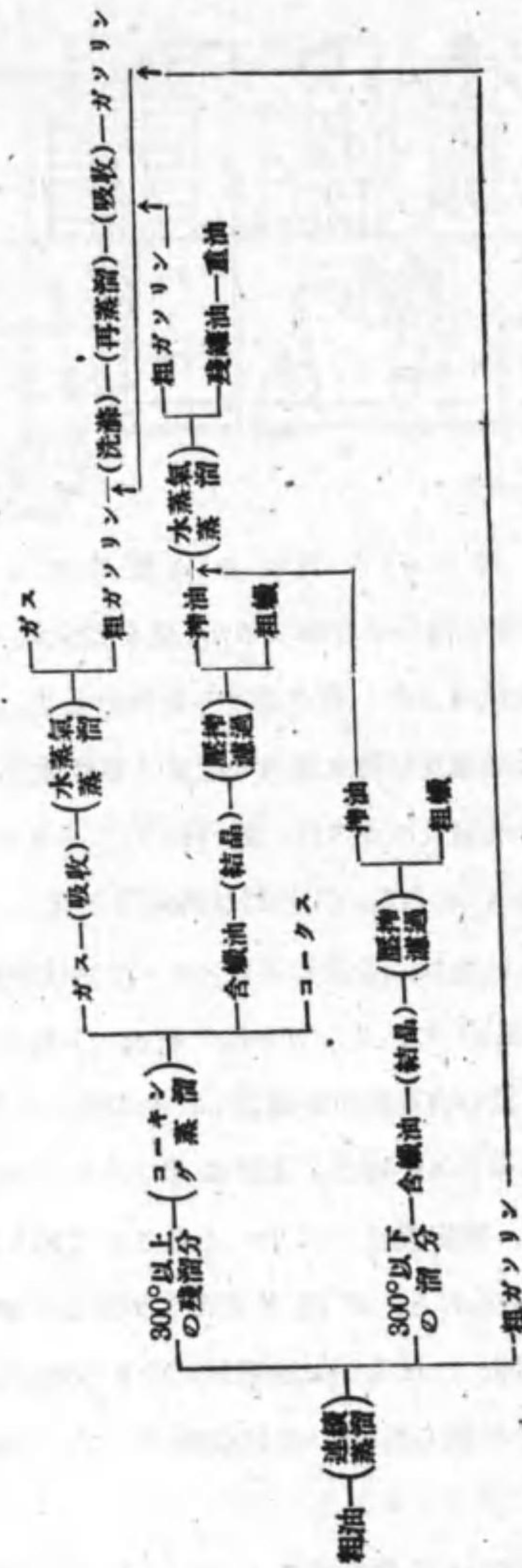


圖 25の1 頁岩油乾溜系統圖

渣は、固定炭素及び窒素成分を含有するが、之を發生爐 A₂ に落し、Q から水蒸氣、P から空氣を吹き入れ、發生爐ガスを作らしめ、之を乾溜室へ送り込み加熱を助ける。乾溜爐及び發生爐内の溫度分布は數字で示す如くである。

冷却器 B に入る油氣及びガスは、約 140°C であるが、冷却して約 70°C となり、次で採油器 C に入る。採油器は廻轉翼を有し、D から同様の油を掛け、油氣及びガスを洗ふ。油分及びアンモニア水は分離器 E に入り、分離せられ、夫々 F 及 G に入る。ガスはアンモニア吸收塔 H へ、その底部から入り、塔内の多數の有孔棚板を通過し、その際、上部から流下する硫酸に會し、硫酸アンモニウムを作る。硫酸は W から J に入り、ポンプ T にて塔 H へ揚げられ、硫酸濃度 40° Tw となるまで繰り返へし用ひられ、次で Z 管から貯槽へ送られる。塔 H から出るガスは、更に塔 I に入り、水洗され、一部は加熱爐 L に入つて燃焼し、残りの大部分はこれによつて熱せられ、V 管から A に送られる。K は切換バルブ、M は過剩ガス出口、O は煙道である。

以上で得た粗油は次の如く作業する。



第 26 章 液體燃料の合成及人造

第 1 節 總 說

液體燃料の需要は年々激増する。世界の石油はこれに應ずるに尙充分であるが、併し石油資源を持たない國々は、自國にある他の資源から石油を代用し得る液體燃料を作らうと考へてその研究を初めた。而もこの研究は單に技術的及び經濟的に重要なばかりでなく、學問的にも極て興味が深いので、各方面で考究されて來た。

石油代用の液體燃料としては、アルコールの如き可燃液體が先づ考へられる。勿論之等も一部の代用にはなる。併し各國の研究は、石油そのもの、或は石油に近似の性質を持つ液體燃料の合成又は人造に集中されてゐる。

斯くして、近年、種々の液體燃料の合成又は人造法が、發見又は發明されるに至つた。例へば合成法には、アセチレン或は一酸化炭素と水素とを原料として炭化水素を合成する方法、又人造法には、石炭の低温乾溜、石炭の液化、動植物油類の熱分解等がある。而して低温乾溜と、一酸化炭素と水素とからの合成法と、石炭の液化とは、既に工業化を見つゝある。液體燃料の合成又は人造は、技術的にも困難があるが、生産費が石油よりも高價となるので、經濟的に困難がある。併しそれだけに研究として興味が深いし、又之等もやがては克服されるであらう。

第2節 低温乾溜

石炭ガス製造の場合には、900°C以上の高温で石炭の乾溜を行ふが、その温度を500~600°Cとすると、乾溜生成物の性質が異つて来る。即ちタールの生成量は大となり、而もその成分はパラフィン系炭化水素に富み、又コークスは尙相当多量の揮発分を有し、無煙燃焼をなす。併しガスの発生は少なく、且つその成分は水素、一酸化炭素に乏しく、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_6H_6 に富む。

		高温乾溜	低温乾溜
石炭 1t	ガス	350~430 m ³	約 100 m ³
	コークス	600~700 kg	◇ 700 kg
	タール	40~50 t	◇ 120 t
	アンモニア液	70~80 t	◇ 80 t

低温タールは、そのまま重油の代用になし得るが、更に之を分溜し、ガソリン、軽油及其他の溜分に分つと、石炭 1t から約 10 kg のガソリンが得られる。併し斯く直溜したのでは、ガソリンの収量は少く、その性質も悪い。尤もクラッキングを行へばガソリンの収量は増すが残油の品質が悪くなる。依て最近では、低温タールを高温高圧で水素添加する事が行はれてゐる。その方法は、石炭の直接水素添加法と同様であるが、反応は容易である。之によると、石炭 1t からガソリン約 40 kg が得られる。而してその組成は、英國で研究された一例に見ると、芳香族炭化水素 33%、不飽和炭化水素 2%、飽和炭化水素 65%、オクタン價 75 で相当優良である。

併し本法で問題となるのは、コークスの處分法である。この種のコークスはコーライトと稱せられ、家庭燃料によいと云はれてゐるが、充分の需要は望み得ない。そこで近年は、之を水性ガス発生の原料に用ひ、フィッシャー法

と結び付ける事が考へられてゐる。

低温乾溜装置には、耐火煉瓦又は熱傳導を良好となす爲め鐵製レトルトを使用し、レトルトには、水平式、直立式、室式、回轉式等があり、又加熱方法には外熱式と内熱式とある。併し斯く諸種の型があるだけに、未だ最良の形式が定まつてゐないと云つてよい。

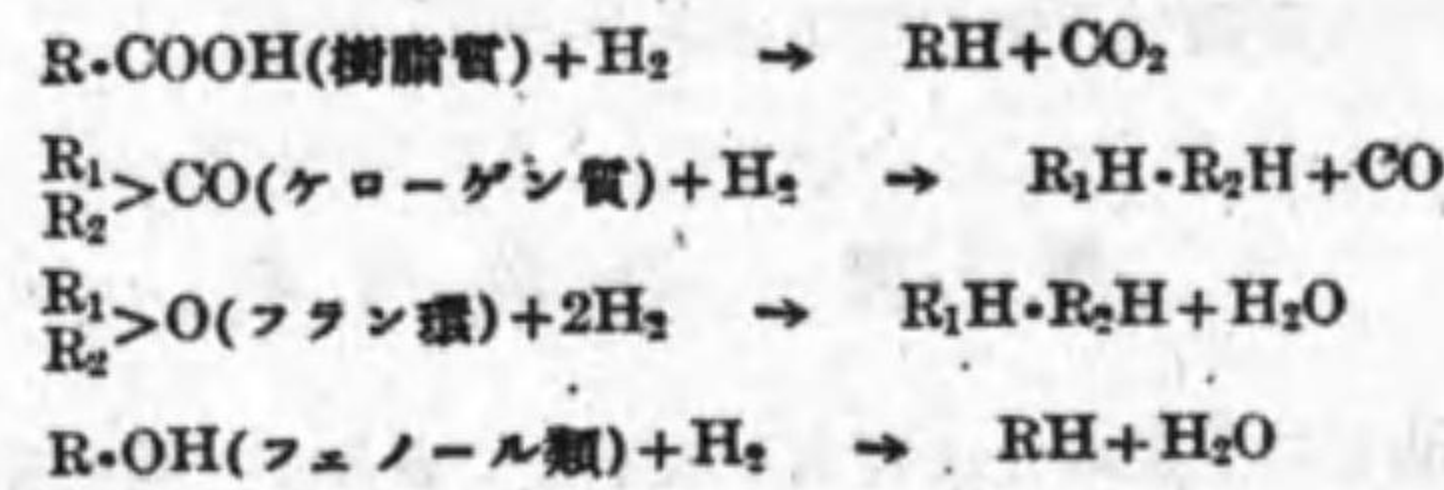
第3節 石炭液化

石炭と石油との主要成分は炭素と水素とであるが、兩成分の比は、夫々異り、水素の含量に就て見ると、石炭では瀝青炭で約 6%、無煙炭で約 8% であるが、石油では航空用ガソリンで約 15%、燃料油で約 12% であつて石油の水素含量は、石炭のそれより倍以上も多いのである。そこで常識的に石炭に水素を添加して、石油に於けると同量としたら、石炭が石油に變化するだらうと考へられるのである。

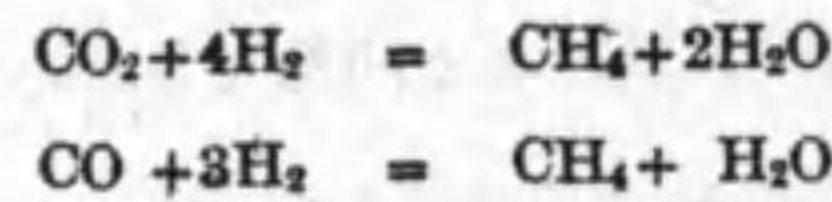
ドイツのパーギウス Bergius 氏は、この理に基いて、1918 年に、石炭及びその類似物に、高温高壓の下で水素を反應せしめ、液状又は可溶性化合物を製造する特許を得、石炭を 400°C、200 氣壓の下で水素で處理し、石炭の 55% までを液化し得る事を示したのである。次で本法は、パーギウス氏自身により、又各國多數の人々により研究されたが、1926 年、ドイツの I.G. 染料會社が、その特許権を繼承し、更に研究を行ひ、石炭を粉碎し、これにタール油又は重油を混合し、泥状となし、觸媒を使用して液化する方法を發明した。觸媒としては酸化鐵、硫化モリブデン、硫化タングステン等を使用する。接觸作用は著大ではないが、石炭中の硫黄化合物を定着する作用を有する。水素の消費は石炭の 5~10% である。石炭としては一般に酸素に富み、揮発分の多いものが油化率多く、褐炭の如きは、油化率が 90% 以上

である。併し粘結性の大きい石炭は油化率が少ない。又無煙炭は油化しない。

液化中に起る反応は極めて複雑したものであらうが、之を分り易く説明すると、



の如く、酸素が CO_2 , CO , H_2O として除かれ、その残りの炭化水素は飽和化合物を生成する。併し同時に熱分解により、高級分子化合物は低級分子化合物に變り、又 CO_2 と CO とは夫々水素と反応し



の如くメタンと水とを作る。實際に石炭液化の生成ガスの主成分はメタンと水とである。

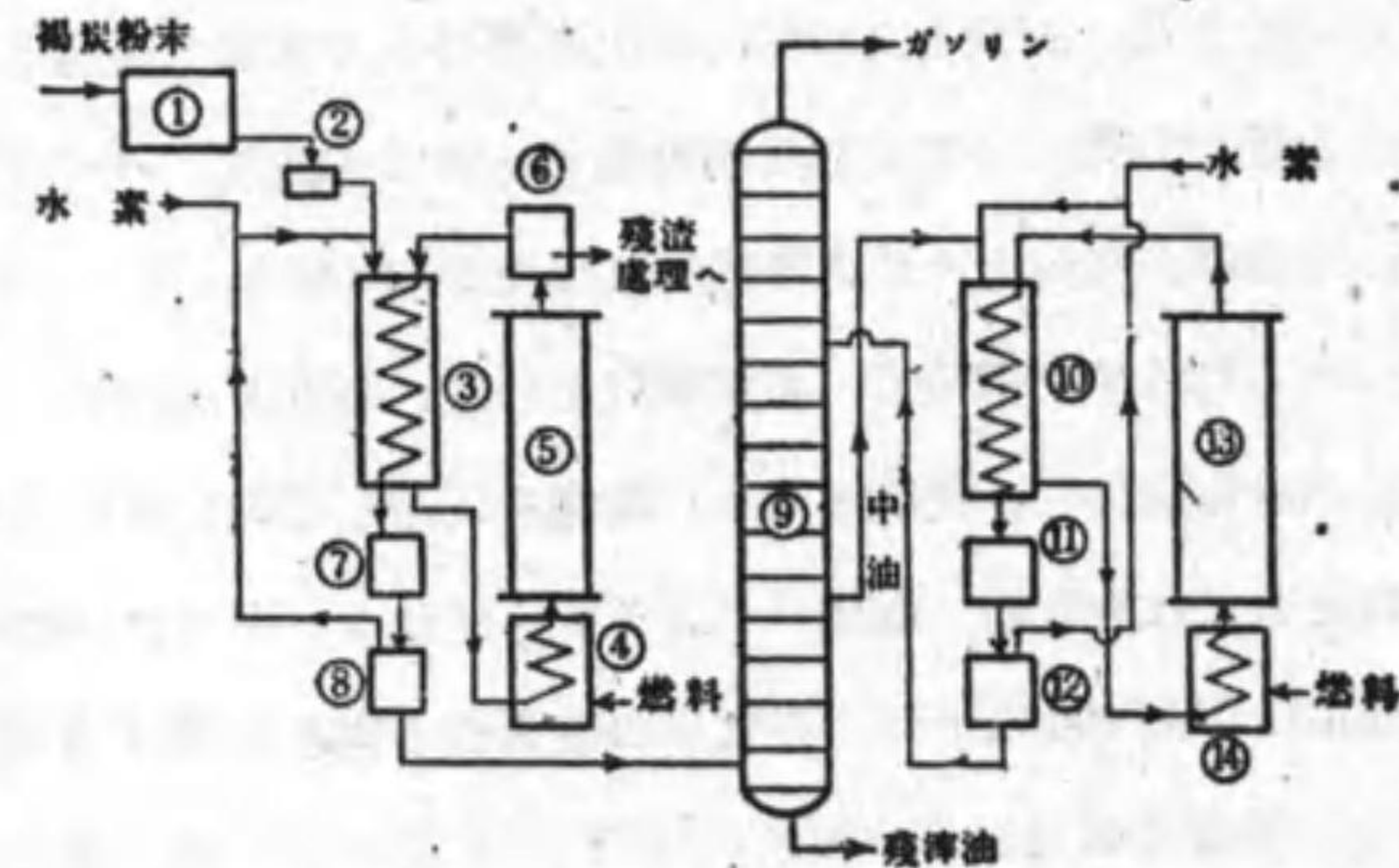


圖-26の1 石炭液化系統圖

石炭液化の實際装置は明らかでないが、ドイツ I.G. 社のロイナ Leuna 工場で褐炭の液化に用ひられてゐるものは圖 25 の 1 の如くであると云はれてゐる。

褐炭粉末を混和器 1 に入れ、之にその約 50% の油と 5% の酸化鐵とを加へ、混合し、2 を経て、熱交換器 3 に送り、反應罐 5 から來る熱油氣で豫熱し、更に豫熱器 4 で熱し、反應罐 5 に送る。水素は熱交換器の前で褐炭原料に混合する。反應罐の中で、 $450\sim 500^\circ\text{C}$ の下で $200\sim 250$ 氣壓の水素で作用され、褐炭の大部分は液化する。生成するガス及び油氣は罐頂から抜き、分離器 6 を経て熱交換器 3 へ通し、冷却器 7 分離器 8 を経て、精溜塔 9 へ送る。ガソリン分は塔頂から採集する。中油分は、之を水素と混じ、熱交換器 10 を経て、豫熱器 14 へ送り、更に第二反應罐 13 に入れ、 $450\sim 500^\circ\text{C}$, 200 氣壓の下で水素添加を行はしめ、ガソリンとなし、之を熱交換器 10、冷却器 11、分離器 12 を経て精溜塔へ送る。精溜塔で出る残滓油は石炭の混加用に用ふる。

石炭液化成績

(大島義清著、燃料及燃機概説)

原料	石炭(乾燥)(灰分 6%)	1,000 kg
	酸化鐵	50 ♪
	水素	50 ♪
生成物	油化物(混加用重質油共)	525 ♪
	ガス	235 ♪
	水	75 ♪
	アンモニア	5 ♪
	コークス	240 ♪
	損失	20 ♪
	<hr/>	1,100 ♪

ガソリン組成

(英国 Fuel Research Board)

100°Cまでの溜分	40%
100~200°Cの溜分	58%
芳香族炭化水素	24%
不飽和炭化水素	7%
飽和炭化水素	41%
ナフテン	28%
オクタン価	88

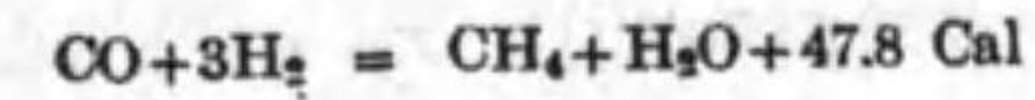
反応罐は、最も重要であるが、英国 I. C. I 社の日産 300 t の液相反應罐は、クロム・モリブデンを含む特殊鋼で作られ、直径 1.3 m、高さ 16 m である。

尙石炭の代りに石炭タール、石油重油等を用ふる時は、作業は容易となる。獨逸では、石炭そのものゝ液化よりは先づタール、重油の水素添加によるガソリンの製造が實行され、その製品をロイナベンチンと稱し市場に出してゐる。

尙以上と類似の方法にポット・ブロッホ Pott-Broch 法がある。石炭をテトラリン、フェノール等の溶剤で、高壓の下で、400°C 内外で浸出する。石炭の 80~90% が、瀝青質となつて抽出される。之をそのままディーゼル燃料として用ふるもよいが、更に水素添加するもよい。併し本法の工業的價値は未だ未知である。

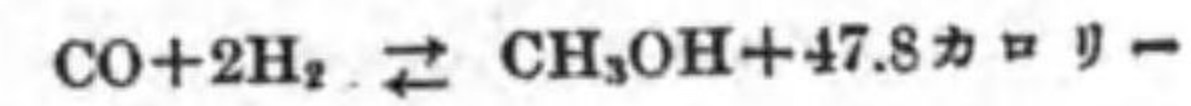
第 4 節 一酸化炭素と水素とからの合成

一酸化炭素と水素とをニッケル觸媒上で反應させると、サバチエ Sabatier の研究にある如く



でメタンを生ずる。併し反應の條件によつては、メタンの外に、メタノール即ちメチルアルコール及其他の高級アルコール類、脂肪酸類を生じ、又他の條件に於ては種々の炭化水素を生ずる。

メタノール CH_3OH は木精で、木材乾溜の章で述べた如く、フォルムアルデヒドの原料、塗料の製造其他に使用せられ、従來は木材乾溜によつて作られたが、現在では CO と H_2 との等容混合物を、金屬酸化物の存在で 150~200 氣壓、300~600°C の下で熱して合成される。例へば ZnO を觸媒とし、200 氣壓、370°C の下で熱し、



にて合成される。この反應に於ては、壓力を絶對必要とし、之によりメタノールを濃縮せしめる時は、反應は左から右へ進行し、 $\text{CO } 1\text{m}^3$ と $\text{H}_2 \text{ 2m}^3$ と

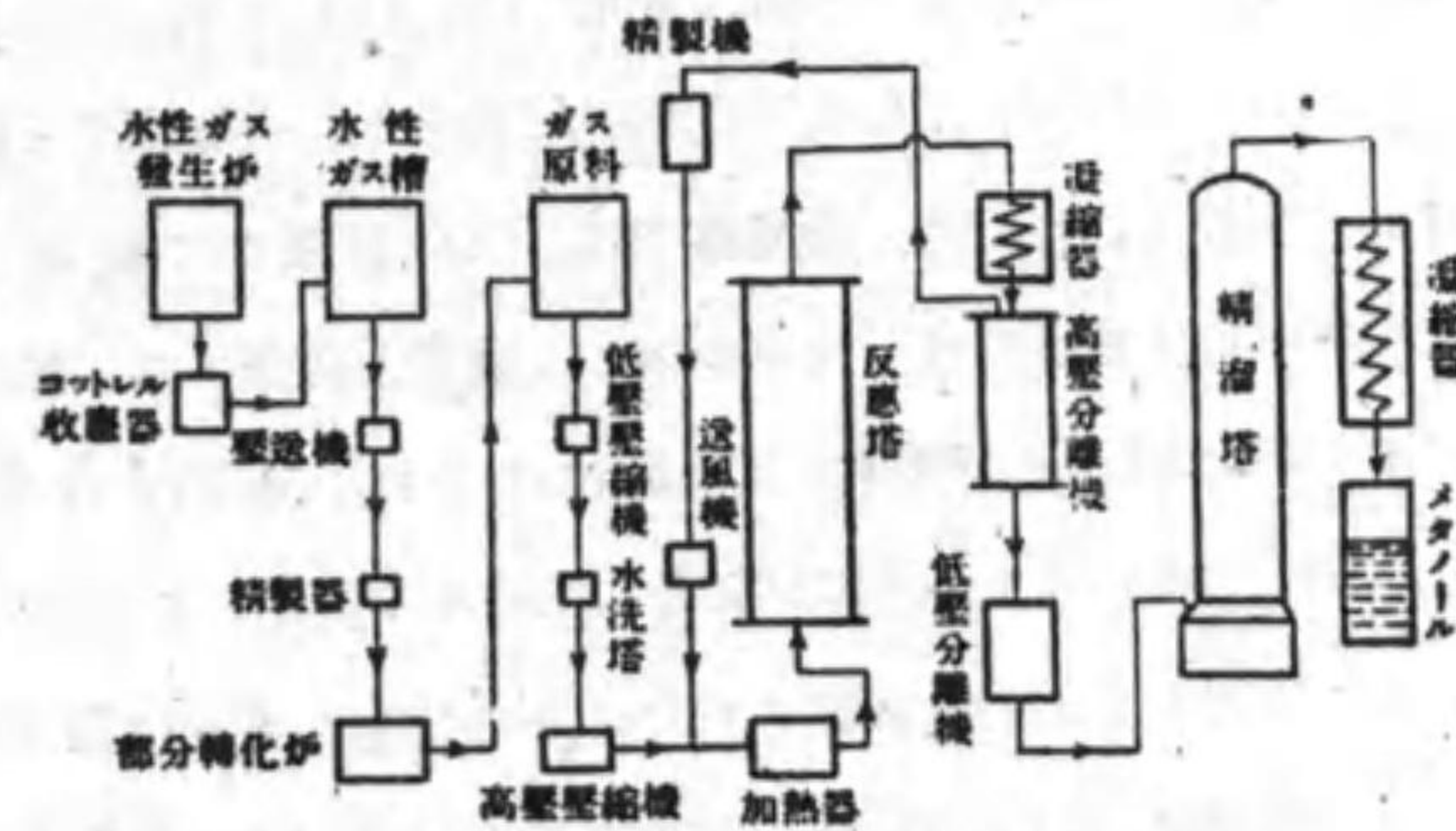


圖 26 の 2 メタノール合成系統圖

からメタノール 476 g を得られる。水分約 5% を有する外は微量の副生物を含有するのみで純粋に近い。製造装置の要旨は圖 25 の 2 の如くである。

メタノールは内燃機燃料として一部に於ては推賞されて居るが、一般には發熱量少なく、機関内で早期燃焼を起し、アルミニウム等の輕金屬を侵す等の缺點があると云はれてゐる。

次にフィッシャー Fischer 氏は、1926 年に一酸化炭素と水素との混合物を觸媒の存在で常壓の下で 300~400°C に熱すると、炭化水素が出来る事を發表した。この際觸媒として、鐵屬金屬を用ふると、



なる反應が起り、酸素は二酸化炭素として除かれるが、ニッケル又はコバルトを用ふると



にて酸素は水として除かれる。

之等反應の機構をフィッシャー氏は次の如く説明した。CO と H₂ とは觸媒の表面に吸着され、CO は觸媒の活性面と化學的に結合し、炭素原子と酸素原子との結合は弱められる。この時、鐵觸媒では、CO が來つて酸素と化合し、ニッケル、コバルト觸媒では、水素が來つて酸素と化合する。觸媒の表面にはカーバイトが出来、之が觸媒により活性化され、水素と化合し、-CH≡, CH₂=, CH₃- 等を作り、之等が重合して種々の炭化水素を作る。

本法は、ドイツに於て半工業的に試験された。その装置の要旨は圖 26 の 3 の如くである。その成績は CO 1 容, H₂ 2 容の混合ガス 1 m³ から人造石油 110 g が得られるとの事である。そしてその組成は、合成の條件で異なるが

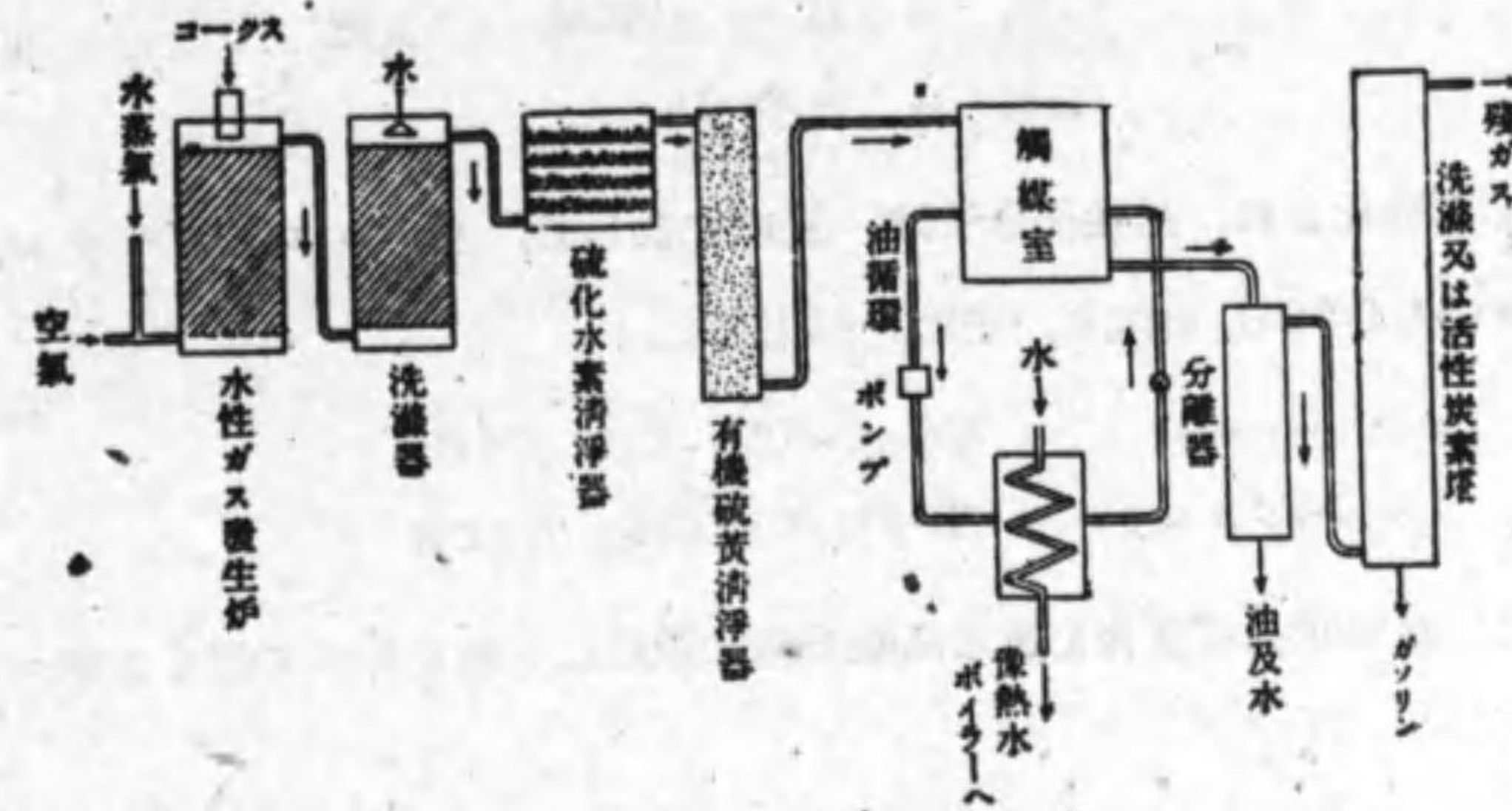


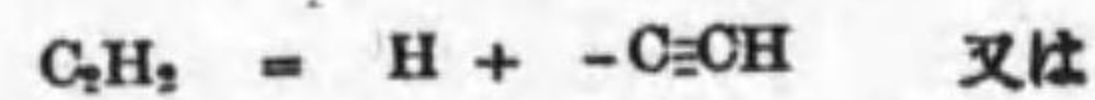
圖 26 の 3 フィッシャー合成燃料系統圖

環状化合物は微量で大部分は鎖状化合物から成り、而もオレフィン系が 50% 内外を占めてゐる。油は分溜し得るが、元來輕質油に富み、ガソリンとして使用出来る。併し一般にオクタン價が低いので、ベンゾールを配合するを可とする。

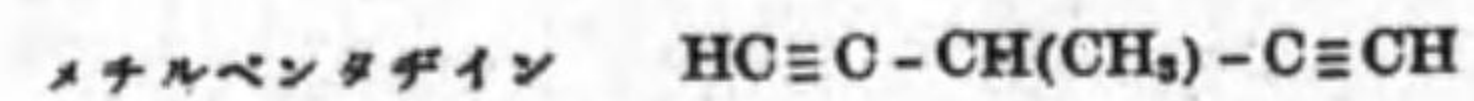
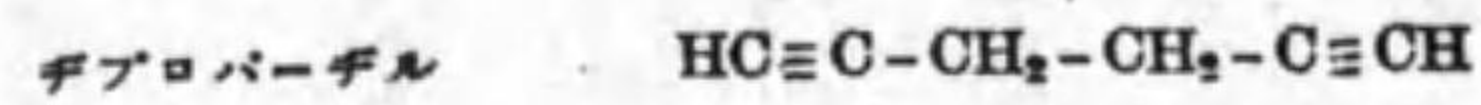
以上の方法を工業的に實施するに當つては、化學反應の調整も勿論重要ではあるが、之を遂行せしむる装置、殊に合成装置に特別の設計を要し、技術的にも幾多の難點があると考へられる。そして品質は問題ないとしても、生産費を安くする事が、先以て必要であると考へられる。併し獨逸ではフィッシャー法で得た合成燃料をガソール、コカジン等と稱して、既に市場に出してゐた。

第 5 節 アセチレンの重合

アセチレン C₂H₂ は不飽和化合物であるが、之に低温で無聲放電すると、アセチレン分子は



の如く活性化され、活性化分子は、互に化合して、ヴィニル・アセチレン $H_2C=CH-C\equiv CH$ を生じ、更に之が化合し、



を生じ、次で漸次に重合を進め高級不飽和鎖状化合物を作つて行くと考へられる。

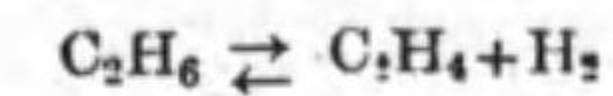
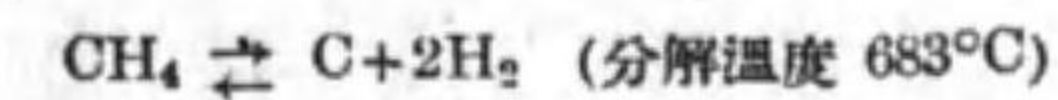
然るに熱反応の下で重合せしめる時は、反応は別方向に進み芳香族炭化水素を生成する。その際アセチレンの 3 分子が何等かの方法で結合し、ベンゾール核を作ると考へられるが、その方法に関しては未だ定説がない。

アセチレンの重合による液體燃料の合成は内外多數の人々により研究されてゐるが、その實驗室裡の結果によると、磁製管中にコークス、石英、軽石珪酸ゲル、活性炭等を充填し、約 $650^\circ C$ でアセチレンを通し、重合を行はしめる。一例に於て、アセチレンの 70~90% に相當する液體炭化水素を得られる。その主成分は芳香族炭化水素で、ベンゾールに富むが、尙不飽和炭化水素をも含有する。之を分溜すればガソリン、軽油、重油等が得られる。未だ實驗の範囲を出ぬが、今後大に研究する必要がある。

第 6 節 氣體炭化水素からの合成

氣體炭化水素として自然界並に石油蒸溜工業其他で最も多く産出するものはメタンであり、次でエタン、プロパン、ブタンである。

之等のガスは本來高温にて分解し、



の如く水素を放出し、炭素又は炭素に富む炭化水素となるが、同時に高級炭化水素の生成を伴ふ。メタンを $1000^\circ C$ 以上に熱すると、オレフィン、チオレフィン、アセチレン、芳香族等の炭化水素を生ずる。一例に於てメタン $1000 m^3$ からベンゾール 50~60% を含むタール 200~250 kg を得られると云はれてゐる。エタン、エチレン等に就ても同様の實驗がある。併し原料の價格、合成方法から見て未だ工業化は困難であると云はれてゐる。

第27章 木材乾溜

第1節 總説

木材は之を空氣と遮斷するか、又は空氣の供給を制限して加熱すると、分解を起し、木炭、液體、ガス體を生成する。之を木材乾溜又は炭化と稱する。

乾溜生成物の種類、量及び性質は、樹種及び乾溜條件で異なるが、その液體成分は、闊葉樹の場合には、主として醋酸、メチルアルコール(メタノール、木精)の水溶液及びタールから成り、針葉樹の場合には、その外に尚テレピンを含んでゐる。

闊葉樹の乾溜は、曾ては醋酸、メチルアルコール及びアセトンを得る目的で、各國で盛に行はれたが、之等の藥品は、現在では合成によつて安價に得られるので、藥品を目的とする乾溜は、昨今あまり行はれない。併し本邦では、木炭の製造を目的として、闊葉樹を盛に乾溜してゐる。尤も此の場合には、副産物の回収を行はないが、現下の國情では、甚だ勿體ない譯で、回収すべきである。

針葉樹の乾溜は、米國、佛國では、テレピンを得る目的で盛に行はれ、本邦でも、松根油を得る爲めに、松根の乾溜が行はれてゐる。

本邦の木材乾溜は、むしろ的確に、木炭製造と云ふべきだが、専ら山間に於て、極めて原始的な方法で行はれてゐる。併し木炭の産額は相當に多く、昭和8年には1,977,696トンに達してゐる。

木炭の用途は、家庭用70%、養蠶用7%、製鐵冶金用8%、製薬用1%、其他19%で、其他の中には、金銀漆器研磨用、活性炭等が含まれてゐる。

第2節 乾溜又は炭化

1. 木材乾溜反應

木材の組成は別章に詳述したが、木材は之を乾溜すると、100°C内外で分解し初め、その分解は200°Cまで徐々に進行する。この期間には水分の蒸發が主として起る。次で275°Cとなると、分解は急激となり、CO₂、COが發生し、醋酸、メチルアルコール、木タールが溜出する。この時期の反應は發熱で、溫度は上昇するが、380°Cとなると、木材は炭化し、醋酸、メチルアルコール、木タールの大部分は溜出し、炭化水素ガスが發生する。更に溫度が上ると、溜出分は大して増加しないが、木炭は炭素に富むものとなる。

木材乾溜生成物 %

		物	松	
ガ ス	{	CO ₂	10.92	10.13
		CO	4.22	3.74
		CH ₄	0.47	0.59
		C ₂ H ₄	0.20	0.23
液 體	{	醋 酸	6.04	3.50
		メチルアルコール	2.07	0.88
		アセトン	0.20	0.18
		醋酸メチル	0.03	0.01
		有機物質(醋石中)	5.89	8.03
		タール	8.11	11.79
		水 分	26.58	22.27
木 炭	34.97	37.83		
損 失	0.30	0.82		
		100.00	100.00	

2. 木炭製造

木炭の製造、即ち炭焼の方法には種々ある。

(1) 無蓋法 本法は野天に粗朶材を推積し、點火し、その上に原料の木材を置き、更に粗朶で覆ひ、蒸焼して炭化せしめる方法であつて、軟質の消炭が得られる。

(2) 坑内法 本法は地中に坑を掘り、その中に木材を詰込み、炭化する方法であつて、懷爐灰の製造等に用ひられる。

(3) 堆積法 本法は地上に木材を圓堆形に縦積又は横積にし、その上を粗朶及び土で覆ひ、堆積の下部に數個の通風孔を設け、炭材の一部に點火し、その燃焼により炭化する方法で、極めて軟質の炭が得られる。伏焼とも稱へられる。

(4) 窯窯法 本法は炭燒窯を築造して炭化を行ふ。最も進歩した方法で、我國で廣く行はれてゐる。本法にも數十種の種類があるが、大別して、土窯と石窯とにする。土窯では窯内消火法を用ひ、石窯では窯外消火法を用ふる。

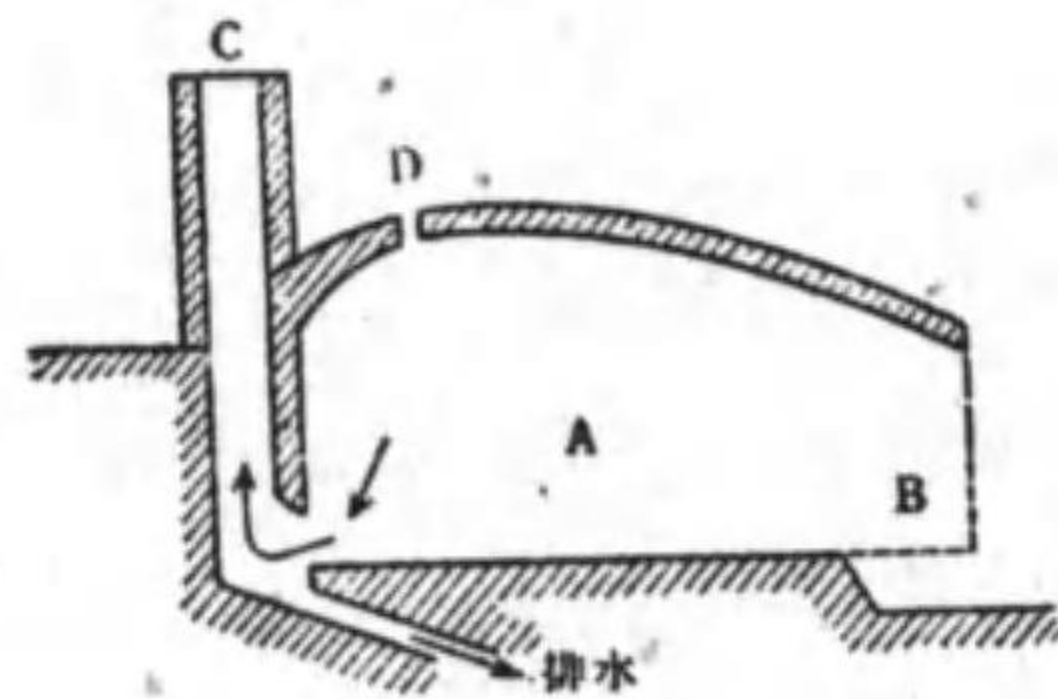


圖 27.1 木炭窯

窯は圖 26.1 に示す如く、一般に馬蹄形の水平横断面をなし、天井は弓形をなす。土窯は土のみで築き、石窯は石で積む。窯 A は先づ柴、木屑等を燃やして乾燥し、次で之に直径 9 cm 長さ 70 cm 位の木材を縦に並べて詰め、次でその上に横に並べる。而して點火室 B で木材の一部を燃焼し、火焰が傳

播するを見て窯底の風口を残し、他の口を閉鎖する。但し天井は木材を推積した後に築くもよく、土窯ではかくするを常とする。

點火した後は、煙突 C の煙の色と臭氣とを見て、適當に通風を調節し、煙切れが近付かば、通風を漸次大とし、補助排煙口 D も開き、次で温度を高め、俗に云ふネラシ (精煉) を行ふ。4~5 時間を要する。

石窯にありてはネラシが終ると共に、赤熱した木炭を前側から掻き出し、砂、灰、粉炭から成る消粉をかけて消火する。火取法と稱する。本法では、炭化温度は 300°C 内外であるが、ネラシ温度は 1400°C 内外に達し、その木炭を堅炭又は白炭と稱する。

土窯では、ネラシが終ると共に、通風と煙道とを密閉し、一晝夜乃至二晝夜放置し、冷却し、木炭を取り出す。炭化温度は 450°C 内外であるが、ネラシ温度は 800°C 内外である。この種の方法は室内消火法又は火消法と稱し、その木炭を土窯炭、軟炭又は黒炭と云ふ。製炭時間は 1~20 日を要する。

木炭の種類は、製法、樹種、産地等で異なるが、樹種としてはカシ、クヌギナラを主とし、シビ、クリ、ケヤキ、サクラ等も用ひられ、カシ炭は堅炭にて火力強く、ナラ、クヌギは軟炭で火付はよいが、火持は悪い。

3. 副産物採集

木材乾溜に於て、一方に木炭を生ずると共に、他方に醋酸、メチルアルコール、木タール及びガスを生ずる。之等副産物の中で、醋酸の採集は、最も簡單で、上記の炭燒窯では、煙出口の先端に凝縮器と受器とを附すればよい。炭燒の初期には煙出口から水蒸氣が出るが、之が終ると苛煙と稱し、醋酸を含む黄色煙が出る故、之を凝縮器へ送る。凝縮器には、土管又は空洞の竹を用ひ、空氣冷却し、凝縮物は桶に集める。大體に於て、木材に對し約 4%

の醋酸が、濃度 12% の溶液として得られる。普通これに石灰を加へて、中和し、砂濾して不溶解分を除き、上澄液を煮詰めて濃縮し、乾燥し、醋石とする。褐色で醋酸石灰 75% 内外を含む。

前記の方法は副産物の採集に對しては甚だ不完全なので、醋酸の回収は少なく、メチルアルコールは得られない。併し木炭を目的とし、之を最も安價に作る方法としては最も有利である。

副産物の回収を目的とする場合には、レトルト式乾溜装置を用ふるを可とする。本邦では、現在全く行はれてゐないが、資源の完全利用と云ふ點から考へると、一考の價値はある。その装置には種々あるが、獨逸のマイヤー式乾溜装置が最も良好である。

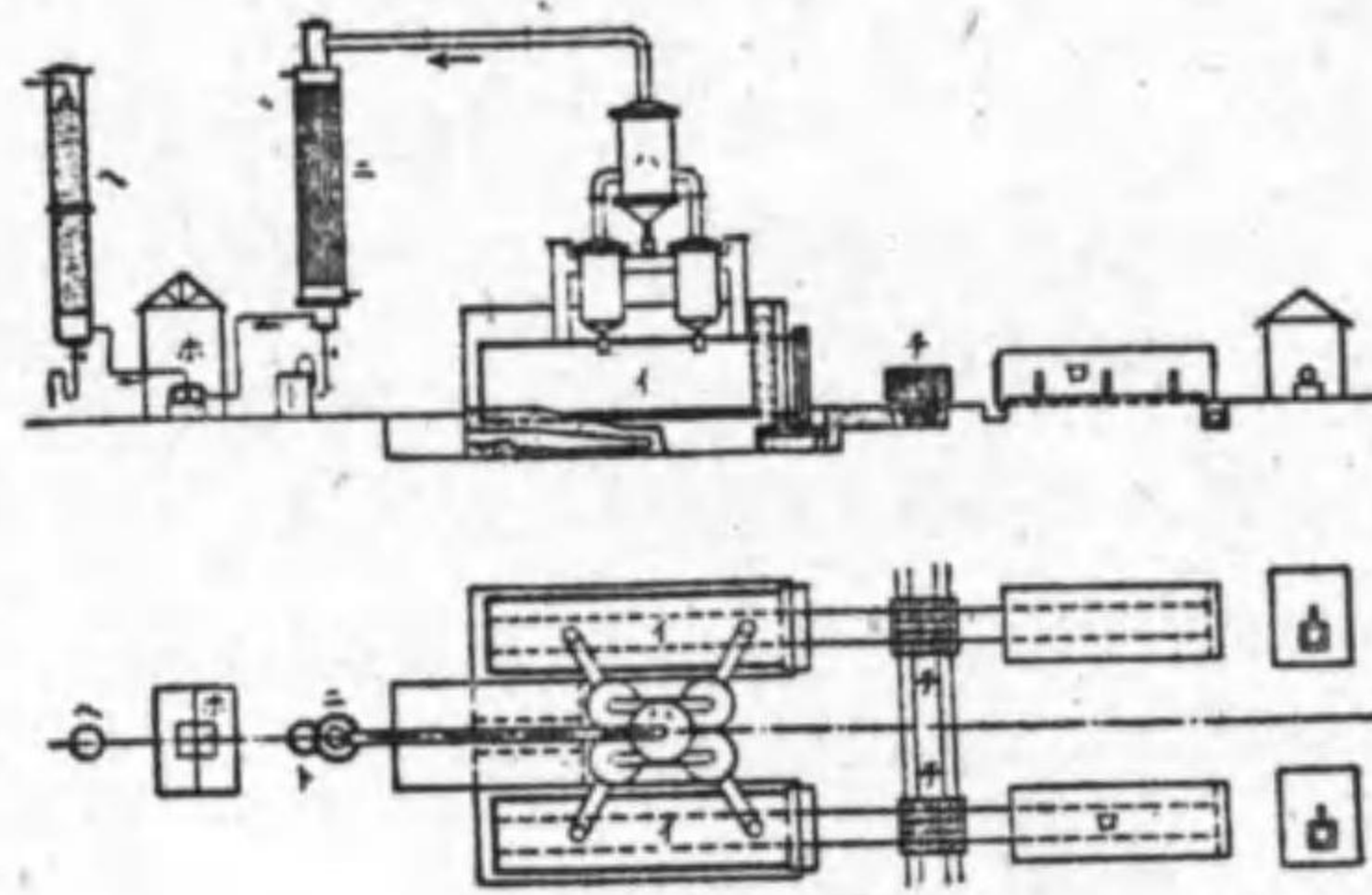


圖 27.2 マイヤー式木材乾溜装置(小林久平氏作圖)

木材は炭車(チ)に積み、レールによつてレトルト(イ)に入れる。炭車は鐵棒から成り、レトルトは煉鐵製で直径 2m、長さ 10 m の水平圓筒である。レトルトは外部から熱するが之に木ガスも併用する。約 24 時間熱するが、最後の數時間は外部よりの加熱を止める。溜出物は、タール分離器(ハ)に入り、タールを分離し、多管式直立冷却器(ニ)入り、醋酸分を凝縮する。この際メチルアルコールも共に凝縮する。凝縮物は受器(ト)に溜る。更にガス分は扇風機(ホ)により、スクラッパー(ヘ)に入り、殘存する醋酸分を凝縮する。この分は前の醋酸分と共に、後述の如く處理す

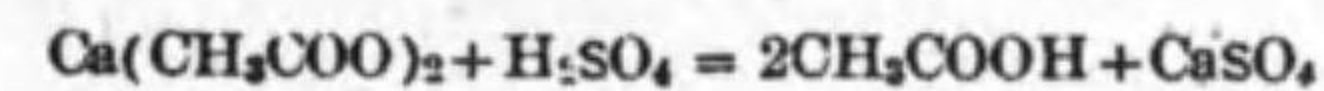
木材は炭車(チ)に積み、レールによつてレトルト(イ)に入れる。炭車は鐵棒から成り、レトルトは煉鐵製で直径 2m、長さ 10 m の水平圓筒である。レトルトは外部から熱す

る。木ガスはレトルトに戻し加熱に用ふる。木炭は冷却器(ロ)に出して放冷する。

以上の副産物は次で夫々處理する。

醋酸及メチルアルコールを得るには、前記の凝縮物を集めて中和槽に入れ、石灰を加へ中和する。醋酸石灰 9~12%、粗メチルアルコール 3~4% を含有する。依て之を蒸溜器に送りメチルアルコールを溜出する。80% 純度として得られる故に更に精溜して純メチルアルコールとする。

脱精した醋石液は、之を蒸發濃縮し、乾燥固化し、灰色の醋石となす。之を減壓加熱釜に入れ、強硫酸を加へ



により、醋酸を生ぜしめ、之を減壓にて釜に導き、冷却凝縮する。凝縮液は 75~80% 粗製醋酸である。次で之を再蒸溜し、更に精溜し氷醋酸とする。

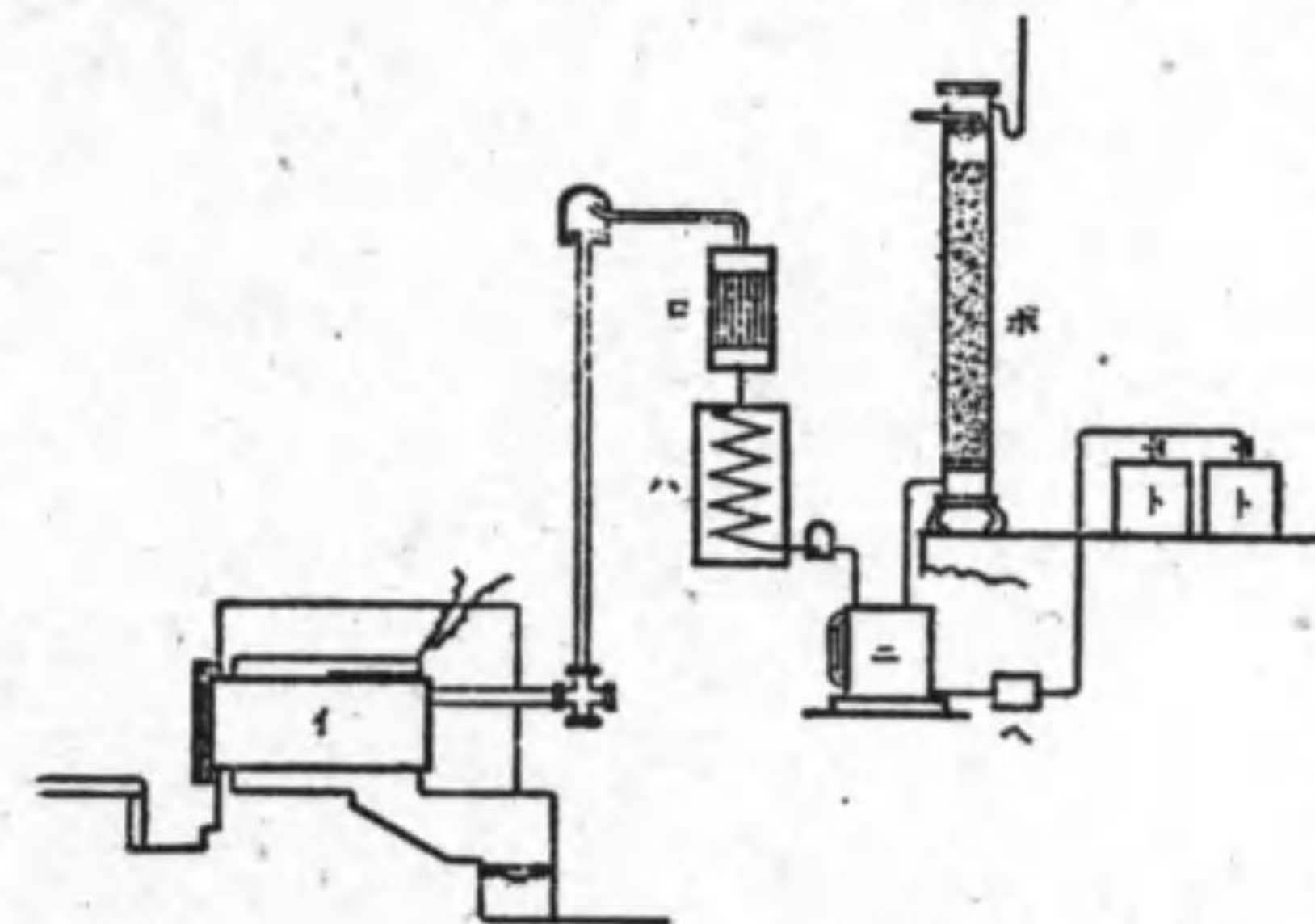


圖 27.3 粗製アセトン製造装置

アセトンを作るには醋石をレトルト(イ)に入れ乾溜する。

$$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CaCO}_3$$
 にてアセトンが溜出する故に、之を多管式凝縮器(ロ)で液化し、次で蛇管式冷却器(ハ)で冷却し、受器(ニ)に入れ、貯槽(ト)に入れる。凝縮しないアセトンはコークス塔(ホ)に送り、水で溶解捕集する。而してアセトン分を別の槽に入れ、水を加へ、20~25% とし、蒸溜に掛け濃縮する。

アセトンを作るには醋石をレトルト(イ)に入れ乾溜する。この際メチルアルコールも共に溜出する。凝縮液は 75~80% 粗製醋酸である。次で之を再蒸溜し、更に精溜し氷醋酸とする。

第28章 有機工業薬品

第1節 総説

有機工業薬品の重要なものは、既に関係各章で記載したが、それに漏れたものを集めて本章に記述する。但し項目の順序には系統を立てなかつた。

第2節 各論

(1) **クロロフォルム** クロロフォルム CHCl_3 は無色透明の光澤ある液体で、刺激性の芳香甘味を有する。水には不溶であるが、各種の有機溶剤に溶解し、又各種の有機物を溶解する。沸点 61.21°C 、比重 1.4827、ゴム、醋酸纖維素等の溶剤、花香の浸出剤、麻酔剤等に用ひられる。

クロロフォルムはクロル醋酸と苛性ソーダとの反応、メタンの塩素化等でも作られるが、工業的にはエタノール、アセトアルデヒド、アセトン等に次亜塩素酸を作用せしめ、

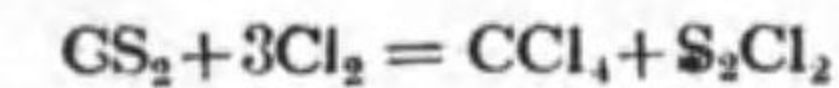
$$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 8\text{CaOCl}_2 = 2\text{CHCl}_3 + \text{Ca}(\text{CHOO})_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 5\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

で作られる。耐圧反応罐に濃度10%エタノール水溶液を入れ、その11に對し約300gの割合で消石灰を加へ、温度をクロロフォルムの沸点即ち約 62°C に保ち鹽素を送入する。然る時は次亜塩素酸石灰が出来るが、それが出来るに従てエタノールに作用し、クロロフォルムが生成する。クロロフォルムは出来るに従て溜出する故、これを凝縮せしめて採取し、水洗した後、濃硫酸、水、ソーダ溶液、水の順序で處理し、最後に蒸溜して精製する。鹽素は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1モルに對し0.75~0.87モルを用ふる。エタノールの利用率は約55%である。罐内には石灰鹽類が残る。

(2) **四鹽化炭素** 四鹽化炭素 CCl_4 は無色の油状液体で刺激性芳香を有し、沸点 76.74°C 、比重 1.6011、水には不溶であるが、多くの有機質を溶解する。溶剤、驅蟲剤、殺蟲剤として、又不燃性なので消火液として用ひられる。

四鹽化炭素は高熱した木炭に鹽素を通すと出来るが、普通にはメタンの鹽素化又は二硫化炭素と鹽素との反應で作られる。メタンの鹽素化では、メタンとその4倍量の鹽素との混合ガスを 450°C に熱した鹽化第二銅の上に通す。粗製品はアルカリ洗滌した上分溜して純粹にする。

二硫化炭素と鹽素との反應は



であるが、實際には、二硫化炭素にその約1%に相當する五鹽化アンチモンを加へ、それへ 30°C で過剰の鹽素を通す。四鹽化炭素は分溜して精製する。

(3) **メタノール** メタノール CH_3OH は沸点 64.8°C 、比重 0.7965、水と混合するが共沸点混合物を作らない。溶剤、燃料、合成化學の原料及び助剤等に用ひられる。製法は第25章参照。

(4) **フォルムアルデヒド** フォルムアルデヒド HCHO はガス體であるが、普通に約40%水溶液となつてゐる。ホルマリンと云ふ。消毒剤、殺蟲剤等に用ひられるが、ベークライトを初め各種合成樹脂製造の重合剤として重要である。製法は第56章参照。

(5) **アセトン** アセトン CH_3COCH_3 は沸点 56.5°C 、比重 0.7971、水、エタノール、エーテル等と混合し、種々の有機物を溶解する。その製法は第26章、第46章、第54章に記載したが、次に醋酸を原料とする方法を示すと、醋酸蒸氣を鐵製反應管中の生石灰粉末上に $400\sim 500^\circ\text{C}$ で通し、生成するアセトン蒸氣を $98\sim 100^\circ\text{C}$ のソーダ灰溶液に通し、醋酸を除き、凝縮せし

め、更に分溜して精製する。



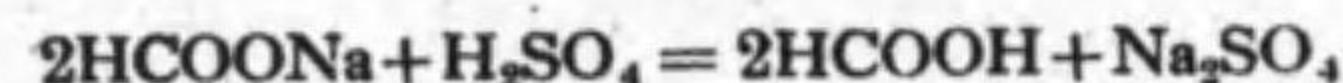
(6) 蟻酸 蟻酸 HCOOH は刺戟性の臭氣の強い無色の液體で、沸點 100.8°C 、融點 8.3°C 、比重 1.220。皮膚に觸れると疼痛を生じ水腫を起す。染料原料、染色助劑、ゴム凝固劑として醋酸の代りに、消毒劑、防腐劑としてフォルマリンの代りに、又糝の石灰除去に乳酸の代りに夫々用ひ得られるが、未だ實用されるに至つてゐない。現在では蔞酸合成の中間體として利用されるに止る。

併し蟻酸は $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{C}-\text{OH}$ で酸とアルデヒドとの兩性を有してゐる。又その分解生成物は觸媒によつて異り、例へば $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCOH}$ 等を生ずる。蟻酸は不安定で變化に富むので、將來その利用範圍は擴大されるであらう。

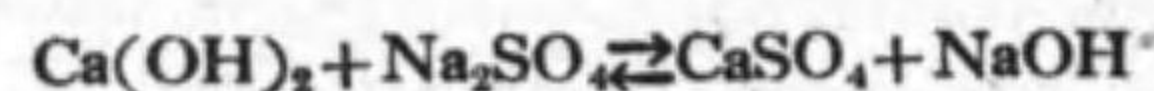
蟻酸の製造は次の如く行はれる。苛性ソーダを 200°C に熱し、これに一酸化炭素を通し、



で蟻酸ソーダを作り、次でこれを硫酸で分解する。



分解生成物を蒸溜して蟻酸を得る。併し本法は高價な苛性ソーダを使用し、而も殆ど無價値の芒硝を副生するので、經濟上不利とされ、次の如き改良法が用ひられてゐる。硫酸ソーダの水溶液に石灰を加へ、 200°C で一酸化炭素ガスを通すと、



で出来る NaOH に CO ガスが反應し $\text{H}\cdot\text{COONa}$ が出る。 NaOH が消費されるに従て反應は右へ進み NaOH が生ずる。 $\text{H}\cdot\text{COONa}$ は硫酸で分解

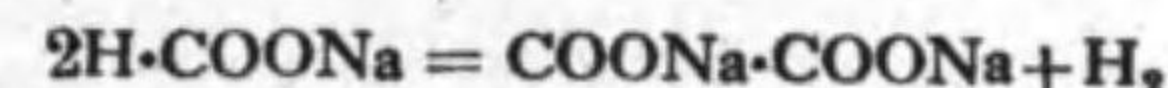
し、そのため副生する Na_2SO_4 は原料に利用する。又他の例では消石灰を少量の水で練り、加壓罐で 200°C に熱し、これに CO ガスを 60 氣壓で通す。

(7) 醋酸 醋酸 CH_3COOH は無色の酸臭強き液體で、融點 16.5°C 、沸點 118.1°C 、比重 1.0553、食酢、染料、香料、各種エステル等の原料に用ひられる。第 26, 47, 54 章参照。

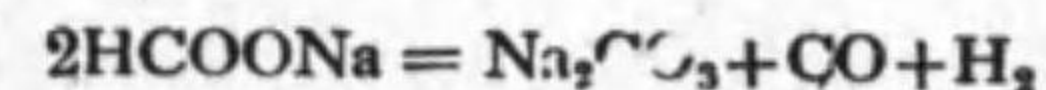
(8) 蔞酸 蔞酸 $\text{COOH}\cdot\text{COOH}$ は 2 モルの結晶水を有し、單斜晶系の柱狀結晶をなし、比重 1.653、融點 101.5°C 、水に溶解し、有機酸としては稀に見る強酸で、而も強い還元性を有する。漂白後の脱鹽素、拔染、木片麥稈纖維等の漂白、鐵による汚染の除去等に用ひられる。

蔞酸は古くは纖維質を苛性カリで酸化して作られた。乾燥鋸屑 100 分に 48°Be KOH 溶液 200 分を加へ、充分に混合し、鑄鐵平鍋に入れ、約 200°C に熱する。混合物は發熱して約 300°C となり、黒褐色の塊を作るが、これを水で浸出し、蔞酸カリの溶液を得、これに石灰を加へて蔞酸石灰の沈澱を作り、これを硫酸で分解して蔞酸を得る。併しこの方法はその後すたれ、蟻酸ソーダの分解による方法が専ら用ひられるに至つた。

蟻酸ソーダは急激に 420°C に熱せられると、



の如く反應し蔞酸ソーダを生ずる。但しこの際加熱が徐々に行はれると



の如き反應が起り、蔞酸の收率は下る。尙蟻酸ソーダに對し、その 1% に相當する NaOH を加へると、反應は圓滑に進行する。

燒成には蓋付鑄鐵鍋を使用し、發生する水素が引火しないやうな注意を施す。燒成物は $100\sim 130^\circ\text{C}$ に冷却し、注水して溶解し、その溶液に石灰を加へ、蔞酸石灰を沈澱せしめ、これを硫酸で分解し、蔞酸を含む溶液を 70°C

以下で真空蒸発し、蓆酸を結晶せしめる。尙使用した苛性ソーダは回収する。

(9) 乳酸 乳酸には α オキシプロピオン酸 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ と β オキシプロピオン酸 $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ とあるが、醸酵法で得る乳酸は前者である。これに右旋性と左旋性との光學異性體があるが、醸酵法乳酸は兩者の當量混合物のラセミ型で光學不活性である。純粹の乳酸は、無水だと融點 18°C の結晶であるが、吸濕潮解性が強いので、普通に液狀をなしてゐる。酸味は強い。糠皮の石灰除去、媒染、織物仕上等に用ひられるが、清涼飲料の酸味劑としても利用される。

乳酸は現在醸酵法により、乳酸菌を利用し、葡萄糖から



によつて作られる。原料としては多くは澱粉質を用ひ、これを麥芽又は酸で糖化し、麥芽糖又は葡萄糖とし、その10~15%溶液を作り、これを 95°C に1時間熱して殺菌し、次で約 50°C に冷却し、乳酸菌を加へて醸酵せしめる。乳酸菌としてはラクトバシラス・デルブルッキ *Lactobacillus delbrueckii*, ラクトバシラス・ライヒマンニ *Lactobacillus leichmanii*, ラクトバンラス・ブルガリカス *Lactobacillus bulgaricus* 等が有名であるが、酸敗牛乳から純粹培養したもののが普通に用ひられる。菌の榮養劑として硫安、磷酸カリ等を加へる。醸酵生起後、時々石灰乳又は炭酸石灰を加へ、生成する乳酸を中和し、酸度を0.5%以下に保つ。酸度がこれより大となると菌の作用が弱まる。醸酵約10日間で、液中の糖は消失するが、然る時は、石灰乳を更に加へ、アルカリ性とし、煮沸し、コロイド質及び菌類を凝固せしめ、これを濾別し、濾液に硫酸を加へ、石膏を沈澱せしめ、濾過し、濾液を真空蒸発し、濃度約50%の乳酸とする。粗製品は褐色を呈するが、脱色炭で漂白出来る。純乳酸を得るには、乳酸をエーテル、アミルアルコール等で浸出し蒸溜に附する。

(10) 酒石酸 酒石酸には右旋性と左旋性とあるが、普通のもは前者で $\text{COOH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ である。單斜晶系の大きい結晶を作る。融點 170°C , 水には極めて溶解し易く、快適な酸味を有し、清涼飲料に用ひられる。

酒石酸は重酒石酸カリ又は酒石酸石灰として、葡萄果の中に含まれてゐる。葡萄汁中に2~4%ある。葡萄酒醸造でエタノールが生産されると、前記の酒石酸鹽はエタノール水に於ける溶解度が小さいので、沈澱して醸酵槽の底に溜る。その際、砂、有機質コロイド、酵母、各種有機酸鹽等も共に沈積するので、乾燥物としての沈積物中の酒石酸鹽の量は30~40%である。この沈積物を酒石と稱するが、これを原料として酒石酸を作る。(第43章)

酒石を乾燥し、溫水に溶解し、再結晶せしめると、酒石酸鹽含量約85%となるが、これを熱湯に溶解し、消石灰及び鹽化石灰を加へ、酒石酸石灰を沈澱せしめ、これを濾別採取し、水を加へて一種の乳狀體とし、稀硫酸を加へ、 $60\sim 70^\circ\text{C}$ で攪拌し、酒石酸を遊離せしめ、その溶液を蒸發濃縮し、冷却し、酒石酸を結晶せしめる。

尙澱粉糖を硝酸で酸化する方法、蓆酸を電解還元する方法等があるが、未だ廣く工業化されるに至らない。

(11) 枸橼酸 枸橼酸 $\text{CH}_2\cdot\text{COOH}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ は1分子の結晶水を持つた斜軸晶系のプリズム形結晶をなし、水に良く溶解し、快適な酸味を有し、清涼飲料に用ひられる。

枸橼酸は柑橘類の果汁に含まれてゐるが、レモン汁には特に多く、5%に達する。南歐ではレモン汁を原料とするが、本邦では夏蜜柑を原料とする。果實としての不合格品を集め、果汁から枸橼酸を取り、果皮から油を絞る。

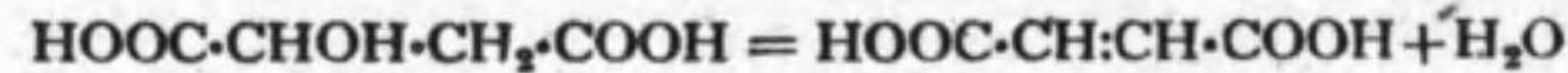
果汁をそのまま用ふる場合もあるが、多くは蒸發濃縮し、それに酵母を加

へ、混在する葡萄糖を醗酵せしめて除き、次でタンニンを加へ、コロイド質を凝固沈澱せしめ、濾過し、濾液を煮沸しつゝこれに石灰乳を加へ、枸橼酸を石灰鹽として沈澱せしめ、この沈澱を集め、硫酸を加へ、枸橼酸を遊離せしめ、その溶液を真空蒸發して枸橼酸を結晶せしめる。

枸橼酸は醗酵によつても出来る。蔗糖、澱粉糖等の溶液にアスペルギラス・ニガー *Aspergillus niger* 等の菌類を加へる。泡盛麹菌を用ひてもよい。pH = 5~6 とし、溫度 33°C で醗酵せしめると、糖の 40~50% の枸橼酸が得られる。

(12) マレイン酸 マレイン酸 $\text{COOH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$ は柱狀又は板狀の結晶をなし、融點 130°C である。マレイン酸自身は未だ用途がないが、林檎酸、琥珀酸等の原料として有要である。

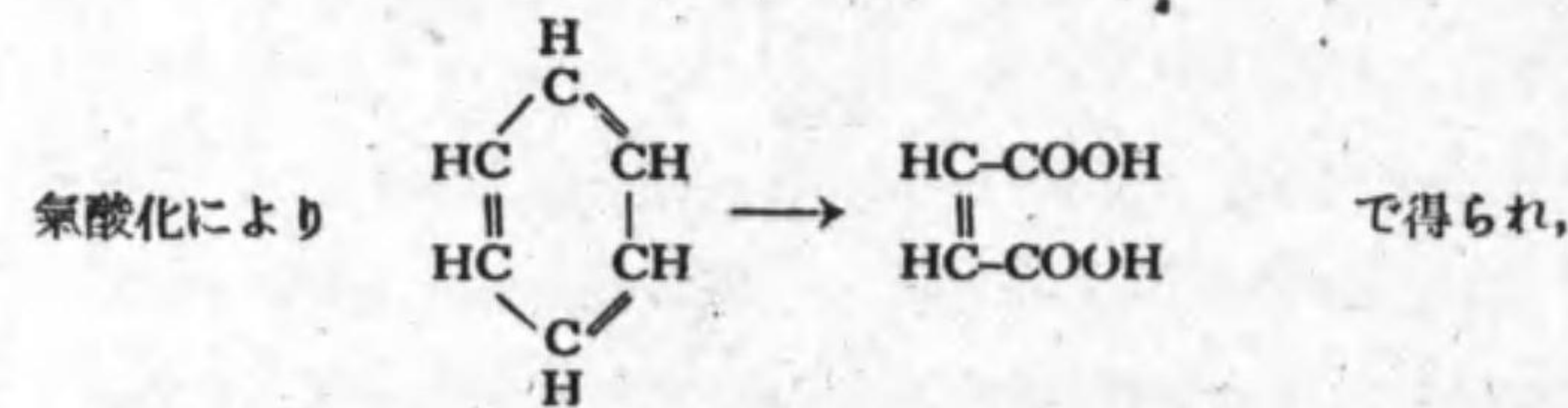
マレイン酸は天然には産出しないが、林檎酸を熱すると、脱水により、



の如く生成される。この際フマル酸も生成し、殊に溫度が低いと多量に生成する。フマル酸はマレイン酸の異性體である。



マレイン酸はベンゼールの接觸酸化例へば酸化ヴァナヂンを觸媒とする空



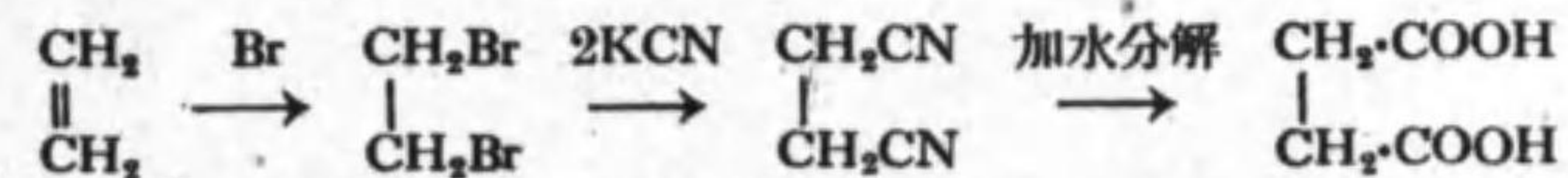
又フルフラールの硫酸中に於ける電氣分解によつて得られる。

(13) 林檎酸 林檎酸 $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ は潮解性の針狀結晶で、未熟の林檎、葡萄等に含まれ、爽快な酸味を有する。清涼飲料の酸味成分として用ひ得るが、本邦では未だ用ひられない。又林檎酸ソーダは食鹽の代用として、腎臓病其他の食鹽を忌む患者の調味料として用ひられる。無食鹽醬油は醬油から NaCl を除き、その代りに林檎酸ソーダを加へたものである。

林檎酸は未熟の林檎から抽出した液汁に、石灰乳を加へ、林檎酸石灰を沈澱せしめ、これを硫酸で分解して得られるが、マレイン酸の結晶を少量の水と共に加壓罐に入れ、180~200°C に熱しても得られる。マレイン酸は定量的に林檎酸となる。

(14) 琥珀酸 琥珀酸 $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ は板狀又は柱狀の結晶で、20倍の水に溶解し、弱酸味を呈する。合成酒の調合成分として不可欠のものである。

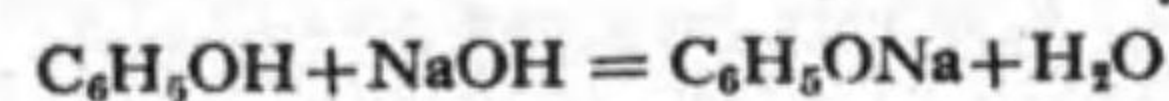
琥珀酸は樹脂の琥珀に含まれ、これを蒸溜してコロホニーを作る際に副産物として得られる。又未熟のグースベリー、葡萄等の中に含まれてゐる。琥珀酸は、酒石酸アンモニウム又は林檎酸石灰のバクテリア醗酵によつて得られ、又マレイン酸の電解還元で得られ、更にエチレンから次の如く合成によつて得られる。



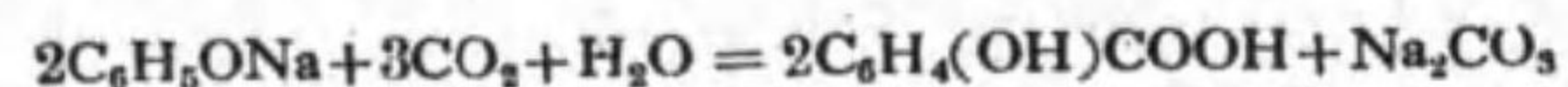
(15) サリシル酸 サリシル酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ は融點 156.8°C の針狀結晶をなし、弱酸味を呈する。冷水には溶解しにくい、温水には溶解し易く、防腐力強く、清酒の防腐劑として多量に用ひられる。但し一般飲食物への使用は禁ぜられてゐる。尙糊、蛋白質、膠等の防腐にも用ひられる。更

に又染料、香料、醫藥の合成原料として用ひられる。アスピリンはその一例である。

製法は第49章に述べたが、こゝに少しく詳しく述べると、苛性ソーダ 135 kg を反応罐に入れ、水 200 l を加へ、加熱溶解し、これに純石炭酸 300 kg を加へ、次の如く石炭酸ソーダを作る。

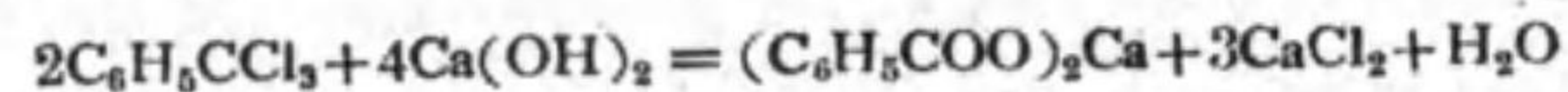


石炭酸ソーダは減壓脱水し、白色粉末としたものに6気壓の純炭酸ガスを温度 150°C の下で通し、次の如くサリシル酸にする。



(16) 安息香酸 安息香酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ は融點 121.4°C、單斜晶系の結晶をなす。醫藥、香料、染料の原料に用ひられる。

安息香酸の製法は第49章に述べたが、クロル・ベンゾールから出發する方法では、その 60 kg に石灰乳 200 kg (CaO として 34 kg) を加へ、反應促進のため鐵粉 20 g を加へ、50°C で約10時間攪拌し



で安息香酸石灰を作らしめ、これに鹽酸を加へ、安息香酸を遊離せしめる。

第29章 油 脂

第1節 總 說

油脂工業とは、脂肪油及脂肪を動植物體から採取し、その用途に應じて、夫々精製加工する工業を云ふのであるが、之を廣義に解する時は、脂肪油を硬化して脂肪となす工業、油脂を分解して脂肪酸とグリセリンとを製造する工業をも含み、更に一層廣義に云ふ時は、油脂を苛性ソーダで分解し石鹼とグリセリンとなす工業、乾性油を原料としてボイル油を製造し、更にボイル油を原料として塗料、リノリウム等を製造する工業等をも包括し、その範圍は極めて廣汎に亘る。

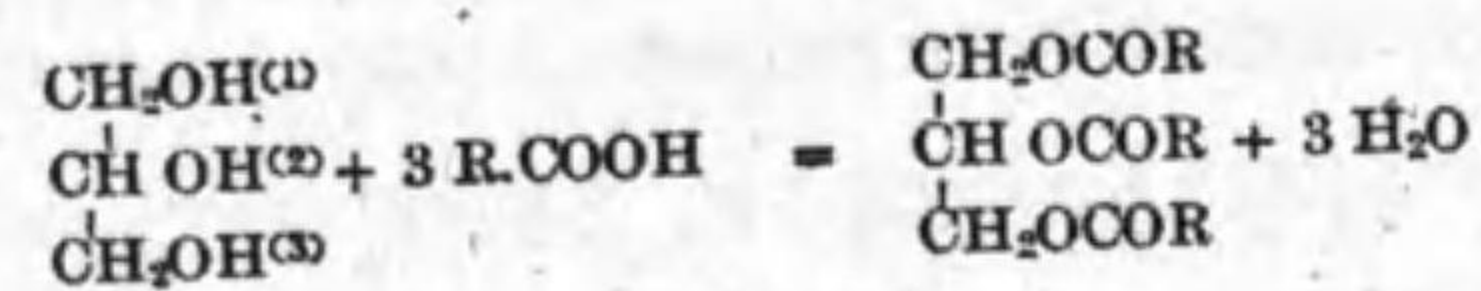
第2節 油脂の定義及成分

(1) 油脂及蠟の定義 油脂は、脂肪油と脂肪との總稱であつて、脂肪酸のグリセリン・エステルを主成分とする。脂肪油は常溫で液體をなし、脂肪は常溫で固體をなすものであるが、この區別は、學術的のものではなく、常識的のものである。例へば椰子油の融點は 25°C なので、その産地の南洋では常に液狀で脂肪油であるが、我國に持つて來ると、夏は脂肪油だが冬は固體となり脂肪となる。併し氣溫によつて椰子油を或は椰子油と云ひ或は椰子脂と云ふのは面倒なので、我國でも四季を通じて椰子油と稱してゐる。

蠟は脂肪酸と一價又は二價アルコールとのエステルである。即ち三價のアルコールであるグリセリンの代りに、一價又は二價のアルコールが入つたものである。併し世俗では固い脂肪を蠟と稱する事もある。

(2) 油脂の成分 油脂は脂肪酸グリセリドを主成分とする。併しアルコール類、炭化水素等を含むものもある。

脂肪酸グリセリドは、脂肪酸の COOH 基とグリセリンの OH 基とのエステル置換によつて



の如く生成される。

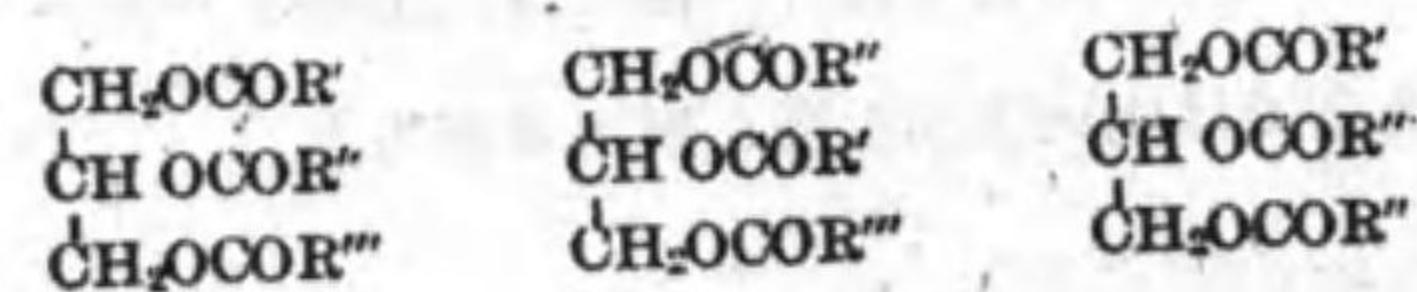
併しグリセリン分子中には 3 個の OH があるので、その 1 個、2 個又は 3 個がエステル化し得る譯で、従てモノ、ジ、トリ・グリセリドの 3 種がある。

モノグリセリドには、上式グリセリンの (1) 又は (3) のエステル化した α ・モノグリセリドと、(2) のエステル化した β ・グリセリドとがあり。又ジグリセリドには、エステル化が (1) と (3) とに起つた對稱型と、(1) と (2) 又は (2) と (3) とに起つた不齊型とある。

グリセリドを作る脂肪酸の母體 R は必ずしも同一ではなく異なる場合もあつて R'COOH と R''COOH とが各 1 分子づゝ入つた混酸基ジグリセリドがある。又トリグリセリドでは 1 種の脂肪酸から成るものには 1 種しかないが、2 種脂肪酸から成るものには



の 2 種があり、又 3 種の酸から成るものには



の 3 種がある。

以上の如く異性體が存在するので、グリセリドの種類は非常に多く、例へばステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸の 3 種の酸から生じ得るグリセリドの位置異性體は 18 ある。併し油脂中に存在するグリセリドの最も普通のものゝは單酸トリグリセリドである。

然らばグリセリドの酸は如何なるものかと云ふに、これには多数の種類があるが、次に主なるものを列記する。

油脂及び蠟中の飽和脂肪酸族 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

名 稱	分子式	所 在
醋 酸	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	巴豆油
正 酪 酸	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	牛酪脂
正 癩 草 酸	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	海豚脂
カ プ ロ ン 酸	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	牛酪脂、椰子油等
カ プ リ ル 酸	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	同 上
カ プ リ ン 酸	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	同 上
ラ ウ リ ン 酸	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	椰子油、パーム核油等
ミ リ ス テ ン 酸	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	同 上
パ ル ミ チ ン 酸	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	殆ど凡ての油脂
ス テ ア リ ン 酸	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	殆ど凡ての油脂
ア ラ キ デ ン 酸	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	菜種油、落花生油等
ベ ー ン 酸	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	べーん油、落花生油等
カ ル ナ ウ ベ 酸	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$	カルナウバ蠟
セ ロ テ ン 酸	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$	蜜蠟、カルナウバ蠟、羊毛脂等
モ ン タ ン 酸	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$	同 上
メ リ レ ン 酸	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$	蜜 蠟

油脂及び蠟中の不飽和脂肪酸

名 稱	分子式	所 在
オレイン酸族 $C_nH_{2n-2}O_2$		
ヒポゲイン酸*	$C_{16}H_{30}O_2$	落花生油, 玉蜀黍油
ソマリン酸	$C_{16}H_{30}O_2$	肝油, 其他海産動物油
オレイン酸(油酸)	$C_{18}H_{34}O_2$	殆ど凡ての油脂
エライチン酸	$C_{18}H_{34}O_2$	—
イソオレイン酸	$C_{18}H_{34}O_2$	—
レーピン酸*	$C_{18}H_{34}O_2$	菜種油
ガドレイン酸	$C_{20}H_{38}O_2$	鱈肝油, 鯨油等
エヌカ酸	$C_{22}H_{42}O_2$	菜種油, 芥子油, 魚油等
鯨油酸	$C_{22}H_{42}O_2$	鯨油, 魚油
鮫油酸	$C_{24}H_{46}O_2$	鮫肝油
リノール酸族 $C_nH_{2n-4}O_2$		
リノール酸	$C_{18}H_{32}O_2$	大多数の乾性油及び半乾性油
リノレン酸族 $C_nH_{2n-6}O_2$		
リノレン酸	$C_{18}H_{28}O_2$	大多数の乾性油
エレオステアリン酸	$C_{19}H_{36}O_2$	桐油
アラキドン酸族 $C_nH_{2n-8}O_2$		
アラキドン酸	$C_{22}H_{38}O_2$	肝油, 魚油
鯊酸族 $C_nH_{2n-10}O_2$		
鯊酸	$C_{27}H_{44}O_2$	鯊油其他魚油

油脂及び蠟中の環状脂肪酸, オキシ脂肪酸及び二鹽基性酸

名 稱	分子式	所 在
環状脂肪酸		
ヒドノカルピン酸	$C_{16}H_{28}O_2$	大風子油, ショウルム-グラ油
ショウルム-グリニン酸	$C_{18}H_{32}O_2$	ショウルム-グラ油, 大風子油
オキシ脂肪酸		
ラノバルミン酸*	$C_{16}H_{32}O_3$	羊毛脂
コクセリン酸*	$C_{31}H_{62}O_3$	コチニール蠟
リシノレイン酸	$C_{18}H_{34}O_3$	蓖麻子油
デオキシステアリン酸*	$C_{18}H_{36}O_4$	同上
ラノセリン酸*	$C_{30}H_{60}O_4$	羊毛脂
二鹽基性酸		
日本酸	$C_{21}H_{40}O_4$	木 蠟

* 印は充分確實でないもの

油脂及び蠟中の脂肪族アルコール

名 稱	分子式	所 在
一價飽和アルコール $C_nH_{2n+2}O$		
セチルアルコール	$C_{16}H_{34}O$	抹香鯨油, 鯨蠟, 海豚油
オクトデシルアルコール	$C_{18}H_{38}O$	同上
アラキルアルコール	$C_{20}H_{42}O$	パーモイド-シスツの脂
セリルアルコール	$C_{26}H_{54}O$	蠟白蠟, 蜜蠟, 羊毛脂
	$C_{27}H_{56}O$	蠟白蠟
モンタンアルコール*	$C_{29}H_{60}O$	蜜 蠟
メリシル(メリシル)アルコール	$C_{30}H_{62}O$	カルナウバ蠟
	$C_{31}H_{64}O$	蜜 蠟

一価不飽和アルコール $C_nH_{2n}O$		
オレイルアルコール	$C_{18}H_{36}O$	抹香鯨油, 槌鯨油, 海豚油
多価アルコール		
キミルアルコール	$C_{19}H_{40}O_2$	板鯨類肝油
バチルアルコール	$C_{21}H_{44}O_2$	同上
グリセリン	$C_3H_8O_3$	凡ての油脂

油脂及び蠟中の環状アルコール類

名	稱	分子式	所	在
ゾースタリン				
コレステリン		$C_{27}H_{46}O$	動物油脂類	
イソコレステリン		$C_{27}H_{46}O$	羊毛脂	
ボンビセステリン		$C_{27}H_{46}O$	蝨油	
フィトステリン				
シトステリン		$C_{27}H_{46}O$	多くの植物油脂	
ステリグマステリン		$C_{29}H_{48}O$	カラバル脂, 蠟油, 玉蜀黍油	
ブラシカステリン		$C_{25}H_{40}O$	菜種油	
ステリン以外の環状アルコール				
モナルアルコール		$C_{26}H_{44}O$	鳥糞	

第3節 油脂の採取及精製

油脂の採取法には抽出法, 圧搾法, 浸出法とある。

(1) 抽出法 本法は油脂原料を加熱して油脂を抽出採取する方法であつて, 現今では, 動物原料に限り用ひられる。

抽出法には煎取法と煮取法とある。煎取法では原料をそのまま釜に入れ,

直火又は蒸気で熱し, 油脂を抽出する。直火は釜壁の原料を焦がし, 味や色が悪くなる。然るに, 釜の二重壁又は釜中の蛇管に蒸気を通して熱すれば, 温度を 100°C 以下に保ち得る故に, 優良の製品が得られる。煮取法では, 原料を釜に入れ, 水を加へ, 直火又は直接蒸気吹込によつて熱し, 油脂を含む細胞を破壊し, 水面に分れる油脂を採取する。尙大工場では, 常圧の代りに 2~8 気圧で蒸煮する。細胞膜は容易に破壊し, 操作時間短かく, 採油率も大きい。

煮沸釜は圖 27の1に示す如く, 銅製の直立圓筒 A から成り, 直徑 2 m, 高さ 5 m 以上である。原料をマンホール M から入れ, 密閉し, 底部から蒸気を送入し, 抽出する油脂は C から抜き取る。次でバルブ V を開き, 内容物を受槽に入れ, 油分を採集し, 固形分は壓搾して油分と水とを除く。残渣はタンケーチ Tankage と稱する。蛋白に富み腐敗し易い故に, 直に乾燥し, 多くは肥料とする。

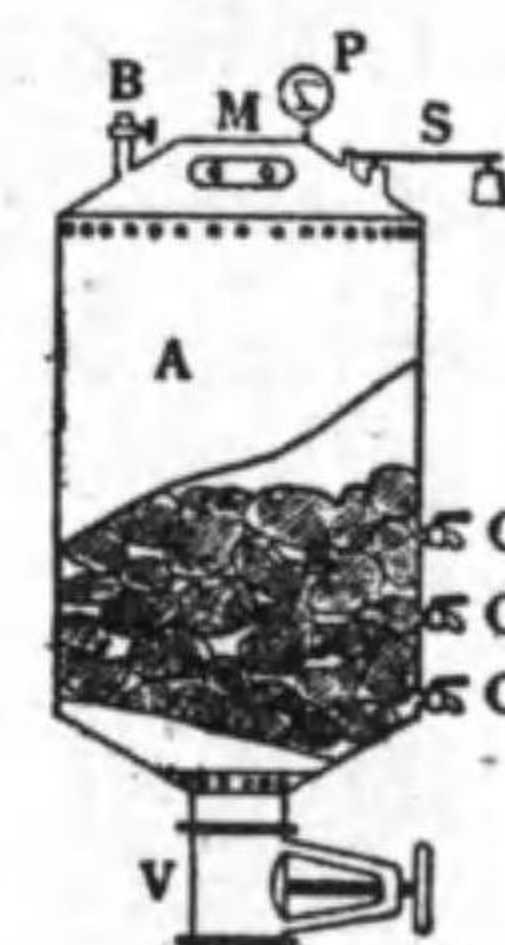


圖 29の1
煮沸釜

(2) 壓搾法 壓搾法は原料に壓力を加へ, 油脂を抽出する方法であつて, 植物性原料に用ひられる。植物性原料は一般に含油量少なく, 抽出法を用ひ難い。

植物性原料は, 大豆, 菜種, 胡麻, 亞麻等に見る如く, 多くは種子であるが, 之を篩別及び吹別にかけて, 土砂, 塵埃, 空粒其他の夾雜物を除き, 場合に依つては電磁石分離機で鐵片類を除き, 又特殊の種子にはそれ相應の處理を行ふ。例へば棉實種子はリンターを除き, 硬い外殻を破り, 子實を分離し, 落花生は外殻を破り, 之と内皮とを除く。次で曳臼, エッチランナー, ロールミル等を用ひ, 種子を粉碎し, 細胞を遊離せしめた後, 蒸煮する。蒸煮の目的は,

油脂を含有する細胞を破壊し、油脂の粘度を減じ、壓搾に際して流出し易からしめると共に、蛋白質を凝固し、油脂中に混入するを防ぐにある。但し蒸煮の爲めに、色素、香味等が比較的多量に油脂中に混入して来る。之が油脂の種類に依ては却て望ましい事もあるが、併し淡色で香味の少ない油脂を得やうとする場合には、蒸煮しないで冷温壓搾を行ふがよい。併し冷温壓搾は、油脂の収量を少なくするので、現在では、温壓法を用ひ、色素、香味は、精製で除く方法が専ら行はれてゐる。尙蒸煮に際して、直接蒸氣吹込又は撒水等により、原料に適當の水分を含有せしめると壓搾し易くなる。

壓搾機には種々あるが圖 27 の 2 に示すものは板絞水壓機で、原料を布に包み、板 P の間に入れ、シリンダー C に水壓を送り、ラム R を押し上げ壓搾

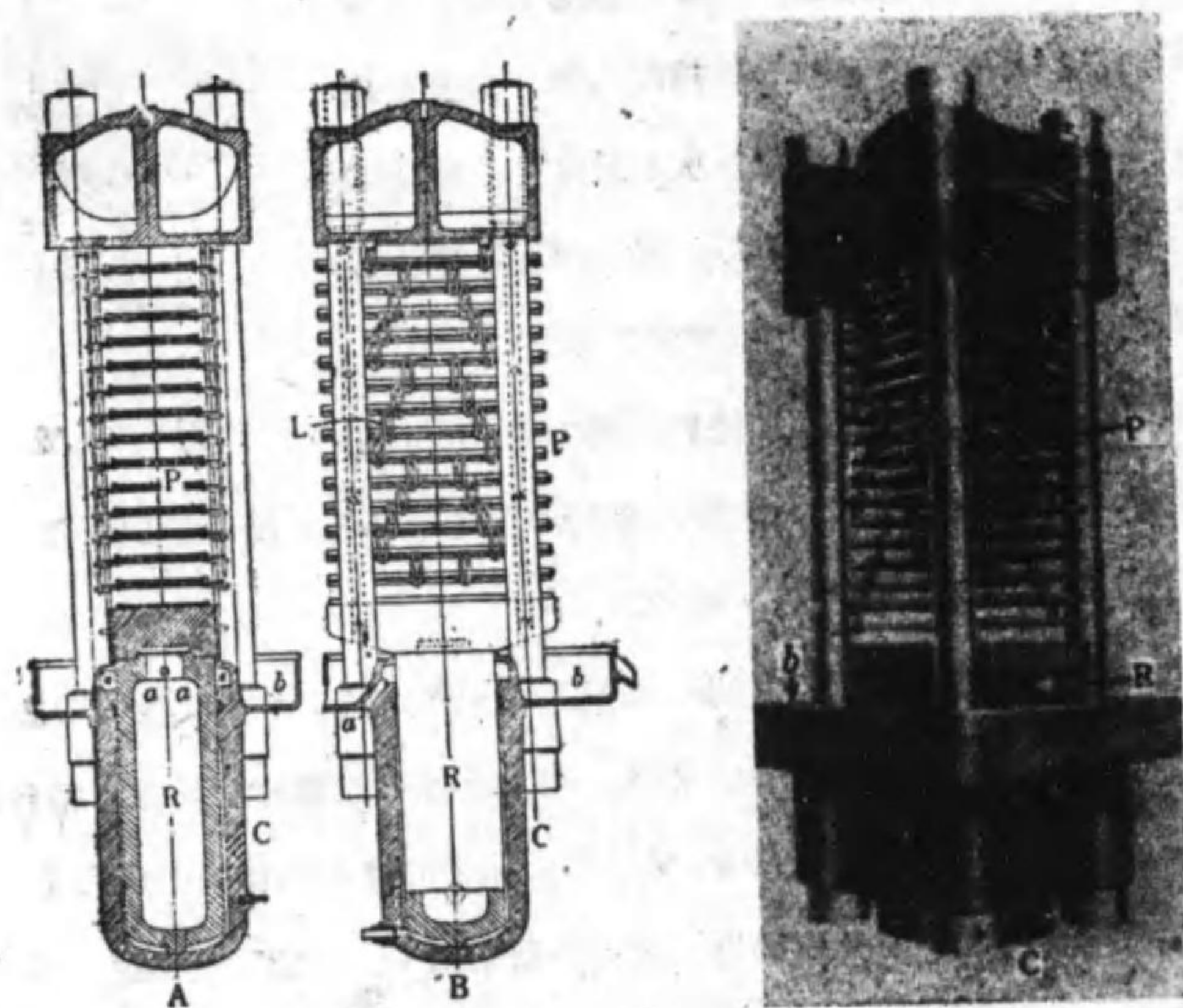


圖 27 の 2 板絞油機

する。壓力は約 $0.7t/m^2$ である。油は流下して b に溜る。併し本式では包の端に壓力が掛かり難いので、壓搾板を圖 27 の 3 のやうにしたものもある。a 面は上方の板の b 面に



圖 27 の 3 アメリカ式油機の壓搾板

尙筒形壓搾機と稱するものも用ひられる。圖 27 の 4 に示す如く、S は細桿を並べて作った籠で、それを鐵輪 r で締める。籠の中へ原料を入れ、水壓ラム o を押し上げて、垂頭 h を S の中へ嵌入せしめ、 $3t/m^2$ の壓力で原料を壓搾する。油は S の周圍から流出し、C に溜る。R は垂頭を側方へ動かす機構である。

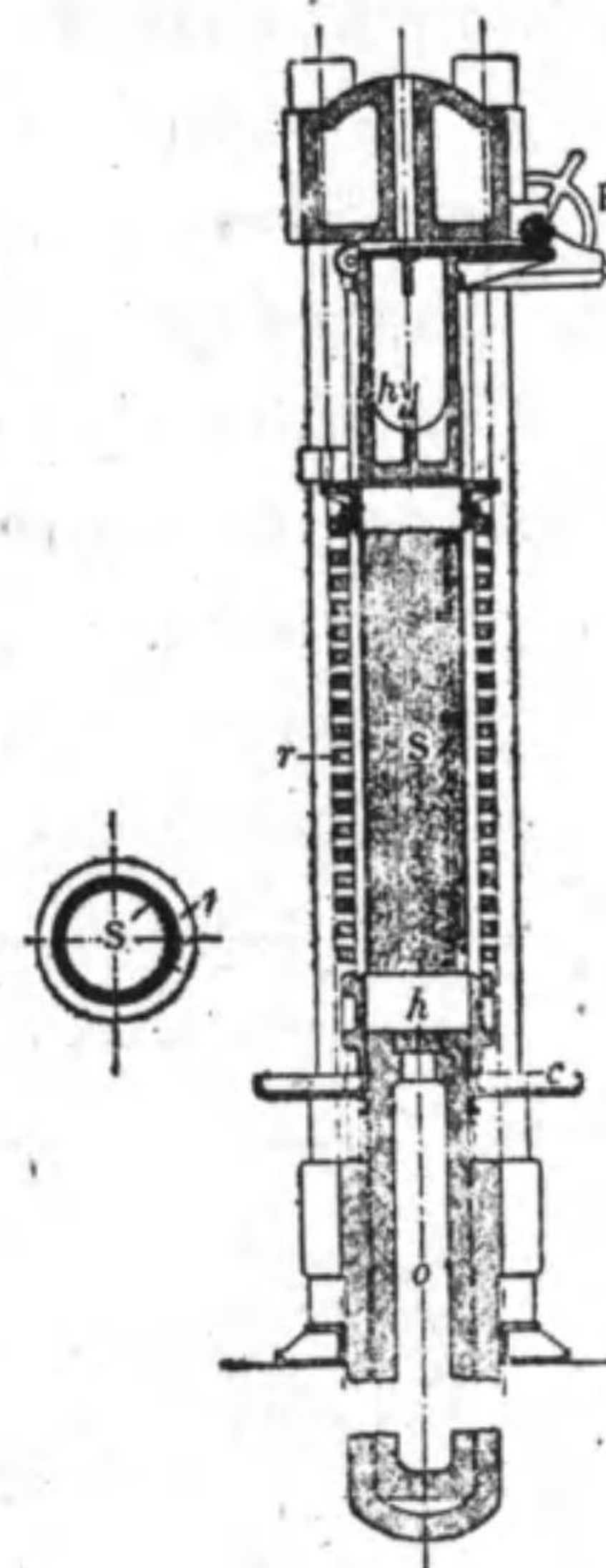


圖 27 の 4 筒形油機

(3) 浸出法 本法は溶剤を用ひ油脂を浸出するものである。溶剤としては、引火爆發性なく、油脂又は粕中に悪い臭味を残す事なく、容易に揮發するが、併しその沸點は相當に高くして揮發損失少なく、油脂成分以外のものを溶解する事なく、鐵や銅の裝置を犯す事なく、毒性無く、冬季に凍結せず、氣化熱及び比熱小さく、價格低廉なものを理想とする。斯る理想的な溶剤はないが、併し従來、石油ベンジン、ベンゾール、酒精、木精、四鹽化炭素、アセトン、トリクロルエチレン、

チクロルエタン等が提案され、現在では石油ベンジンが専ら使用されてゐる尤も一部では酒精・ベンゾール混合液、メタノール・石油ベンジン混合液などが良いとして用ひられてゐる。四塩化炭素は不燃性でよいが、鐵、銅を犯し且つ有毒である。

石油ベンジンは原油の蒸溜で 80~120°C に溜出する成分を云ふのであるが、油脂浸出用としては、60~110°C のものが良い。沸點が高いと、油脂及び粕に残つて悪臭を與へ易く、又沸點が低くすぎると揮發し易い。

浸出装置には種々あるが、一例を示すと圖 27の5 の如くである。A 及び A₁ は鐵製の脱脂槽である。A に就て云ふと、上部の 2 個のマンホールから原料を入れる。而して槽 B 中のベンジンを加熱管で熱して蒸氣とし、管 k から A に送り込む。ベンジンは原料中を通過する間に油脂を溶解する。ベンジン蒸氣の一部は原料中の水分を持つて管 h を上り、冷却器 G に入る。他方に於て、槽 C 中の冷ベンジンを管 l から A に流入せしめ、脱脂に参加せしめる。油脂を溶解したベンジンは、A の底部に溜るが、加熱管に蒸氣を通

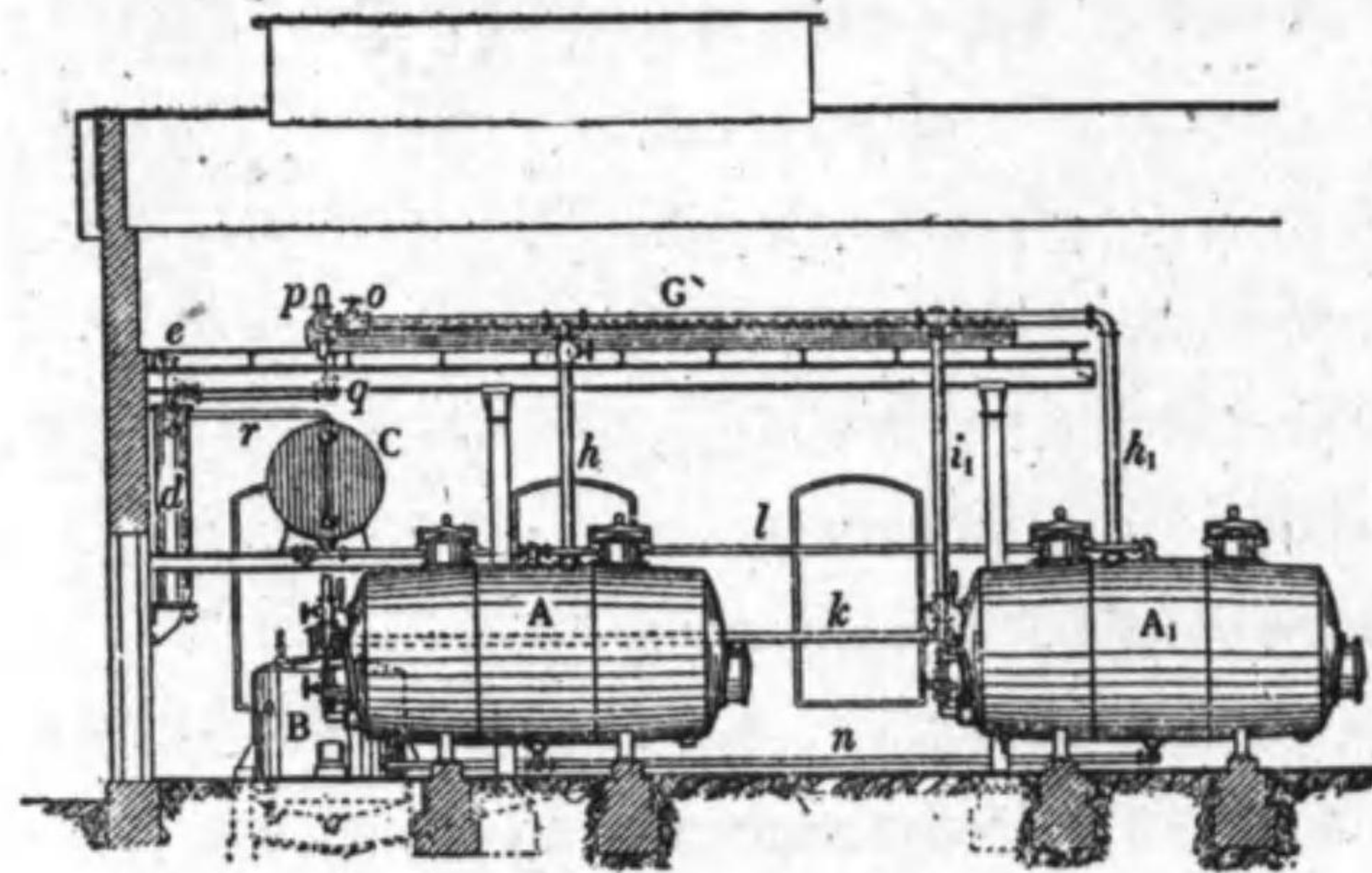


圖 27の5 油脂浸出装置

して熱し、過剰のベンジンを蒸發せしめる。そして油脂溶液は、管 n によつて、槽 B に入れ、之に蒸氣を吹き入れベンジンを追ひ出す。

冷却器 G に集つたベンジンは、水と共に管 q により、離水塔 d に入り、そこで水を置いて、管 r により槽 C に入る。不凝縮のガスは管 e から去る。C に溜つたベンジンは、之を再用する。而して槽 B でベンジンを除去した油脂は、之を槽外に排出する。A の脱脂原料は之を排出するが、その間に A₁ を前同様に運轉する。

尙實際には、浸出槽數個を使用し、循環作業をなす方法も用ひられる。

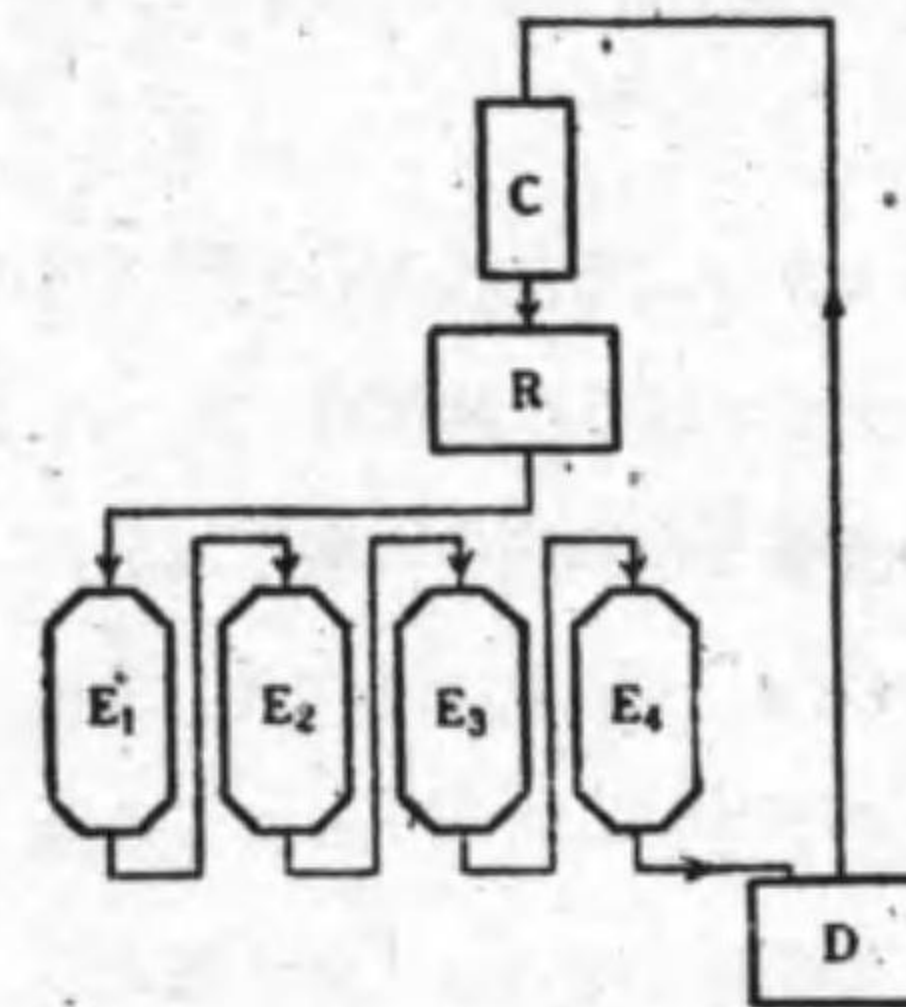


圖 27の6 油脂浸出装置

圖 27の6 の浸出罐 E₁, E₂, E₃, E₄ は直立圓筒罐で、その底に虚底を設け、その上に原料を入れ、上方から溶剤を注加し虚底の下から浸出液を抜く。第一浸出罐 E₁ の底から抜いた浸出液は、第二浸出罐 E₂ に上方から入れ、更に同様にして E₃, E₄ の浸出罐に送入し、E₄ から出る濃厚な油脂溶液は蒸溜罐 D に入れる。

蒸溜して来る溶剤蒸氣は、凝縮器 C で凝縮し、溶剤貯槽 R に溜める。次に第一浸出罐 E₁ に水蒸氣を吹込み、粕中の溶剤を追出した後これを取り出し、新しい原料を仕込む。第二回目の浸出溶剤は、之を R から第二罐 E₂ に入れ、E₃, E₄ 等の浸出罐を経て E₁ に送り、新しい原料を浸出せしめた後蒸溜罐に入れる。斯くして最も新しい原料には最も濃厚になつた溶液を通じ、最も古い原料には最も新しい溶剤を通じ、半連続的に循環作業する。浸出した油脂は D から取出す。

浸出法で得る油脂及び粕は、昔は溶剤の臭氣を有し、食用に供し得ないで、

油脂は石鹼原料に、又粕は肥料に用ひられてゐたが、今日では技術の進歩により、食用油脂が得られ、粕は家畜の餌料のみならず醬油の原料に用ひられる。本邦では大豆油に浸出法を應用してゐる。

(4) 精製 原料から採集した油脂は、貯槽に入れて放置し、固形分を沈澱せしめ、或は濾過し、之を分別除去する。濾過には、古くは紙袋を用ひ、やゝ大規模には、有孔假底の上に、布、バルブ、砂、白土等を置いて、濾層とした濾過槽を用ひたが、最近の大工場では、フィルター・プレスを用ひ、尙シヤープレス遠心分離機をも用ふる。更に油類を直火、又は間接或は直接蒸氣、又は過熱蒸氣で熱する方法も行はれる。大豆油の如きは 250°C 内外で、蛋白質は凝固し、色素は分解される。

次に油脂には可溶性の不純分が含有されてゐるが、之を除くには硫酸又はアルカリ洗滌を行ふ。硫酸洗滌では油脂に對し 1% 以下の濃硫酸を加へ、15~20°C にて 1~5 時間攪拌する。アルカリ洗滌では油脂中の酸性成分に相當する量の NaOH 又は Na₂CO₃ を加へ攪拌する。何れの場合でも、攪拌後靜置し、酸液又はアルカリ液を抜き去つて水洗する。一般にアルカリ洗滌を廣く使用するが、之に依て酵素は分解され、有機性不純分の一部は可溶性となり、脂肪酸其他の酸は石鹼を作り、アルカリ液に入り分離する。

更に油脂の脱色を行ふ場合がある。上記の精製によつて、多少の脱色は行はれるが、食用油脂の如く、特に淡色となす必要ある場合には、活性炭其他の吸着剤を加へる。本邦では酸性白土を専ら用ふる。油脂に 1~10% の白土を加へ、60~150°C で 10~60 分間攪拌し靜置し濾過する。但し吸着剤處理は、脱色以外に不純分の除去も行はれる故に、精製法の一つと認められる。尙木蠟の如きは天日漂白を行ふ。紫外光線の促進作用の下で、空氣中の酸素で色素が酸化される。又油脂を熱して色素を分解し脱色し得るが、葉綠素が

あると、之は熱に強いので残り、油脂は綠色味を帯びる。

最後に油脂は夫々固有の臭氣を有し、之が不快を與へる場合が多いが、之を除くには、油脂を直立式圓筒罐に入れ、減壓にして過熱蒸氣を吹き込み、臭成分を揮發せしめる。臭成分は原料から來り、又油脂の酸敗、不純分の分解により生じ、多くは揮發性である。

第 4 節 重要油脂及蠟

油脂及び蠟の種類は極めて多いが、之を分類し次の如くする事が出来る。



次に重要な油脂及び蠟に就て概説する。

1. 植物油脂

A. 乾性油

(1) 亞麻仁油 Linseed oil; Leinöl 亞麻 *Linum usitatissimum* L. の種子

(含油量 35~43%) から壓搾法で採取する。比重 (15°C) 0.922~0.941, 沃素價 171~201, 鹼化價 192~195, 凝固點 -25~(-27)°C。主成分はリノール酸, リノレン酸, オレイン酸等のグリセリドである。乾性極めて強く, 乾燥生成物は難溶性にてリノキレンと稱する。又乾燥皮膜は強靱で美しい光澤を呈する。ペイント, ワニス, ボイル油, 印刷インキ, リノリウム, ゴム代用品, 軟石鹼等の製造に用ふる。主産地はソ聯邦, 米國, カナダ, アルゼンチンで本邦では北海道に産する。亞麻は他方に纖維を興へる。良質の纖維を得るには, 成熟前に刈り取るが, そうすると採油量は少ない。併し本邦では従來は纖維よりもむしろ油採集を目的としてゐる。

(2) 蕎麥油 *Perilla oil*; *Perillaöl* 花又は花胡麻 *Perilla ocimoides* L. の種子 (含油量 40~45%) から壓搾法で採油する。比重 (15°C) 0.930~0.935, 沃素價 195~202, 鹼化價 192~194。パルミチン酸, リノール酸, イソリノレン酸, オレイン酸等のグリセリドから成る。乾性著しくペイント, ワニスに用ひ, 又食用にもする。支那, 印度, 滿洲, 本邦に産し, 東洋の特産である。

(3) 桐油 *Wood oil*; *Tung oil*; *Holzöl*; *Tungöl* あぶらぎり *Aleurites cordata* Müll. の種子 (含油量約 40%) から壓搾法で採油する。支那産と日本産とあつて, 前者は普通に桐油と稱する。支那では此の油を木製の舟や筏に浸み込み, 耐水性となすに用ふるので *China wood oil* の名が出たと云はれてゐる。支那産も日本産もその性質は殆ど同一で, 比重 (15°C) 0.935~0.943, 沃素價 154~160, 鹼化價 192~196, 凝固點 -17°C 以下。主としてオレイン酸, エレオステアリン酸のグリセリドから成る。乾性は亞麻仁油より強く, その 1/3 時間で乾燥する。併しその乾燥皮膜は皺裂を生ずる故に, 亞麻仁油其他の油に混用する。尙桐油は有毒成分を含む。ペイント, ワニス, リノリウム, 油布, 油紙の製造に用ひられる。

(4) 麻實油 *Hemp seed oil*; *Hanföl* 麻 *Cannabis sativa* L. 實 (含油量約 30%) から壓搾又は浸出法で採取する。比重 (15°C) 0.925~0.928, 沃素價 148~157, 鹼化價 180~191, 凝固點 -27°C。主成分は亞麻仁油に類似して乾性油。ペイント, ワニス, 石鹼に用ひ, 燈用, 食用にする。歐洲, 米國, 印度及び本邦に産する。

(5) 罌粟油 *Poppy seed oil*; *Mohnöl* 罌粟 *Papaver somniferum* L. の種子 (含油量 44~50%) から壓搾法で採油する。比重 (15°C) 0.924~0.927, 沃素價 193~

194, 鹼化價 189~197, 凝固點 -18°C。主成分はリノール酸, オレイン酸, パルミチン酸グリセリドで, 精製したものはモルフィンを含有せぬ。乾性油にて食用, 及び油繪具, 軟石鹼, 塗料の原料とする。佛國北部は有名な産地である。

(6) 向日葵油 *Sunflower oil*; *Sonnenblumenöl* 向日葵 *Helianthus annuus* の種子 (含油量約 25%) から壓搾法で採油する。比重 (15°C) 0.912~0.936, 沃素價 112~135, 鹼化價 193~194, 凝固點 -16°C 以下。主成分はリノール酸, オレイン酸, パルミチン酸, ステアリン酸, アラギチン酸のグリセリド。乾性弱く, 食用, 燈用, 塗料, 石鹼原料に用ひられる。ソ聯邦及びオーストリアが主産地である。

尙以上の外に樺油, 胡桃油, オニダルミ油其他がある。

B. 半乾性油

(1) 棉實油 *Cotton seed oil*; *Kottonöl* 棉 *Gossypium* の種子 (含油量 15~25%) から壓搾法によつて採油する。比重 (15°C) 0.922~0.930, 沃素價 102~113, 鹼化價 191~197, 凝固點 3~4°C。主成分はオレイン酸, パルミチン酸, リノール酸, アラギチン酸のグリセリドで半乾性油である。食用及び人造バター, 石鹼, ゴム代用品, 減摩油等の原料とする。米國が主産地で, 本邦では米國, 印度, 支那等から棉實を輸入し採油してゐる。米國では, 棉實油から食用油を作るが, それには褐色をなす粗油に, 苛性ソーダ溶液を加へて温め, 色の大部を除き, 遊離酸を中和し, 次で下層を作つて別れるアルカリ溶液を除き去り, 残りの油を洗滌し, 冷處に静置せしめ, 分離する固體のグリセリドを壓力の下で濾過し去り, 更に油をフラー土で漂白する。

(2) 玉蜀黍油 *Maize oil*; *Corn oil*; *Maisöl* 玉蜀黍 *Zea mais* L. の種子を蒸煮して壓搾すると, 一方に澱粉質が分れ, 他方に胚芽が得られる。澱粉質からはコーン・スターチを作り, 更に澱粉糖などを作るが, 胚芽からは壓搾又は浸出法によつて採油する。含油量は 33~40% である。油は比重 (15°C) 0.921~0.925, 沃素價 113~125, 鹼化價 188~193, 凝固點 -10~(-20)°C で, その主成分はリノール酸, オレイン酸, パルミチン酸, ステアリン酸, アラギチン酸, リシノレイン酸のグリセリドである。食用油, 硬化油, 軟石鹼, ファクチス, 塗料等の製造に用ひられる。米國が主産地で米國では *Mazola oil* の名稱でサラダ油に用ひられる。

(3) 胡麻油 *Sesame oil*; *Sesamöl* 胡麻 *Sesamum orientale* の種子 (含油量

50~58%) から壓搾して採油する。比重 (15°C) 0.921~0.924, 沃素價 104~115, 鹼化價 186~194, 凝固點 -4~(-6)°C。主成分はオレイン酸, ステアリン酸, パルミチン酸, リノール酸, アラキジン酸のグリセリドから成る。乾性弱き半乾性油で食用とするが, 比較的高價な爲め, 大豆油, 棉實油, 菜種油等にて偽和され, 純品は少ない。下等品は石鹼, 燈火に用ひられる。本邦, 支那, 滿洲, 印度, 米國等が主産地であるが, 本邦では支那, 滿洲, 朝鮮から種子を輸入し, 採油してゐる。

(4) 大豆油 Soya bean oil; Sojabohnenöl 黄大豆 *Glycine hispida maxim* の種子 (含油量 18~20%) から壓搾法又は浸出法で採油する。比重 (15°C) 0.924~0.927, 沃素價 130~140, 鹼化價 190~193, 凝固點 -17.5°C。主成分はオレイン酸, リノール酸, パルミチン酸, ステアリン酸等のグリセリドから成る。半乾性だが, 乾性やや大にして乾性油として分類してもよい。用途は食用, 人造バター原料, 燈用, 及び石鹼, ボイル油, ペイント, ワニス等の原料。併し粗製の大豆油は, 特有の悪臭を有し, そのまゝでは食用として不適當なので, 之を脱臭して精製する。之を大豆白絞油と稱してゐる。

大豆油は脂肪油の中で, 最重要のもの一つであるが, 尙油粕並に大豆そのものも, 極めて重要なので, 次に少し詳説して置く。

大豆の成分は大體次の如くである。

大豆成分%		長春産
水	分	13.34
油	分	19.88
灰	分	3.93
蛋白質		38.50
炭水化物		24.32

大豆はそのまゝで食用にされ, 本邦では味噌, 醬油の原料に用ひられ, 極めて重要な食品であるが, 之から採取した油は, 前述の如く, 食用, 人造バター原料, 石鹼原料等として, 重要であり, 又採油した残りの粕は, 豆粕と稱し, 大部分蛋白質から成るが, 本邦では, 従来窒素肥料として用ひられ, 外國では家畜飼料に用ひられてゐる。併し最

近には醬油の原料及び木材の膠着劑, ガラリス様の可塑物, 塗料, 人造纖維等の原料に用ひられる。大豆の應用に關する研究は, 近來米國で盛に行はれ, 殊にフォード自動車會社の研究は著名である。そこでは, 大豆蛋白をフォルマリンで處理し, 可塑物にしてゐるが, ベークライトと混合して用ひてゐる。

大豆の主産地は, 本邦, 滿洲, 支那である。他の國々でも, 栽培を試みたが成功しないと云はれてゐる。その原因は, 大豆が空中窒素を固定するに必要な根瘤菌が地中に無いからだと云はれてゐるが, 果してどうであらうか。米國では大豆の栽培に成功したと云はれてゐる。

大豆産額は, 第二次世界戦争前, 世界を通じ年 12,000,000~15,000,000 トンであるが, その中滿洲が約 5,000,000 トン, 支那が約 6,000,000 トンを産し, 兩者で世界産額の大部分を占めてゐる。

(5) 菜種油 Rape oil; Colza oil; Colzaöl; Rüböl あぶらなの種子 (含油量 35~45%) を精選し, 鐵鍋にて炒熱し, 鐵ロールで粉碎し, 蒸氣にて蒸煮し, 棕櫚製布に包み, 壓搾して採油する。浸出法も用ひられる。比重 (15°C) 0.914~0.918, 沃素價 94~105, 鹼化價 167~179, 凝固點 -4°C。主成分はリノール酸, リノレン酸, エルシン酸, オレイン酸, レービン酸, アラキジン酸, パルミチン酸のグリセリド。半乾性だが乾性低く不乾性油に近い。食用油, 潤滑油, 燈油, 頭髮油, ファクテス等に用ひられ, 又椿油, 胡麻油の偽和油として用ひられる。精製せるものを白絞油と云ふ。印度, 日本, 支那, 歐洲に産し, 印度最も多量に産出する。本邦では第二次世界戦争前大豆油に次で多量に需要せられ, 本邦産の種子のみでは不足し, 支那から種子を輸入し壓搾採油してゐる。

(6) 糠油 Rice oil; Reisöl, 米の糠 (含油量 15~20%) から壓搾法又は浸出法によつて採油する。比重 (15°C) 0.886~0.896, 沃素價 91.5~107, 鹼化價 182~193。主成分はオレイン酸, パルミチン酸, イソリノール酸等のグリセリドで半乾性である。併し比較的多量の遊離酸或は酸化酸を含む。主として石鹼に用ひられる。本邦が主産地であるが, 未だ生産量は少ない。併し脱脂糠の利用が多くなれば, 油の生産も増すであらう。

以上の外に, 下劑に用ひられる巴豆油 (Croton oil), 食用, 石鹼用等にする芥子油。

Mustered seed oil 等がある。

C. 不乾性油

(1) **オリーブ油** Olive oil; Olivenöl オリーブ樹 *Olea europaea sylvestris* の子実 (含油量 40~50%) から壓搾又は浸出法で採取する。比重 (15°C) 0.914~0.919, 沃素價 79~88, 鹼化價 185~203, 凝固點 -2°C 以下。主成分はオレイン酸グリセリドで, 少量のバルミチン酸, アラキチン酸のグリセリドを含有し, 不乾性である。用途は食用を主とし, 本邦では蠟燭詰油に用ひられ, 尙薬用及び石鹼, 潤滑油, 頭髮油等の製造に用ひられる。主産地は地中海沿岸及び米國である。

(2) **落花生油** Arachis oil; Peanut oil; Arachisöl; Erdnussöl 落花生 *Arachis hypogaea* L. の種子 (含油量 40~45%) から壓搾法で採取する。比重 (15°C) 0.915~0.925, 沃素價 86~103, 鹼化價 185~197, 凝固點 0~2°C。主成分はオレイン酸, アラキチン酸, バルミチン酸, ステアリン酸, リグノセリン酸等のグリセリドで不乾性である。食用, 人造バター製造用, 石鹼製造用, オリーブ油の偽和物等にする。主産地は地中海沿岸, 米國, 支那, 日本, 熱帯地方。

(3) **桐油** Tsubaki oil; Camellia oil 桐 *Camellia Japonica* L. の種子 (含油量 30~40%) から壓搾法で採取する。比重 (15°C) 0.915~0.916, 沃素價 80~82, 鹼化價 190~193, 凝固點 -15°C。殆ど純粹のオレイン酸グリセリドから成り, 頭髮油, 食用油として用ひられる。高價なので山茶花油, 茶油, 大豆油等で偽和したものが多く本邦の特産で, 伊豆諸島, 九州南部は著名な産地である。

(4) **蓖麻子油** Castor oil; Rizinusöl 蓖麻 *Ricinus communis* L. の種子 (含油量 60~65%) から壓搾法で採取する。比重 (15°C) 0.967~0.973, 沃素價 83~86, 鹼化價 183~186, 凝固點 -10°C。主成分はリシノレイン酸グリセリドで, 粘性大なる不乾性油。薬用, 減摩用, 石鹼用, 頭髮用の外, 電線及び皮革の製造に用ひられ, 又セルロイドの軟化劑などにも用ひられる。主産地は印度, ブラザル, 蘭領東印度, 滿洲等で, 本邦では之等の國から種子を輸入し採取する。

以上の外に山茶油, 茶油, 扁桃油, 東柏油, ベン油等がある。

D. 植物脂

(1) **パーム油** Palm oil; Palmöl. パーム *Elaeis guineensis* Jacqu.

Elaeis melanococca Gaertn の果肉 (含油量 20~45%) から壓搾法で採取する。比重 (15°C) 0.921~0.925, 沃素價 34~58, 鹼化價 196~202, 凝固點 27~43°C である。凝固點の関係で本邦では固體をなしてゐる。菓の芳香と似た香氣を有する。主成分はバルミチン酸, オレイン酸のグリセリド。石鹼製造を初め油脂工業の重要原料である。蘭領東印度が主産地である。

(2) **パーム核油** Palm kernel oil; Palmkernfett パーム實の核 (含油量 10~25%) から壓搾法で採取する。比重 (15°C) 0.952, 沃素價 13~17, 鹼化價 242~250, 凝固點 23~34°C で, 本邦では固體をなす。主成分はオレイン酸, ラウリン酸, カプロイン酸グリセリドで, 主として石鹼製造に用ふる。

(3) **椰子油** Coconut oil; Kokosöl ココス椰子樹 *Cocos nucifera* L.; *Cocos butyracea* L. の種子核 (含油量 30~40%) から壓搾法で採取するが, 普通一般には, 核の内部にある脂肪質を取り出して乾燥したコブラを原料とし, 之を壓搾して採油する。故に一々コブラ油 Copra oil と云ふ。比重 (15°C) 0.903~0.904, 沃素價 8~10, 鹼化價 246~262, 凝固點 20~28°C で, 本邦ではやはり固體をなす。主成分はラウリン酸グリセリドであるが, 尙カプリン酸, カプリル酸, ミリスチン酸, バルミチン酸, ステアリン酸グリセリドを含む。椰子油中の上等品はコチン油 Cochin oil, 中等品はセイロン油 Ceylon oil 等と云はれる。濃厚な苛性ソーダ溶液で, 冷温にて鹼化する特性を有し, 又椰子油石鹼は, 食鹽水にて沈澱し難い。石鹼用, 食用, 人造バター用とする。主産地は, フィリッピン, 蘭領印度, セイロン, 馬來聯邦, 南洋諸島, 其他熱帯地方。

(4) **カカオ脂** Cacao butter; Kakaofett カカオ樹 *Theobroma cacao* L. の實核から採取, ココア製造の副産物である。比重 (15°C) 0.964~0.976, 沃素價 32~41, 鹼化價 192~198, 融點 28~33°C。主成分はバルミチン酸, ステアリン酸, アラキチン酸, オレイン酸のグリセリド。ココアの香味を有し, 菓子製造, 石鹼製造, 薬用等に用ひられる。主産地はアフリカ西海岸, 南アフリカ, 印度等である。

(5) **本蠟** Japan tallow; Japan wax; Japan talg 楤樹 *Rhus Succedanea* L. の果實の中果皮 (含油量 40~70%) から壓搾採取する。比重 0.855~0.878, 沃素價 3.5~14, 鹼化價 205~220, 融點 52~53.5°C。主としてバルミチン酸グリセリドから

成り、少量の日本酸 $C_{19}H_{39}(COOH)_2$ を含む。粗製品は淡黄色をなすが、日光漂白、骨炭脱色で微黄白色となる。一種の臭気がある。蠟燭、光澤劑、コスメチックの原料にする。本邦特産にて九州、四國、中國、和歌山地方に産する。

以上の外に月桂樹實油、モーラー脂、シア脂其多数ある。

2. 動物油脂

A. 海産動物油

(1) 鰯油 Sardine oil 眞鰯から煮取法で採取する。比重 (15°C) 0.916~0.933 沃素價 121~187, 鹼化價 190~196。主成分はパルミチン酸グリセリドだが、其他にステアリン酸、ミリスチン酸、アラキチン酸等のグリセリドの少量と、鰯油に特有の鰯酸(クロバトドニク酸)グリセリドとを含む。鰯酸は高度の不飽和酸で、その酸化によつて強い腥臭を發する。鰯油は乾性油で塗料の原料に用ひ得るが、その塗膜は脆く悪臭がある。現今鰯油は専ら水素添加して硬化油とし、石鹼原料に用ひられる。水素添加により、鰯酸は無臭のヘベニン酸となる。鰯油の主産地は朝鮮、北海道、北陸、千葉地方は著名である。

(2) 鱈油 Herring oil 鱈から煮取法で採取する。成分、用途は鰯油と同一で、本邦で云ふ魚油は、鰯油及び鱈油を指し、又は兩者の混合物を云ふ。北海道、樺太が主産地である。

(3) 鯨油 Whale oil 長須鯨、兎鯨、背美鯨、座頭鯨、鯨の脂肉、骨、内臓等から煮取法又は煎取法で採取する。比重 0.917~0.977, 沃素價 121~147, 鹼化價 188~194 凝固點-2°C。主としてパルミチン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、鯨油酸、鯨酸グリセリドから成る。硬化油、石鹼の製造に用ひられ、又製革用油、鋼鑄入油、潤滑油、燈油として用ひられる。

(4) 鱈肝油 Cod liver oil 鱈の肝臓から煮取法又は煎取法で採集し、普通單に肝油と云はれてゐる。主成分はパルミチン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、鯨油酸、鯨酸等のグリセリドで、ビタミン A を含有する。上等品はビタミン A の給源として薬用にし、普通品は製革油に用ひられる。樺太、北海道が主産地である。歐洲各地にも産する。

(5) 鯊肝油 Shark liver oil 鯊の肝臓から煮取法で採取する。主成分はパルミチン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸等のグリセリドとスクアレン ($C_{30}H_{50}$) と稱する炭化水素から成る。相鯊肝油は大部分スクアレンから成るが、狐鯊、油鯊類の小鯊類の肝油は脂肪酸グリセリドに富む。不飽和物の少ない油は硬化油にし、或は製革用油、鋼鑄入油に用ひられる。

尙以上の外に各種魚類の油及び海豚、海豹等の海獸油がある。

B. 陸産動物油

(1) 蠶油 Chrysalis oil 蠶の蛹(干蛹の含油量約 25%) から壓搾又は浸出法で採取する。オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソリノレン酸、パルミチン酸等のグリセリドから成る半乾性油である。不快な臭氣を有するが、精製すれば殆ど無臭となる。石鹼製造、硬化油原料に用ひられる。本邦の特産で、昆蟲油中實用に供せられる唯一のものであるが生産量は少ない。

(2) 牛脚油 Neat's foot oil 牛脚の脂肉から煮取法で採取する。併し市販品には馬、羊等の脚油を混合したものが多し。オレイン酸、パルミチン酸等のグリセリドから成り、凝固點低く -3~-4°C なので、精密機械の潤滑油として用ひられる。

以上の外に骨油等がある。

C. 動物脂

(1) 牛脂 Beef tallow 牛の脂肉から熔出法で採取。比重 (15°C) 0.943~0.952 沃素價 35~45, 鹼化價 193~200, 融點高く 40~50°C である。50°C 以下の温度で壓搾して得られる油をオレオマーガリン Oleomargarine 又はオレオ油 Oleo oil と稱し、固形脂肪を牛脂ステアリン Tallow stearine, Oleostearine と稱する。オレオマーガリンは主としてオレイン酸グリセリドから成り、牛脂ステアリンはパルミチン酸、ステアリン酸グリセリドから成る。牛脂の上等品は食用に供せられるが、工業用のもは石鹼原料に用ひられる。化粧石鹼の標準割合は牛脂 80%, 椰子油 20% である。又牛脂は加水分解し、グリセリンと脂肪酸とし、後者は冷壓で、固體のステアリン鹽と液體のオレイン酸とに分ち、前者は蠟燭、化粧品に、後者は工業用石鹼、紡毛油、人絹油等に用ひられる。主産地は米國、濠洲。

(2) 豚脂 Lard 豚の各部から熔出法で採取する。牛脂と大體の性状を同じくし

融點は 36~48°C, 冷壓にて豚脂ステアリンと豚脂油とに分ち得られる。前者はステアリン酸, パルミチン酸, 少量のミリスチン酸のグリセリドから成り, 後者はオレイン酸グリセリドから成り, 少量のリノール酸を含む。上等の豚脂は, 食用, 薬用, 化粧品製造とし, 下等なのは石鹼製造, 硬化油製造に用ひられる。主産地は米國。

(3) 羊脂 Mutton tallow. 牛脂に極めて類似してゐる。

(4) 馬脂 Horse fat. 馬の脂肪より高壓蒸氣にて煮取る。冷壓すると馬脂と馬油とに分れる。馬脂はパルミチン酸, ステアリン酸, オレイン酸等のグリセリドから成り, 石鹼, 潤滑用グリースの製造に用ひられる。

(5) 骨脂 Bone fat 主に牛骨から抽出法により採取する。パルミチン酸, ステアリン酸, オレイン酸グリセリドから成り, 石鹼, 蠟燭等の原料とする。

(6) 牛脂 Butter fat; Milk fat. 牛乳は 3.4~4.3% の油分を含むが, 約 40°C に熱し, 殺菌した上, クリーム分離機でクリームを分別し, 之から牛脂を分離する。融點 28~35°C, 白乃至黄色の軟膏状をなし, 芳香と美味とを呈する。脂肪. カフロン酸, カプリル酸, カプリン酸, ラウリン酸, ミリスチン酸, パルミチン酸, ステアリン酸, オレイン酸等の混成基グリセリドから成る。ラウリン酸以下の揮発性脂肪酸が全量の 10% に達する。

3. 蠟

A 液體蠟

(1) 抹香鯨油 Sperm oil 抹香鯨の頭, 皮, 脂肪, 内臓, 骨等から煮取した油を冷却し, 析出する固形の鯨蠟(後出)を壓搾濾別した残りの油である。比重は (15°C) 0.876~0.880 で魚油より低い。その成分はグリセリドでは無く, 抹香酸, フィセトレイン酸, オレイン酸, テトラデケレン酸, パルミチン酸, ミリスチン酸, ラウリン酸等の脂肪酸とセチルアルコール, オレインアルコール等の1價アルコールとのエステルから成る。精密機械の潤滑油, 燈用油に用ひ, 水素添加で硬化し, 蠟燭, 肥付剤等に用ひられ, 又鹼化してオレインアルコールを作り, 之を硫酸エステルにし, 乳化剤, 浸透剤に用ひられる。抹香鯨は本邦近海, 金華山沖で取れる。

(2) 鳥毛手 Bird lime 本邦のモチノキ, 歐洲のヤマグルミの樹皮を碎きつゝ水

を注いで繊維質を除き去ると得られる。成分は未知だが, 酸としてはパルミチン酸, エライデン酸, オレイン酸, セロチン酸, 又不飽和物としてはモチルアルコール, イリシルアルコールが見出され, 尙ステロール類も検出される。半固体の粘質で, 鳥毛の捕獲に用ひられ, 醫藥にも應用される。

B. 固體蠟

(1) カルナウバ蠟 Carnauba wax. ブラヂルの一種のバラム樹 *Corypha cerifera* の葉の表面の分泌物を掻き集め熱湯に入れ, 表面に浮び上つた熔融物を集めて取る。暗綠色の硬く脆い塊状物で, 融點は天然蠟中最も高く, 83~90°C である。ミリシルアルコールのセロチン酸エステルを主成分とする。蠟燭に混じてその融點を高むる爲に用ひ, 又蓄音器レコード, 防水剤, 肥附剤, 脂肪印刷紙其他に用ひられる。市場の品は, パラフィン等を偽和せるものが多いが, 不純品は融點が低いので分る。

(2) カンデリラ蠟 Candelilla wax 米國, メキシコ等に産する大戟科の植物の莖から浸出又は煮取法で採取する。褐色にて融點 67~70°C。カルナウバ蠟と同様に用ひられる。

(3) バラム蠟 Palm wax アンデス, コロンビアに産する。一種のバラムから採取する。カルナウバ蠟と同様に用ひられる。

(4) 蜜蠟 Bees wax. 蜜蜂の巣から加熱壓搾法, 煮取法, 浸出法により採取する。褐黄色を呈するが, 天日又は活性炭, 酸性白土等で漂白出来る。融點 62~65°C。ミリシルアルコールのパルミチン酸エステルを主成分とするが, 尙多数の脂肪酸とアルコールを含む。用途は大體カルナウバ蠟と同様である。

(5) 鯨蠟 Spermaceti 抹香鯨の油を冷却すると析出する結晶體で, 粗品は黄色で, 魚油臭を有するが, 精製すると純白無臭の光澤ある結晶となる。融點 41~46°C で, 主成分はセチルパルミテート(セチン)である。蠟燭, 化粧品の製造に用ひ, 之から得るアルコールは膏藥剤に用ひられる。

(6) 蟲白蠟 Insect wax. イボタカヒガラ蟲の分泌する蠟で, イボタ蠟とも云ひ, 黄白色の無味無臭の結晶性塊状をなし, 融點 60~85°C, 主成分はセリルアルコールのセロチン酸エステルで, 蠟燭, 肥附剤, 膏藥等の製造に用ひられる。支那四川省が主産地である。

(7) **セラック蠟 Shellac wax.** ラック虫の分泌物のラックを酒精で溶解し、セラックを作る際に、蠟分は不溶解として残る故に、之を集め取る。赤褐色だが精製すると黄色乃至白色となる。融点 $74\sim 78^{\circ}\text{C}$ で、主成分はミリスルアルコールの脂肪酸エステルである。用途は上記の蠟と同一である。

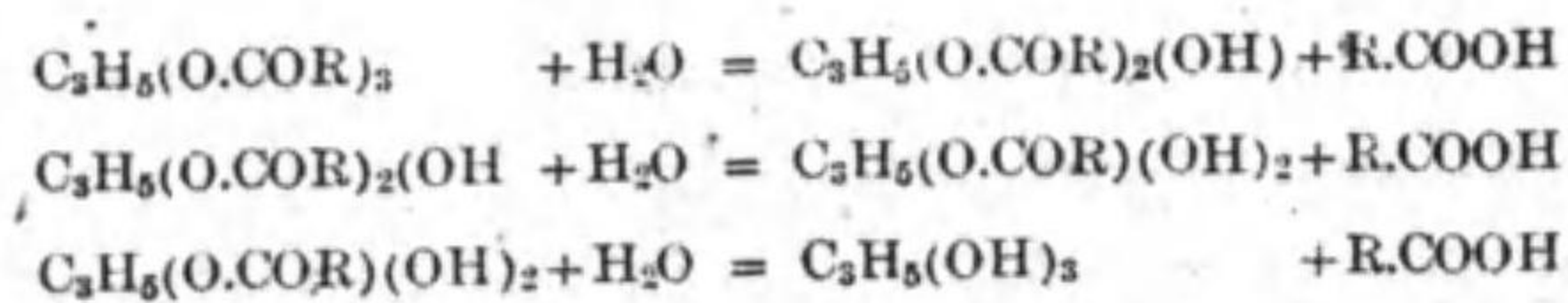
(8) **羊毛蠟 (羊毛脂) Wool wax; Wool grease.** 羊毛の表面に附着せる蠟で、生羊毛を石鹼水で脱脂する際に得る廢液を遠心分離機に掛けて分離採取する。又石鹼液に硫酸を加へると、脂分は上層に浮び分離するが、此の方法で得たものは、甚しく褐色で悪臭強く、遊離酸多く、精製困難である。主成分はミリスチン酸、セロチン酸、ラノルミン酸 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_2$ 、ラノセリン酸 $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{O}_2$ 等のオキシ酸で、尙不鹼化物として、セリルアルコール、コレステリン等が含まれる。コスメチック、膏藥等に用ふ。ラノリンは水分 $22\sim 25\%$ を含有せるものを云ふ。

第 5 節 油脂の加水分解

油脂は高温蒸氣、酸、アルカリ、特種分解剤及び酵素リパーゼ等で加水分解する。之を特に鹼化と稱する。

油脂の主成分のトリグリセリドの加水分解機構に就ては諸論があるが、

般には



の如く 3 個の脂肪酸基に順次に 1 分子の水が作用し、チグリセリド、モノグリセリドを経てグリセリンと脂肪酸とになる 2 分子反応と考へられてゐる。

(1) **高壓蒸氣による加水分解** 油脂は高温の蒸氣で加水分解を起すが、單に水のみを用ふる場合には、 $25\sim 35$ 氣壓 $223^{\circ}\sim 240^{\circ}\text{C}$ の如き高壓高温を要する。然るにこの際、酸化亜鉛、酸化カルシウム、マグネシア、酸化

バリウム等の分解促進剤を加へると $6\sim 8$ 氣壓で分解が行はれる。金屬酸化物は脂肪酸と化合し金屬石鹼を生じ、油脂中に溶解し、その乳化作用で油脂と水との乳状態が出来、兩液體間の接觸面が増大され、反應は促進されると考へられる。

工業的に行ふ場合には、圖 27 の 7 の如き銅製、不銹鋼製又は銅内張の鐵製の加壓罐を用ふる。その内容は 2000 l (油脂仕込量 1000 kg) $\sim 5000\text{ l}$ (油脂仕込量 2500 kg) であつて、之に油脂を入れ、酸化亜鉛に約 $1/3$ 量の亞鉛粉を混合した促進剤を油脂に對し $0.3\sim 0.5\%$ 添加する。亞鉛系促進剤は現在最も強力とされてゐる。而して $6\sim 10$ 氣壓で $10\sim 20$ 時間處理する。石鹼用の白色脂肪酸を得るには低壓短時間處理し分解度を 90% 内外に止め、蠟燭原料の脂肪酸を得るには高壓長時間處理し分解度を $97\sim 98\%$ 内外に達せしめる。

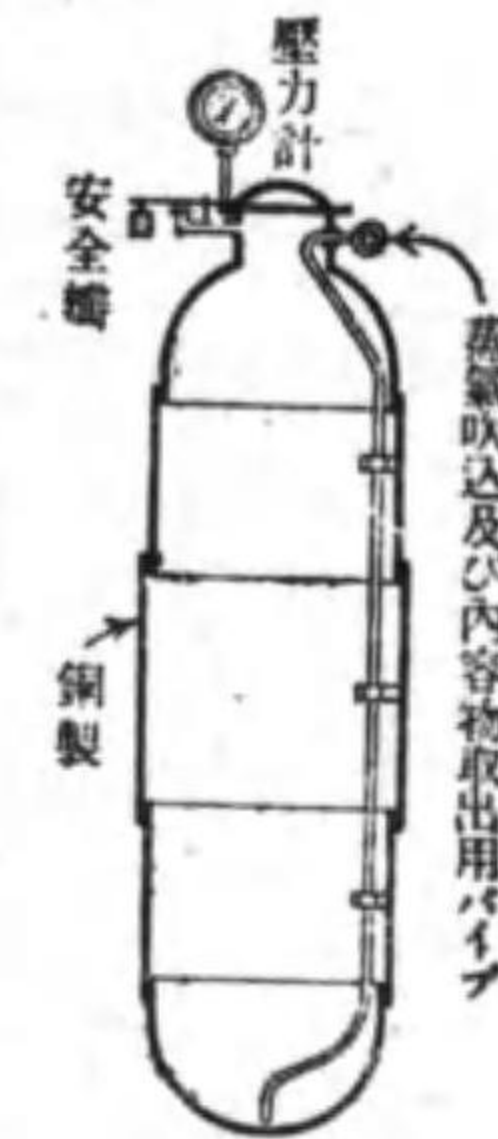


圖 29 の 7
油脂分解用
加壓罐

分解生成物は靜置して、グリセリン水と脂肪酸とを分離し、前者はグリセリンの製造に供し、後者は稀硫酸で洗滌し、必要に應じ減壓蒸溜し精製する。牛脂、半硬化油を原料とした場合には、脂肪酸は固體と液體との混合物であるが、之を冷却し、壓搾分離する。固體酸はステアリン酸又は單にステアリンと稱し蠟燭原料とし、液體酸はオレイン酸又は單にオレインと稱し、工業用石鹼、紡毛油、人絹サイズ油、製革油等に用ひられる。

(2) **硫酸による加水分解** 油脂は濃硫酸、濃鹽酸等によつて鹼化され、所謂酸鹼化を行ふ。工業的には硫酸が使用されてゐるが、この反應に於て、硫酸は油脂中の不飽和グリセリドの二重結合に附加し、スルホ化合物を

生じ、次で直に加水分解し、スルフォ脂肪酸を生ずる。この物は乳化力大なれば、油脂を乳状態とし、硫酸の接觸作用を促進せしめる。又飽和グリセリドに對しては、不安定な中間體のチ又はモノグリセリドの硫酸エステルを作り、その際に生ずる脂肪酸と硫酸との附加化合物は、次で脂肪酸と硫酸とに分解する。

硫酸鹼化を工業的に行ふには、80~120°C に熱した油脂中に約5%の濃硫酸を細流として添加し、1~2時間充分に攪拌した後、熱湯を加へ、脂肪酸とグリセリン水とを分離する。併し精製が煩雜な爲め一般には用ひられない。

(3) 分解劑による加水分解 1897年トキッチェル Twitchel 氏は、或種の芳香族スルフォ脂肪酸が油脂の加水分解を接觸する事を發見し、之を油脂分解劑又はトキッチェル分解劑と稱した。分解劑はナフタリン、ベンゾール、石炭酸等の芳香族化合物とオレイン酸との混合物に濃硫酸を添加して作られるが、現在最も多く用ひられるものは、芳香族としてナフタリンを用ひたもので、その活性體は $C_{10}H_8(SO_3H)C_{15}H_{35}O_2$ の如き組成を有すると云はれてゐる。その分解接觸作用の機構は明らかでないが、油脂を乳化せしむると共に、兩者の界面に遊離硫酸を生成し、水素イオン濃度を増さしめるものと考へられる。實際の方法としては、油脂に約20%の水と0.5~3.0%の分解劑とを加へ、蒸氣を吹き入れて約20時間煮沸し、グリセリン水を分離する。併し必要に應じ0.1%内外の硫酸を加へ、又更に同一方法を繰り返へす。原料の油脂を硫酸で精製して置くと、分解劑用量を減じ得る。

(4) 酵素による加水分解 蓖麻子實から分離した酵素リパーゼを用ひ、油脂の加水分解を行ふ方法は、現在では、經濟上不採算で廣く工業化されるに至つてゐない。

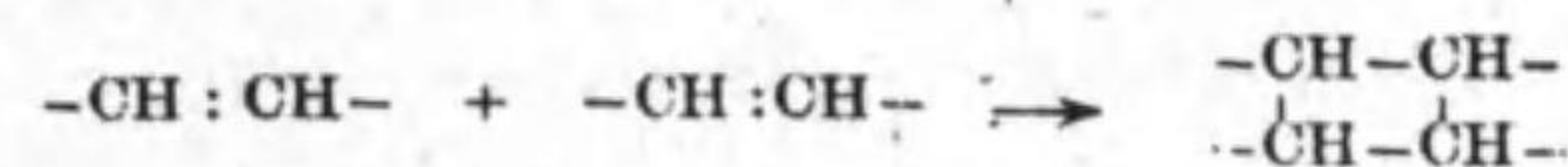
(5) 水酸化石灰による加水分解 アルカリ分解法の一種である本法は、石灰乳を用ひて鹼化を行ふ。1902年クレビッツ Krebitz の發明したものでクレビッツ法と云ふ。油脂はグリセリンと脂肪酸カルシウム鹽とになるが、後者は炭酸ソーダと共に熱し石鹼とする。併し本法はあまり用ひられない。

(6) 苛性アルカリによる加水分解 本法は石鹼製造に外ならぬ。

第6節 油脂の重合と粘稠油

脂肪油は之を空氣から遮斷し、200°C~250°C 又はそれ以上に熱すると、沃素價を減すると共に粘性を増加し、その種類に依ては固化するに至る。この現象を油脂の重合と稱する。

重合は、脂肪油が不乾性の場合には起り難いが、乾性が大となると共に起り易くなり、乾性油に於て最も起り易い。魚油も亦重合を起し易い。重合の機構に就ては、諸説があるが、不飽和酸の多い乾性油程重合し易く、重合が起ると共に沃素價が減じ、不飽和結合即ち例へば二重結合が減じ、且つ粘性が高まつて分子が大きくなる事等から考へ、不飽和結合點が反應し



の如く4炭素環を形成するものと考へられる。この反應はグリセリド分子内の不飽和酸の間にも起るが、グリセリドの分子と分子との間にも起り、後者が起る結果として、分子の増大を來すのである。

油脂の重合は濃化油、スタンド油、印刷及び石版ワニス等の粘稠なる油を作るに應用される。之等の粘稠油は石版インキ、印刷インキ、エナメル塗料等の製造に用ひられ、最近には紙のサイズに應用される。

粘稠油を製造するには、主として亞麻仁油、荳油、又は之等を主體とする

乾性油混合物を空気の接觸から遮断し、250~300°C に熱する。尙油脂に依りて特種の粘稠油が得られる。300°C に熱して得る蓖麻子油の重合油は、酒精には不溶であつて、鑛油とは自由に混合し、多量の水を乳状態として含有し得るので、化粧品、グリース等の製造に用ひられ、又水素、炭酸ガス、窒素等の存在で 250°C に熱して得る魚油の重合油は、粘度大なる上に臭氣が少ないので、洗濯石鹼の製造に用ひられる。又之を硬化したものは優良石鹼の原料に用ひられる。

第 7 節 油脂の酸化、乾燥とボイル油製造

リノール酸以上の高度の不飽和酸グリセリドの多量を含む乾性油又は半乾性油は、空気中の酸素を吸収して酸化し、粘度を増加し、次で固化し、粘着性を失ひ、弾性にして光澤ある表面を有する固体となる。この現象を油脂の乾燥と稱し、酸素吸収量を油の酸素数と云ひ 亞麻仁油では 18 である。固化した生成物をリノキシリン Linoxyn と稱する。乾燥油はこの現象を利用して、ペイント、ワニスに用ひられるのである。

酸化乾燥の理論には諸説があるが、例へば亞麻仁油に就て考へると、リノール酸、リノレン酸等の不飽和酸の二重結合に酸素分子が結合し、過酸化物が出来、之が他の不飽和結合と縮合し、又は過酸化物が互に重合し、コロイド的变化を伴ひつゝ、複雑なる組成に變ずると認められる。

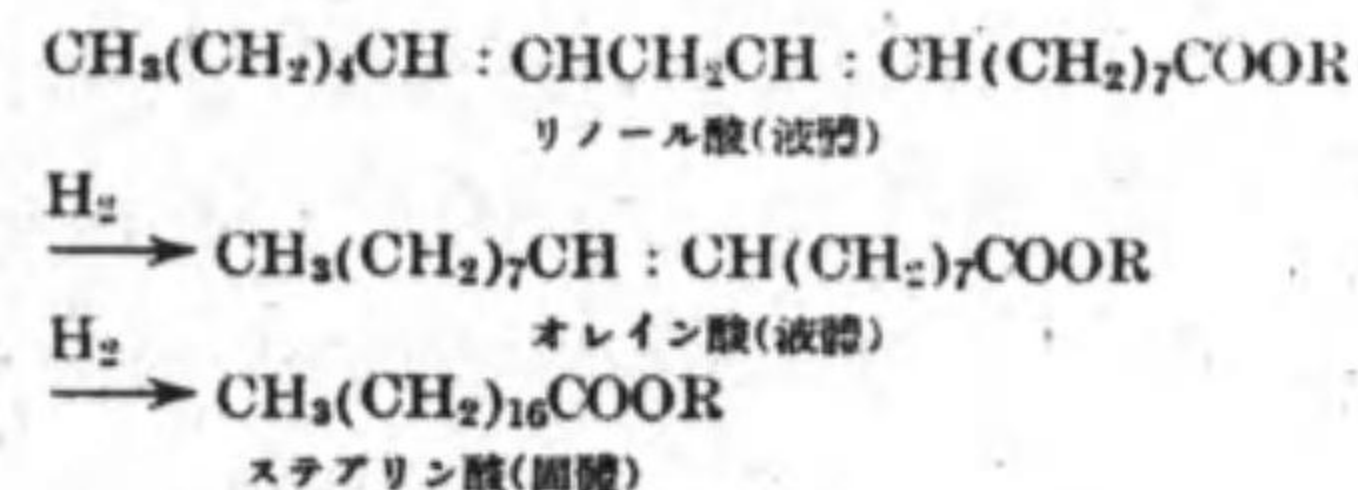
而してこの酸化は乾燥剤 Drier, Siccative の添加によつて著しく促進せられる。乾燥剤には (1) 鉛、マンガン、コバルトの酸化物、水酸化物、硼酸鹽等の無機物、(2) 鉛、マンガン、コバルトの亞麻仁油酸鹽、樹脂酸鹽等の有機物 (3) 有機性乾燥剤を亞麻仁油、松根油等に溶解せる液體乾燥剤或はテレベン Terebene 等がある。有機性乾燥剤は亞麻仁油に溶解するので、可溶

性乾燥剤とも稱し最も普通に用ひられる。一般に油脂に可溶性の鹽又は石鹼を作り、且つ一種以上の酸化物を作つて、その低級酸化物が高級酸化物よりも安定である金屬は鹽又は石鹼として乾燥剤に用ひ得られる。

油脂の酸化はボイル油の製造に應用せられる。ボイル油は亞麻仁油、荏油の如き乾性油、又は之に大豆油、棉實油の如き半乾性油又は魚油を配合せる油類に、乾燥剤を加へ、130°C 以上に熱して作られる。極めて乾燥性大にして多くは 10 時間以内に乾燥し、皮膜を作る。實際の製造では、原料油に乾燥剤を加へ、130~150°C の低温又は 220~280°C の高温に熱する方法、原料油を 200°C に熱し空気を吹き込む方法等が用ひられる。ボイル油は油ペイント、油ワニスの製造に用ひられる。

第 8 節 脂肪油の水素添加と硬化油製造

不飽和酸から成る脂肪油又は不飽和酸を含む脂肪油に還元ニッケル、白金黒、パラジウム黒等の觸媒を加へ、之に水素を送入すると、水素は不飽和酸の二重結合に添加し、之を飽和酸に變ずる。例へばリノール酸はオレイン酸を経てステアリン酸となる。



上記の反應を水素添加 Hydrogenation と云ひ、脂肪油を水素添加して固体脂肪を得る事を油脂の硬化と稱し、それで得る固体脂肪を硬化油と云ふ。

觸媒としては白金屬が最も強力であるが、工業上には、それより安價な還元ニッケルを用ふる。觸媒の作用機構は明らかでないが、還元によつて作られ

たまゝのニッケルは、微粉状を呈し、その表面には、原子價が飽和されず不飽和の状態をなすニッケル原子が存在し、水素原子を吸着し、次で之を活性の原子状水素として放出し、不飽和結合に附加せしめるにあると考へられる。脂肪油の硬化は現在大規模に工業化されてゐる。原料としては、本邦では魚油、米國では棉實油等安價なものを用ひ、之をアルカリ液、酸性白土等にて精製し、油に對し約 0.5% 以下のニッケル觸媒を加へ、硬化罐に入れ、 180°C に熱し、常壓又は數氣壓の下で水素を送入し、硬化を行ふ。

ニッケル觸媒の製造は各製造者にて秘密となすが、普通には、硫酸ニッケル水溶液に 15~20% の珪藻土を加へ、よく攪拌し、之に炭酸ソーダを加へ、炭酸ニッケルと珪藻土との混合物を沈澱せしめ、之を洗濯濾別し、乾燥し、水素氣流中で $300\sim 850^{\circ}\text{C}$ に熱して作る。觸媒は 20~25% Ni を含む。珪藻土は觸媒體と稱し、油中に於けるニッケルの分布を廣くし、反應後觸媒を濾過し易からしめる作用をする。觸媒は、還元罐から出すやいなや、直に油中に入れその活性を保たしめる。

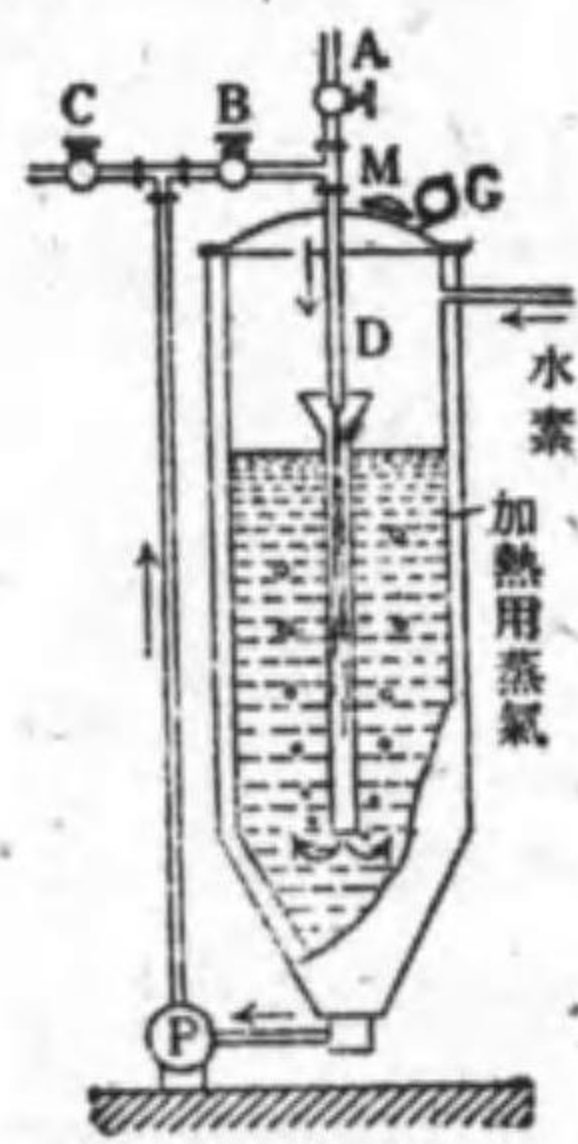


圖 29-8
硬化罐

硬化罐には圖に示す如き直立圓筒形の鐵製又は鋼製の罐を用ひ、その二重壁外套に蒸氣を通して加熱する。觸媒を混合した原料油は B を閉ちて A から入れ、硬化中は A、C を閉ちて、B を開き、ポンプ P により原料油を連続的に D から噴出させる。硬化が終れば A、B を閉ち、C を開いて内容物を取り出し、濾過して觸媒を除去する。G は壓力計、M はマンホールである。

尙最近には、濕式還元法と稱し、炭酸ニッケル又は蟻酸ニッケルを油中に懸垂せしめ、水素の送入と同

時に、加熱攪拌する方法が行はれ、非常に良いと云はれてゐる。その全装置は圖 27-9 の如くである。

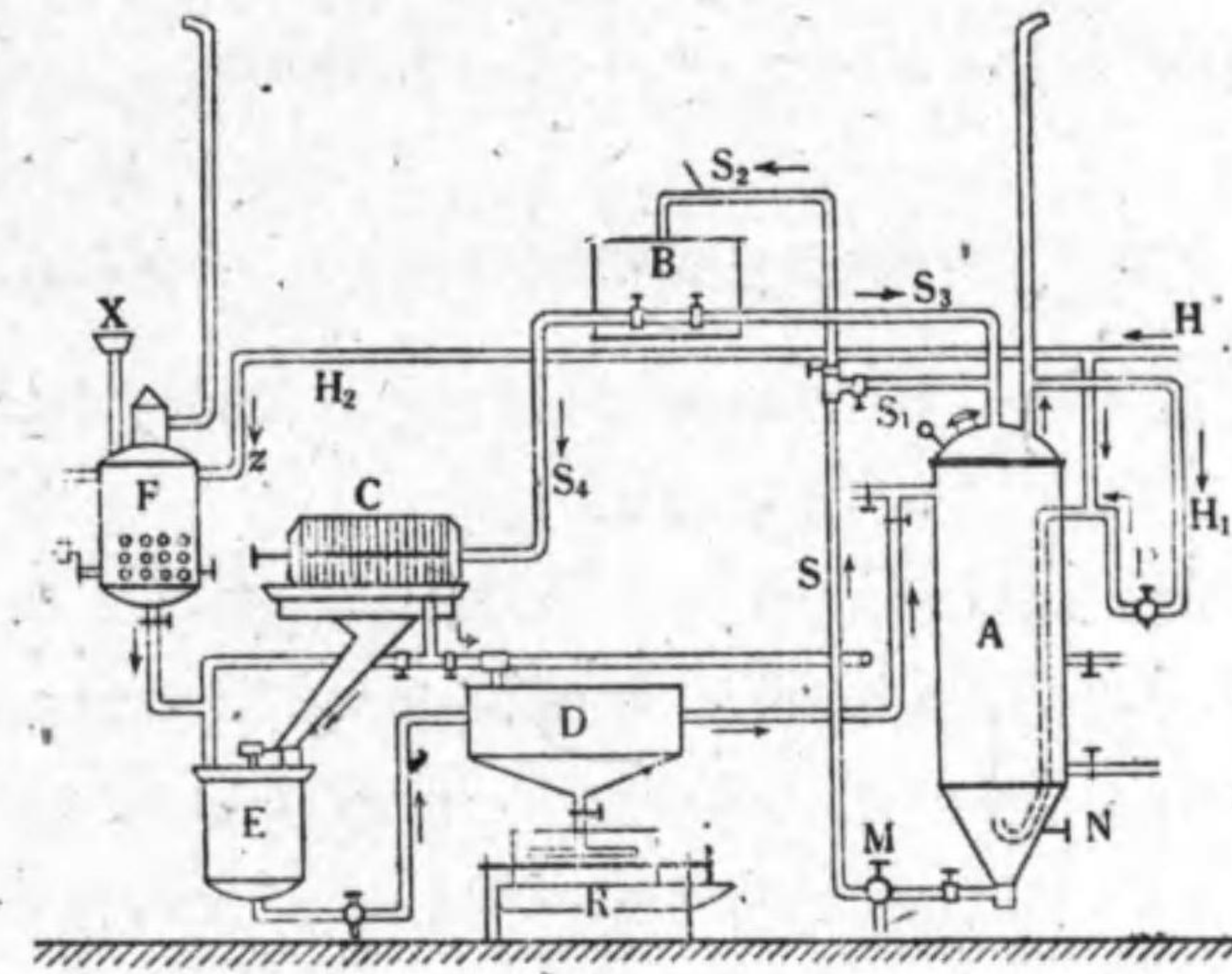


圖 29-9 脂肪油硬化装置

硬化罐 A に油と觸媒とを入れ、蒸氣で $120\sim 170^{\circ}\text{C}$ に熱し、管 H から水素を送入し、罐底の有孔管から噴き上げる。未吸収のガスは之を罐頂の管 H₁ から抜き、ポンプ P で罐へ戻す。油はポンプ M で、S₁ S₂ を通して、循環せしめる。併し水素添加は發熱反應なので、油の溫度を低める爲め、その一部をポンプ M により、S₂ から冷却器 B に送りて冷却し、S₃ を經て罐へ戻す。又 N にプロペラーを附して攪拌を行ふ。

屈折計其他を用ひ、水素添加度を試験し、所望の程度に達せしならば、罐内の油を冷却器 B を經てフィルタープレス C に送り、そこで分別する硬化油は之を槽 D に移し、冷却ロール R で硬化せしめ、フレークの形として採

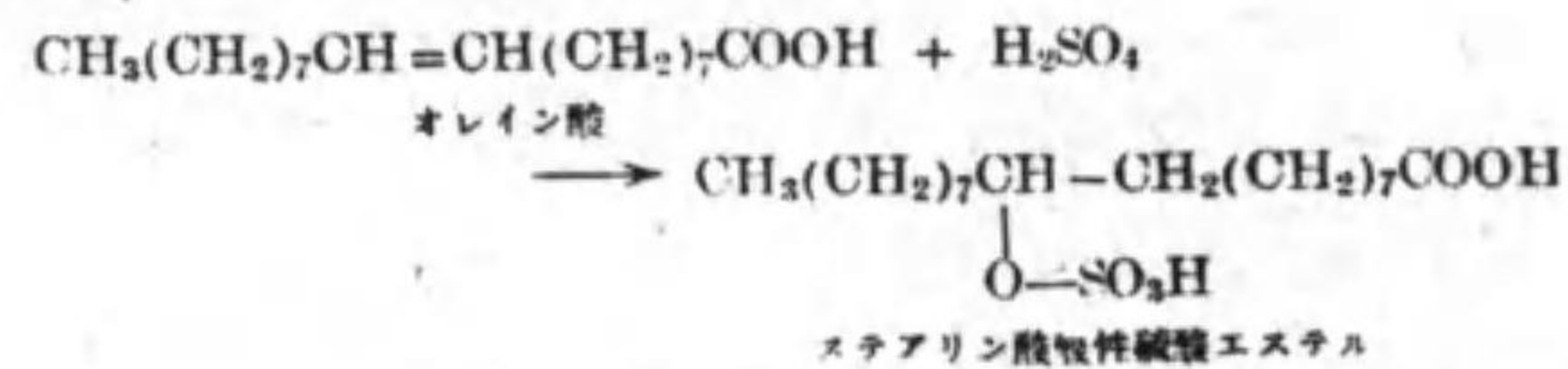
集する。C の中で油から分離した觸媒は、混合器 E に移し、再び A に送り再用する。尙 F は觸媒製造器で、X から粉状ニッケル鹽を入れ、y から油を入れ、z から水素を送り、ニッケル鹽を還元して觸媒とし、之を E に入れる。觸媒は効力を失ふに至らばフィルタープレスで取り除く。

第 9 節 油脂に対する硫酸の作用とロート油製造

油脂に對し、硫酸は一般に加水分解作用を呈するが、硫酸の作用は特別であつて、工業上にロート油の製造に應用せられる。

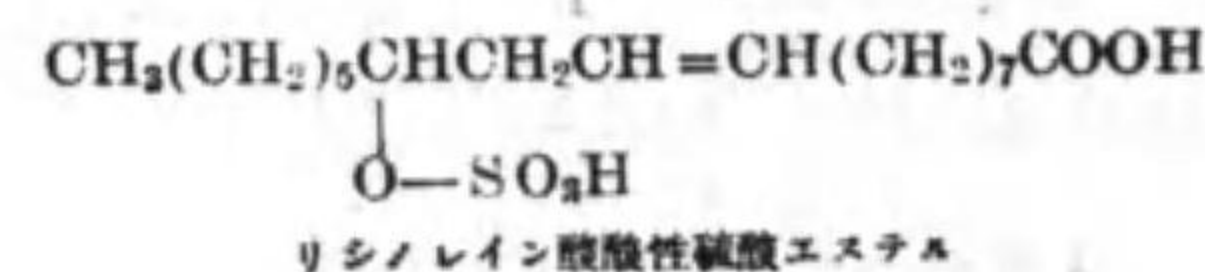
飽和グリセリドに濃硫酸を作用させると、先づ附加化合物が出来、次で過剰の硫酸のために直ちに酸鹼化が起り、脂肪酸が遊離する。この脂肪酸は濃硫酸と附加化合物を作るが、水を加へれば直ちに脂肪酸と硫酸とに分解する。

不飽和グリセリドに濃硫酸を低温で徐々に作用させると、二重結合に硫酸が附加し、酸性硫酸エステルが生成する。



普通の油脂は飽和酸と不飽和酸の混成グリセリドから成るので、前記反應が同時に起ると考へられる。

更に蓖麻子油の如く、二重結合の外に水酸基を有する脂肪酸、例へばリシノレイン酸の如きを含むものでは、硫酸は先づオキシ脂肪酸の水酸基と化合して酸性硫酸エステルを生ずる。



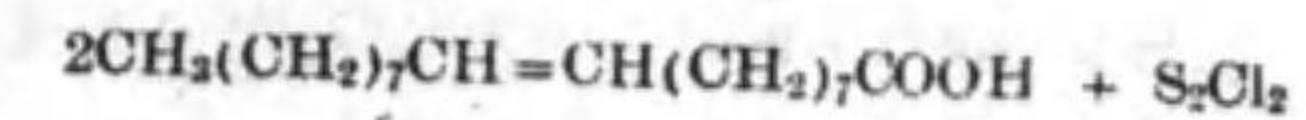
油脂に濃硫酸を作用せしめたものをロート油 Turkey red oil と稱する。普通のロート油は蓖麻子油に 85°C 以下で濃硫酸を作用せしめ、その生成物をアンモニア又はソーダ液で中和したものである。蓖麻子油の代りにオリーブ油、棉實油、魚油、オレイン酸等を用ひ得るが、その品質は一般に劣る。ロート油は染色及び皮革工業に用ひられる。尙飽和グリセリドに對する濃硫酸の作用は脂肪酸の製造に利用せられる。稀硫酸は 100°C に於ても殆ど油脂に作用しない。

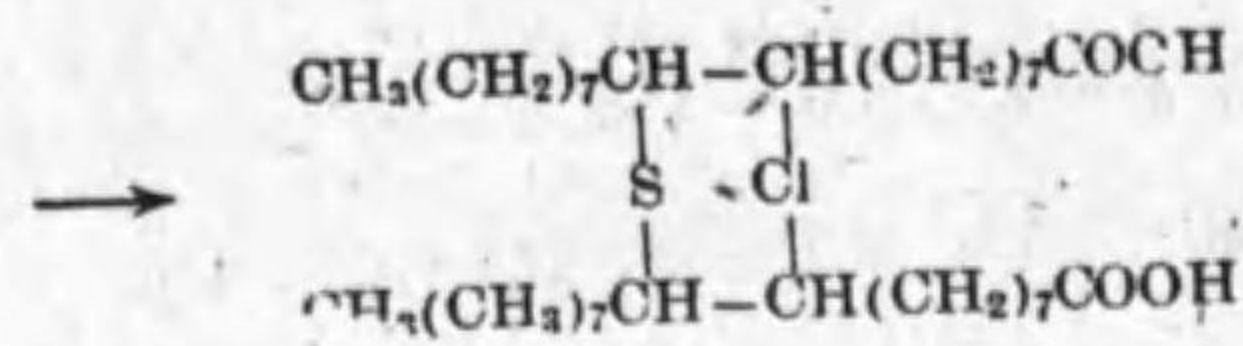
第 10 節 油脂に對するハローゲン及硫黄の作用とファクチス製造

油脂にハローゲンを作用させると、不飽和酸グリセリドが含まれてゐる場合には、ハローゲンがその二重結合に附加する。併し沃素は作用緩慢で附加反應を起すに止まるが、臭素は作用條件によつては置換反應を起し、鹽素に至つては、作用激しく、置換反應を行ふ。沃素の添加作用は、油脂の不飽和度を示すに應用せられる。

硫黄は油脂に對し、高温で附加反應を起し、更に進んで置換反應を起す。油脂に硫黄を化合させたものは、ゴム状を呈するが、ゴム充填劑として用ひられる。

鹽化硫黄 S₂Cl₂ の油脂に對する作用は激しく、常温に於て發熱して化合する。その化合は、二重結合點に於て起る。反應生成物を鹼化すると、鹽素は HCl となつて除かれるが、硫黄は脂肪酸中に残るので、S₂Cl₂ の硫黄と鹽素とは分離して、油脂に結合すると考へられる。





鹽化硫黄で處理する場合、乾性油からは二硫化炭素に不溶解の固形物を生じ、不乾性油からは可溶性物質を生ずる。油脂に対する鹽化硫黄の作用はファクテス又は俗にサブ Substitute と稱するゴム代用品又は填充剤を作るに利用される。

亞麻仁油、桐油、菜種油、棉實油、玉蜀黍油、大豆油、魚油等の乾性油又は半乾性油を空氣を吹込みながら高温に熱し、酸化重合せしめて濃稠にし、之に鹽化硫黄を常温で攪拌しながら注加する。この際四鹽化炭素、ガンソリン等の溶剤を使用するもよい。油は鹽化硫黄を吸収するに従つて粘稠となり遂に固化し、黄白色の海綿狀物質となる。これを白色又は黄色ファクテスと云ひ、俗に白サブとも云ふ。酸化、重合させた脂肪油に鹽化硫黄の代りに適量の硫黄を加へ、攪拌しながら 150~200°C に加熱すれば、黒褐色の弾力性ある塊狀物を得る。これを褐色ファクテス、俗に黒サブと云ふ。

ファクテスは弾性を有するが脆く、容易に粉碎し得る。その硫黄含有量は白色ファクテスでは 6~8%、褐色ファクテスでは多いもので 15~18%、少ないもので 4~6% である。

第 11 節 グリセリン及脂肪酸

グリセリン $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ は油脂中に於て脂肪酸と化合し、グリセリドとなつて存在してゐるが、油脂を分解する時は、一方に脂肪酸が出來、他方にグリ

セリンが得られる。油脂の分解に酸を用ふれば、脂肪酸は酸として得られるが、アルカリを用ふれば脂肪酸は石鹼を作る。併し何れにしても油脂の分解で遊離されるグリセリンは、之を脂肪酸又は石鹼から分別して、グリセリン製造の原料にする。

本邦ではグリセリンは主として石鹼製造の副産物として得られるが、その出處を見ると次の如くである。

化粧石鹼より	22.8 %
洗濯 "	41.6 "
蠟燭より	11.1 "
石鹼用脂肪酸より	21.4 "
ステアリン・オレインより	3.0 "
	100.0 "

グリセリンの用途は火薬、ダイナマイトに 50%、局方として薬用に 25%、煙草に 12%、工業用 18% である。工業用としてはセロファン柔軟剤、自動車の制動機、自動車ラヂエーターの不凍混合物と云つたものに用ひられる。

(1) **グリセリン** 最も普通の原料である石鹼の廢液中には、グリセリンが約 5% 含有され、其他に食鹽が約 10%、アルカリが約 0.4% 及び蛋白質、石鹼などの少量が含まれてゐる。依て先づ硫酸アルミニウムを加へ、水酸化アルミニウム及びアルミニウム石鹼を作らしめる。之等は弱酸性液中で沈澱する故に、その状態でフィルタープレスで濾過し去る。而して濾液は弱アルカリ性となす。

濾液は次で減壓蒸發して濃縮する。圖 27 の 10 に於て、左側の槽で處理した廢液を中央の蒸發罐に送入する。罐は鋼板で作られ、上部は管により右端の

減壓装置に連絡し、罐内には蒸気コイルを入れ、之に低壓蒸気を送り蒸發する。廢液が濃縮しボーマ 29 度に達すると、食鹽は分離し、罐底の圓錐部に

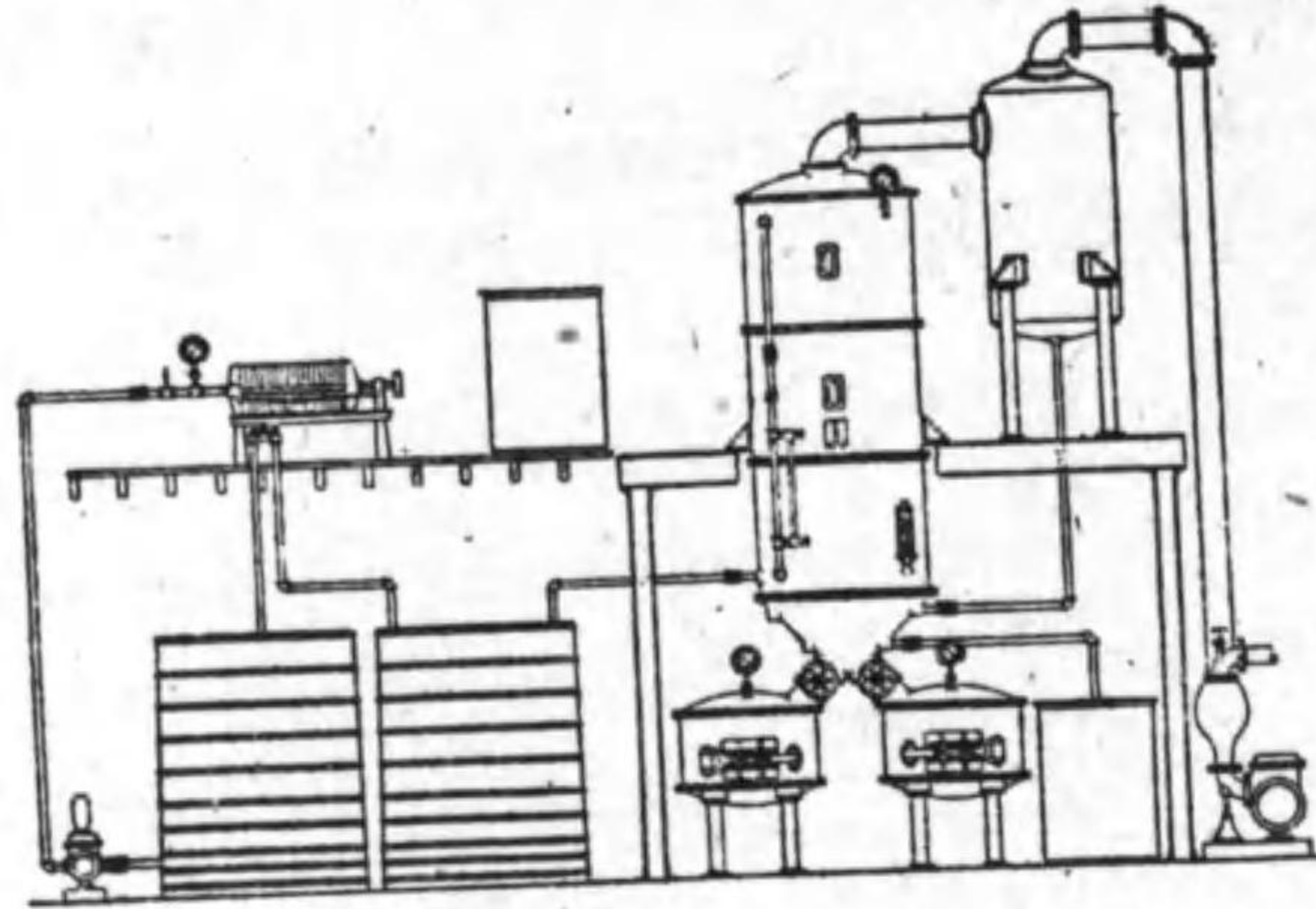


圖 29 の 10 グリセリン蒸溜装置

沈降する。依て罐内容物の全部を下段の鋼槽に落とし、食鹽を分離せしめる。而して上澄液は之を蒸發罐に戻し、更に蒸發を續け、濃度約 80% の粗製グリセリンにする。赤褐色を呈するが、多くは之を更に精溜する。食鹽は尙多少のグリセリンを有するが、之は石鹼の鹽析に用ふる。

粗製グリセリンは次で蒸溜し、濃縮精製する。蒸溜塔に入れ、最初 25mm の減壓の下で、蒸気コイルに過熱蒸氣を通して熱する。最初に水が蒸溜して来るが、それが終つたら、直接に蒸氣を吹き入れる。グリセリンは蒸氣と共に溜出する故、それを空冷受器に導き、グリセリンを凝縮せしめる。蒸氣は次で水冷式冷却器に通し凝縮する。グリセリンを含有する故に蒸發して粗

製グリセリンにする。

かくして凝縮するグリセリンは、約 85% の濃度を有するが、之を更に減壓蒸溜して 99.8~99.9% で比重 1.262/15°C のダイナマイトグリセリンとし、又は骨炭で精製し再蒸溜し、純粹のグリセリンとする。廢液中の 90% は回収出来る。

尙以上の外に、醱酵法によつて、糖類からグリセリンを製造する方法がある。之に就ては醱酵の章を見られたい。

(2) 脂肪酸 油脂を分解して得る脂肪酸は、大體、油脂中の、全脂肪酸の混合物と見做し得られるが、その種類は、油脂の異なるによつて當然異なる。之等脂肪酸は、實際には、そのまま精製して、工業原料となす場合と、前述の如く、常温で固體であるステアリン酸(ステアリン)と液體であるオレイン酸(オレイン)とに分別する場合とある。

然るにステアリン工業で原料とする脂肪酸は、普通にステアリン酸、パルミチン酸及びオレイン酸を含むが、之等の成分を分別するには蒸溜を行ふ。然るに之等脂肪酸は、常壓の下では沸點高く、蒸溜困難であり、オレイン酸の如きは分解するので、水蒸氣を吹き込みつゝ蒸溜するか、又は減壓蒸溜する。脂肪酸は別表の如く、低温度で沸騰する。

蒸溜罐には、直立圓筒形、横置圓筒形、半球形等種々あつて、銅又は鐵で

酸	沸點	常 壓 沸點°C	水蒸氣蒸溜 沸點°C	減 壓 蒸 溜 沸點°C			
				100	50	15	0
パルミチン酸	339~356	170~180	271.5	—	215	138~139	
ステアリン酸	359~383	230~240	285.5~286	264	232.5	153	
オレイン酸	285.5~286 (100mm Hg)	200~210	291	—	232	154.5~155.5	

但し減壓は水銀柱の高(mm)で示す。

作られるが、圖27の11に減壓蒸氣蒸溜の一例を示して置く。脂肪酸は洗滌槽 T, 貯槽 A, 豫熱器 V を経て、蒸溜罐 B に入る。内容は約 2000 kg である。罐の側面及び底部は二重壁となり、その中に蛇管があつて、それに H で作られる過熱水が通る。又罐内には、爐の中の管 u で作られる蒸氣が吹き込まれる。更に又罐内は、凝縮装置 C と真空ポンプ P とで減壓にされる。かくして罐内の油は 200~240°C で沸騰し、その蒸氣は冷却器 F に出で、沸點高き分は 1 で、沸點低き分は 2 で凝縮し、夫々 S の 1 及び 2 に溜る。沸點の更に低い部分は、水冷却管 K に入つて凝縮し、S の 3 に溜る。

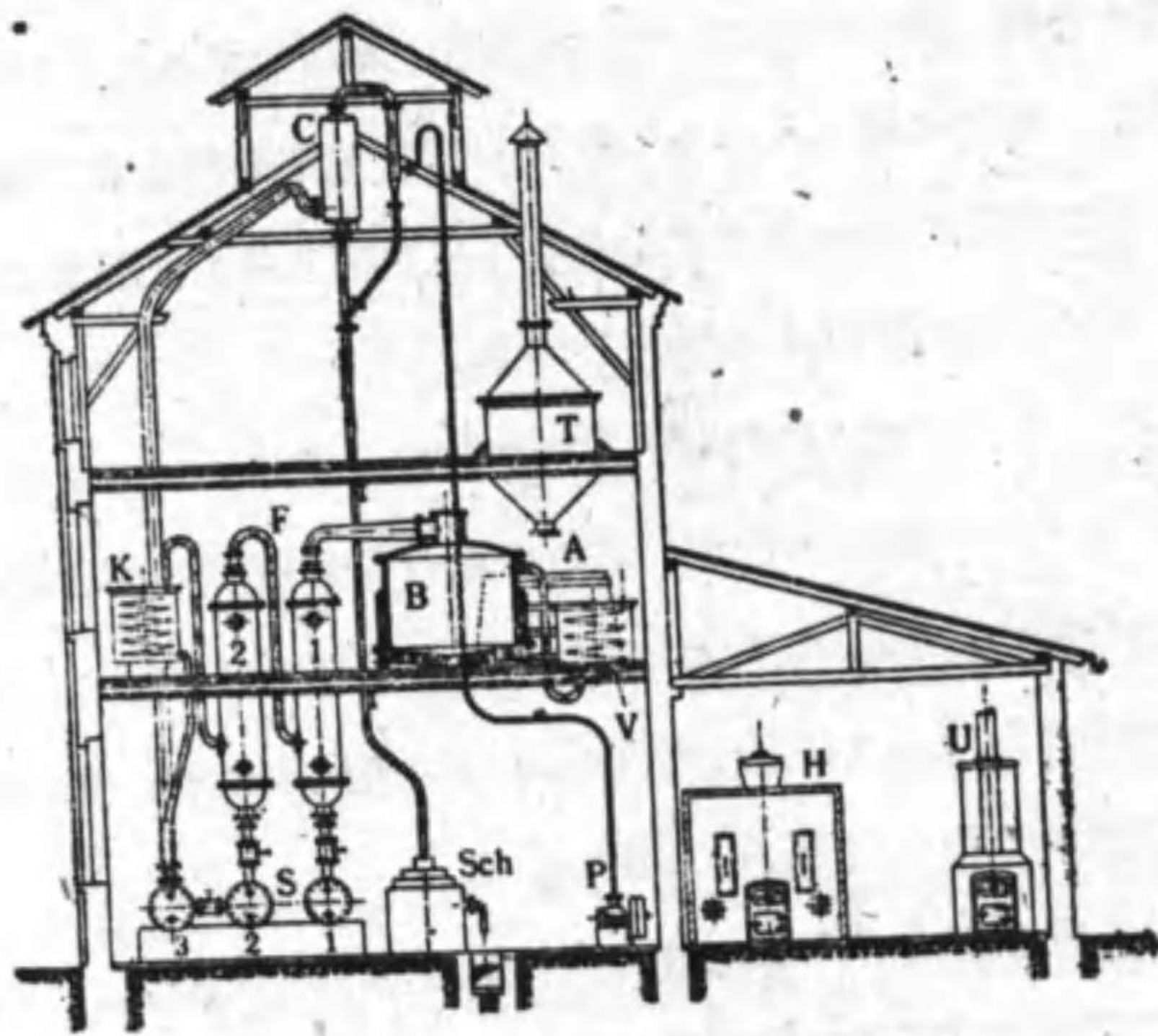


圖 27 の 11 脂肪酸蒸溜装置

第 30 章 石鹼及洗劑

I. 石 鹼

第 1 節 總 說

普通世間で云ふ所の石鹼は、高級脂肪酸のナトリウム及びカリウム鹽であつて、その中でもナトリウム鹽である。

石鹼の發明された時代は、明らかでないが、紀元 200 年頃、既に歐洲で使用されたと云はれてゐる。併し石鹼が、云はゞ工業として製造されるに至つたのは 9 世紀頃で、フランスのマルセーユがその中心であつたが、その後 14 世紀頃にスペイン、ドイツ、イタリー、イギリス等でも盛んに製造された。併し石鹼製造が近代工業として發達し初めたのは、18 世紀に入つてからで、シュロイル Chevreul 氏が鹼化の理論を明らかにし、ルブラン Leblanc 氏がソーダ製造法を確立してからである。爾來、各種の油脂を原料として、石鹼が作られるに至つた。

本邦に石鹼が輸入されたのは、明治初年であつたが、同 5、6 年の頃、佐野常民氏が多數の人を従へ、ウィннаの博覽會に出張した際に、その中の某が、彼地に止り、石鹼製造法を習得し、歸朝の上、之が製造を開始したと云はれてゐる。明治 10 年頃には、京濱地方に八ヶ所の工場が出来たが、爾來石鹼工業は一般化學工業の發達と共に、非常な發展を遂げるに至つた。

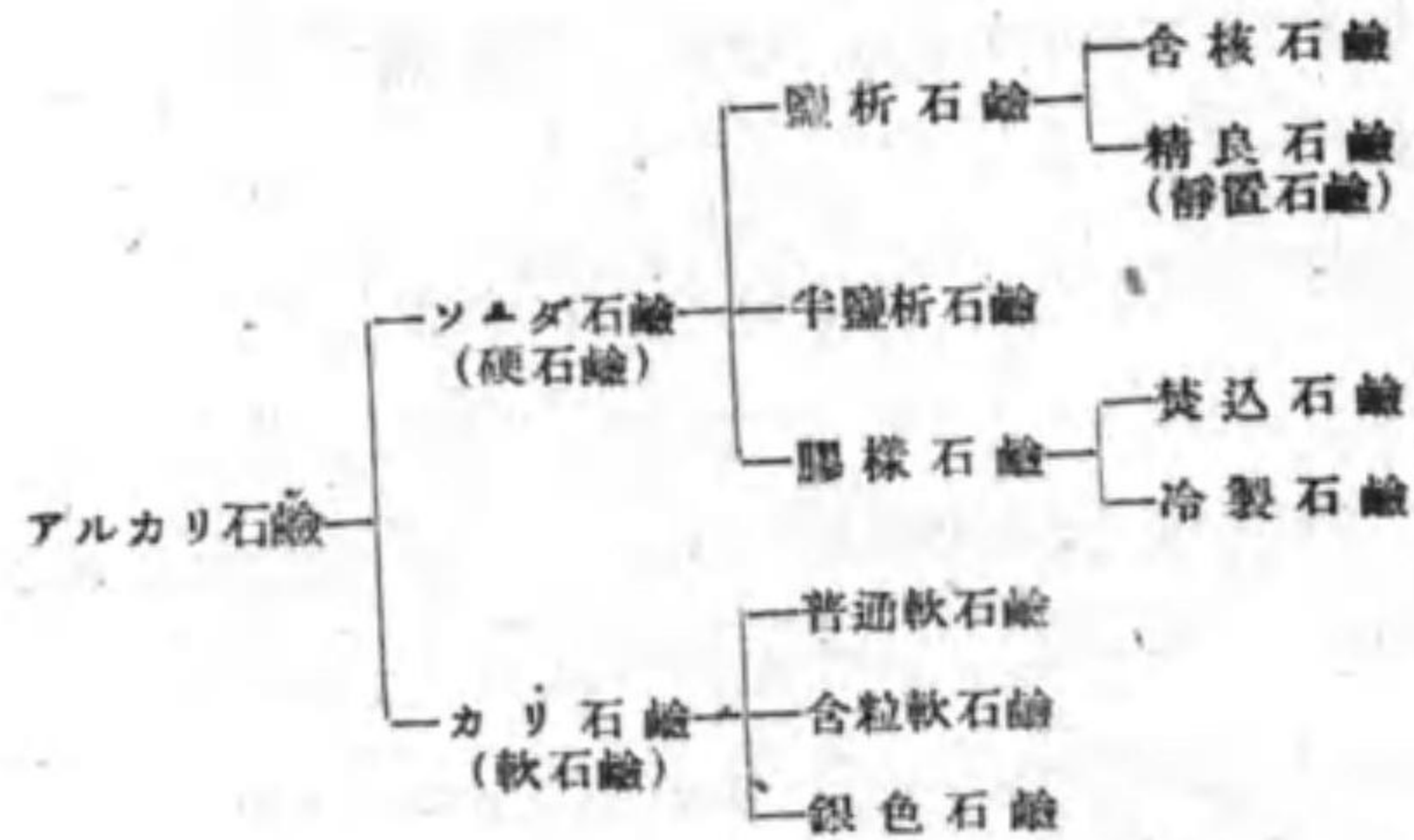
石鹼工業に関する世界の統計は明確でないが、本邦での産額は約 4,000 萬圓で、之に要する油脂は約 6 萬トンに達するであらう。

併し、石鹼は、前述の如く、普通に高級脂肪酸のナトリウム又はカリウム鹽

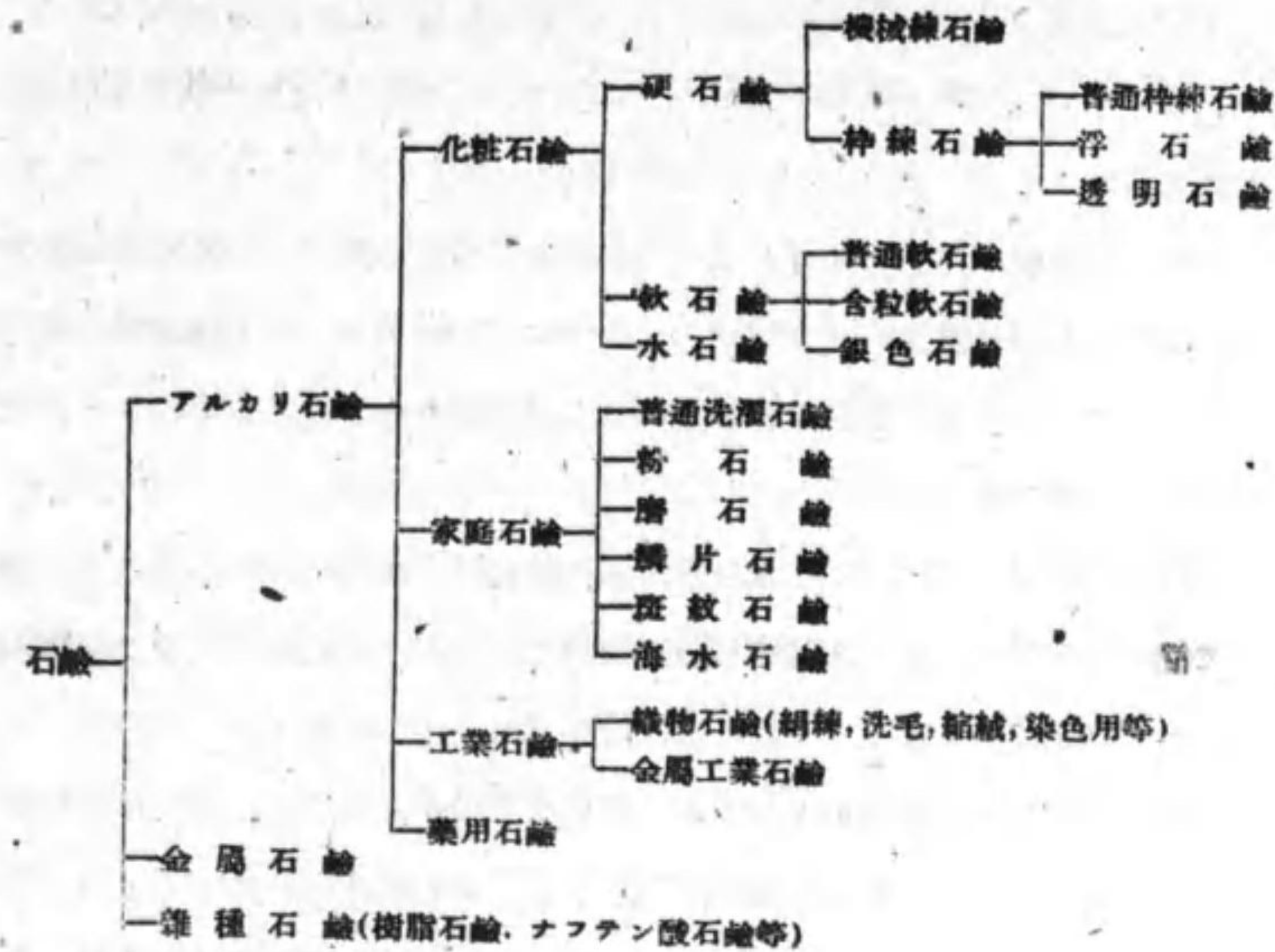
を云ひ、前者は硬質なので硬石鹼と稱し、後者は軟質なので軟石鹼と稱するが、併し學術的に云ふ石鹼は、必ずしもナトリウム、カリウム鹽に限られたものではなく、カルシウム、鉛、マンガン、アルミニウム等のアルカリ土類及び重金属の鹽類でもよいのである。併し之等の石鹼は、一般に水に不溶解で、洗淨用には適しない。之等は金屬石鹼と稱せられ、防水劑、製紙用サイズ、特種潤滑油、醫藥等に用ひられる。

尙高級脂肪酸の外に、樹脂酸、ナフテン酸等の有機酸も、石鹼類似の鹽を作る。之等の鹽類も廣義に石鹼と云へる。

石鹼にはその組成の上から見ても、既に相當の種類があるが、更に、油脂をアルカリで鹼化して石鹼とする場合に、分離するグリセリンを石鹼から除くかどうかにより、又出來た石鹼の仕上げ法、加工法及び用途により、種々の種類がある。次に石鹼の種類を表示する。(三雲次郎氏案)



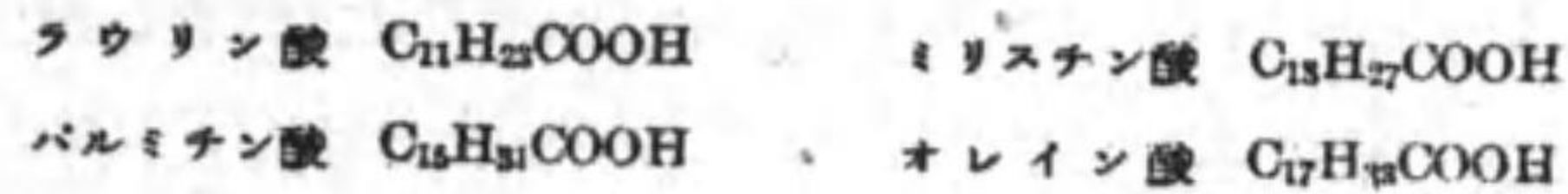
又石鹼はその化學的組成、用途、製造法、外觀等によつても分類し得られるが、それによると次表のやうに分類する事が出来る。併し實際の製品には、表中の何れの種類に屬さしめてよいか分らぬやうな中間的のものもある。

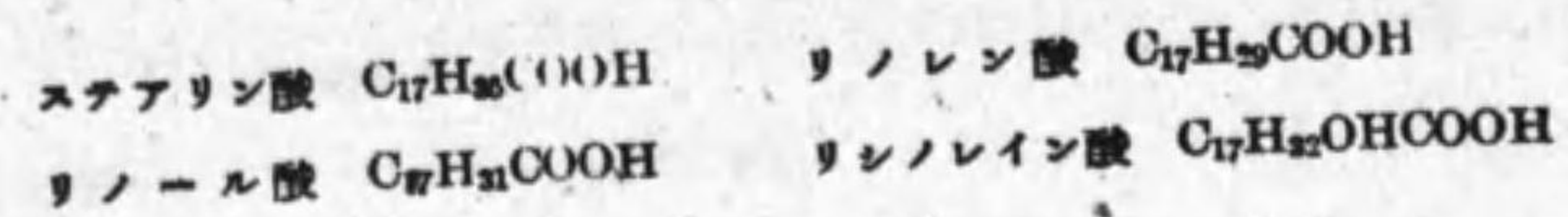


第2節 石鹼の製造

1. 石鹼製造化學

石鹼は高級脂肪酸のアルカリ鹽であるが、その脂肪酸として、如何なる種類のものが最も良いか就ては、マクベン McBain, 三雲次郎諸氏の研究がある。三雲氏によると、脂肪酸のナトリウム鹽溶液の石鹼としての作用、即ち界面活性は、凡そ C_n -酸に始まり、 C_{12} ~ C_{18} -酸にて最大となり、 C_{18} -酸以上の高級脂肪酸となると却て減少する。而して今日實際に使用されてゐる石鹼の脂肪酸は、





である。

之等の脂肪酸はグリセリドとなつて油脂を作つてゐるが、石鹼製造に於ては、専ら油脂を苛性ソーダで鹼化し、一方に脂肪酸ナトリウム鹽を得、他方にグリセリンを得る。但し油脂を分解して脂肪酸を作り、之を苛性ソーダで中和して石鹼を得るもよい。

油脂の苛性ソーダによる加水分解、即ち鹼化は、操作の上から見ると、極めて簡単であるが、之が理論は相當に複雑してゐる。一般に鹼化は、反應の進行と共に速度大となり、一個の自己接觸反應と考へられる。

油脂に苛性ソーダ溶液を加へると、水相は微粒子となつて、油中に分散する。この分散系は、少量の石鹼が存在すると、その乳化作用によつて、安定となり、完全なエマルジョンを作る。然るに油脂には、微量ではあるが、遊離酸が含まれ、例へば椰子油には 0.04% 内外含まれてゐるので、アルカリ添加によつて、之が先づ石鹼を作り、乳化剤として作用する。

エマルジョンが出来ると、鹼化は油相と水相との界面で起つて来る。而して石鹼が出来ると、その結果は乳化剤の量が増加する事になるので、分散してゐる水相は、それによつて分散度を増加し、従て界面を増大する。その結果、鹼化反應速度が増大する。

然るにこの説は必ずしも事實と一致しないのである。例へば椰子油の鹼化に於て、その速度は鹼化の進行と共に 200 倍になるが、この速度の増加が界面の擴大に原因するものとする、界面も 200 倍にならねばならぬ。それが爲めには、水滴が $(200)^3 = 8.10^6$ の滴に分裂しなければならないが、併しそう考へる事は無理である。

依てスミス Smith 氏 (J. Soc. Chem. Ind. 338, 1933) は、鹼化反應は、最初は油と水との界面に於て起り、界面反應と認められるが、石鹼が生ずると、之をメチウムとして、油と水とが溶解し、反應を起すに至り、従て石鹼の量が増すに従て、速度は増大すると述べてゐる。

次に鹼化は種々の條件で影響される。アルカリ溶液の濃度が稀薄に過ぎると、エマルジョンは破れ、又濃厚に失すると、石鹼は凝結し、何れも反應速度は小となる。又温度が高過ぎてもエマルジョンは破れ、低くすぎても石鹼の凝結が起る。更に脂肪酸又は石鹼の少量を加へると、エマルジョンの生成良好となり、反應の誘發期間は短縮される。又アルコールを加へると、石鹼は溶解され、反應速度は早められる。

2. 石鹼製造

(1) 冷法 冷法は油脂と苛性ソーダ溶液とを混合し、特に外部から加熱する事なく鹼化を行ふ方法である。尤も鹼化の結果發生する熱により温度は上昇する。冷法には椰子油及びその屬の油が最も適當してゐる。油は充分に精製されたものを用ふる。

鹼化に要する苛性ソーダの量は、油の鹼化價から計算出来るが、實際には、椰子油には、その 17.5% 内外、その他の油には 13~14% を用ふる。

苛性ソーダ溶液の濃度は鹼化速度に影響があるばかりでなく、石鹼の硬さに關係がある。一般にボーメ 36~38 度 (29.93~32.47%) の溶液を用ふる。

鹼化器としては攪拌器を有する鐵又は木製の槽を用ひ、之に油を入れ、苛性ソーダ溶液を注加し、攪拌しつゝ鹼化を進める。反應進むに従て發熱し、内部の温度は上昇し、反應は促進される。反應物の量が多いと、熱の放散が

少なく、温度の上昇は著しいが、量が少ないと、温度の上昇少なく、反応は遅い。少量では冷法は行ひ悪い。

冷法では鹼化後、一般にグリセリンを分別せずに、反應生成物全部を冷却硬化する。生成物の成分一例は次の如くである。

脂肪酸	54.50 %
化合 Na ₂ O	8.86 "
グリセリン、水、其他(差より)	$\frac{36.64}{100.00}$ "

冷法石鹼は一般に遊離アルカリを含有するが、之を除く必要がある場合には後述する鹽析に附するとよい。次に原料配合の一例を示す。

洗濯石鹼	
牛脂	75 量
椰子油(セイロン)	25 "
苛性ソーダ液(ボ-メ 35.5°)	75 "
珪酸ソーダ	125 "
低級化粧用石鹼	
椰子油(コーチン)	46 量
苛性ソーダ液(ボ-メ 35°)	470 "
水	24 "

(2) 煮沸法 煮沸法は主旨に於ては冷法と同一であるが、鹼化を促進し且つ完全ならしめる爲めに外部から加熱する。煮沸法には、水焚法と稱し、冷法に於けるが如く、鹼化物の全部を石鹼となす場合もあるが、併し一般には、鹼化が終ると共に之に、食鹽を加へ、石鹼を鹽析し、アルカリ、グリセリン、其他の不純分を除く。かくの如く鹽析を行ふ方法を特に鹽析法と稱へる。

熔融油脂を鹼化器に入れ、これに苛性ソーダ溶液を加へて加熱する。油脂

の種類によりて苛性ソーダの量を變へるが、その量は豫め油脂の鹼化價から計算する。而して油脂の種類に應じ、苛性ソーダを 2 回又は 2 回以上に分ちて加へ、且つ各回に用ふる苛性ソーダ溶液の濃度を適當に調節する。例へば最初に鹼化に必要な NaOH の量の約 1/3 をボ-メ 8~15 度の薄溶液として加へ、直接に蒸氣を吹き入れて煮沸する。最初に薄苛性ソーダ溶液を用ふると、良好な乳状態が形成され、鹼化は起り易い。尙釜中に少量の石鹼を加へて置くと乳化は容易に起る。鹼化の進捗に伴ひて充分に加熱し、次で鹼化に必要な NaOH の量の約 1/3 をボ-メ 18~23 度の溶液として加へ、煮沸を續け、最後に殘部の NaOH をボ-メ 25~30 度の溶液として加へ、煮沸を更に續けて鹼化を終る。併し苛性ソーダ溶液を少量宛徐々に加へてもよい。一般に苛性ソーダ溶液の濃度は、油脂により異ならしむべきで、例へば、牛脂及棕櫚油にはボ-メ 10~12 度を用ひ椰子油には 20~25 度を用ふる。鹼化は約 4 時間で終るが、その終結は豫定の NaOH を添加した後、釜中から試料を取り、アルカリの殘存量を測つて知り得られる。

鹼化釜には種々あるが、圖 28 の 1 は一例で、鐵製の圓筒槽から成り、1 は加熱用の蒸氣管、2 は攪拌用の蒸氣管、5 は石鹼液を汲み出す遊動管、4 は鹽析後グリセリン等を排出する口である。

鹼化物は石鹼の外に、グリセリン、過剰のアルカリ、不純物として混入せる鹽類を含有する。依て鹽析して石鹼を分別する。尙鹽析法は之を冷法にも適用し得られる。鹽析を行ふには鹼化釜の中で、鹼化物の表面に食鹽を散布するか、又はボ-メ 24 度の食鹽溶液を加へて煮沸する。石鹼は粒状をなして表面に浮び、

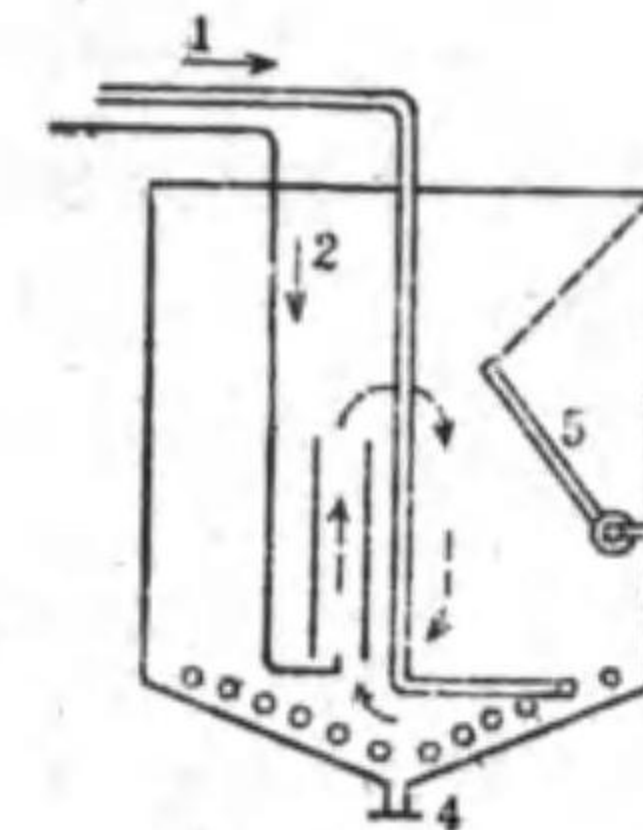


圖 30 の 1
鹼化釜

リセリン其他の不純分は下層に沈む故に兩者を分別する。約 8 時間を要する。尙之を精製する事もある。それには鹽析を行つた後、次の日に水を加へて煮沸し、グリセリンの残分を溶解し去り、3 日目にボーム 10 度 (6.5% NaOH) の苛性ソーダ溶液を加へて煮沸し、殘存するグリセリドを分解し、又遊離酸あればそれを中和する。而して 4 日目に水で煮

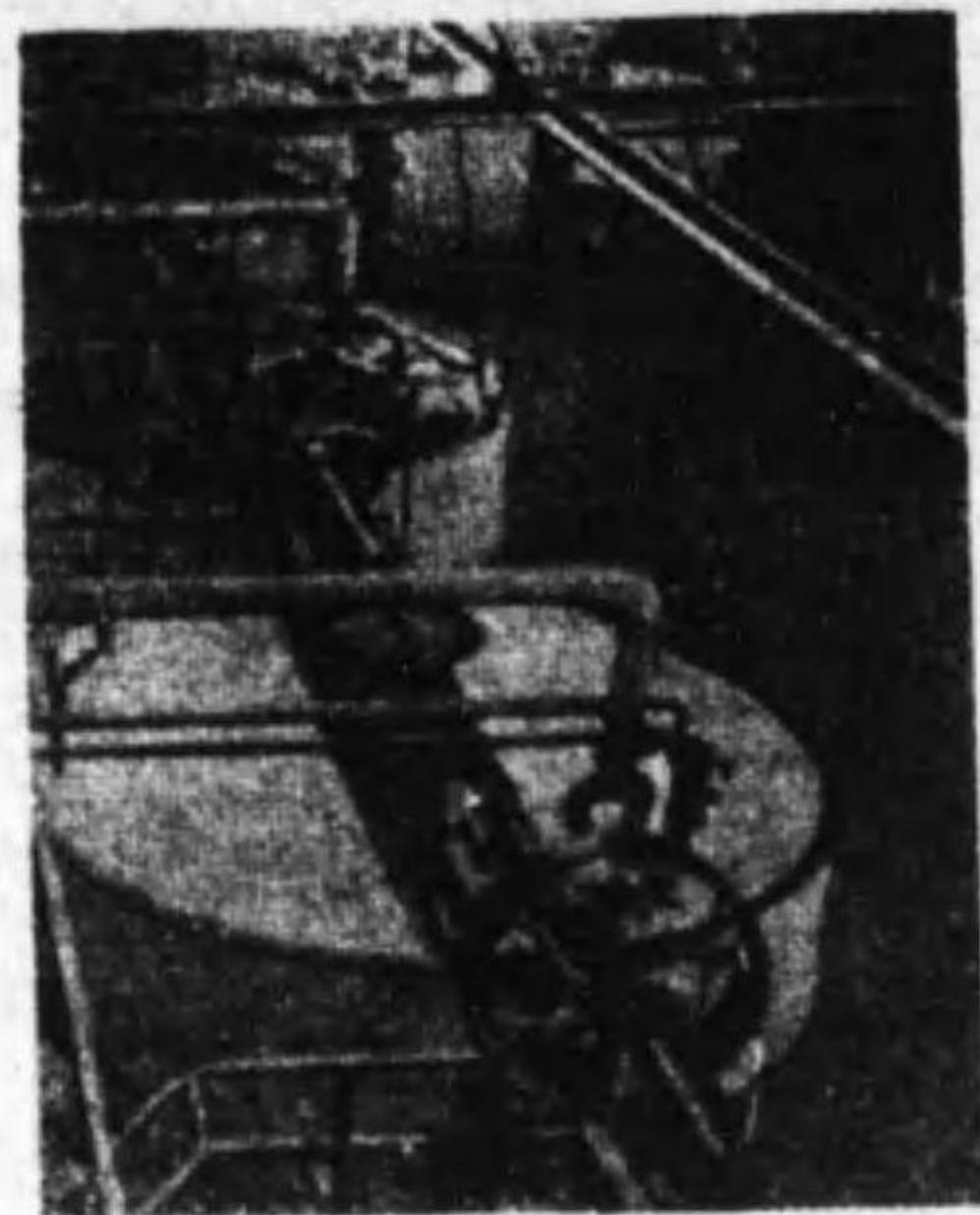
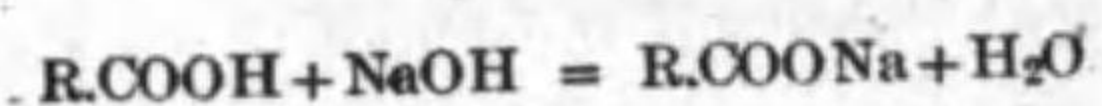


圖 30 の 2 蒸込鹼化法

沸し、石鹼中に水を入れ、熔融状の石鹼として取り出し、次の工程へ移す。普通の化粧石鹼、洗濯石鹼は煮沸法で作られる。グリセリンを含む溶液は、前節に述べた如く、蒸溜に附してグリセリンを回収する。食鹽は油脂の 8~15% を要する。尙鹼化の實際作業の状況は圖 28 の 2 に示す如くである。

(3) 中和法 中和法は最も簡單である。苛性ソーダを反應器に入れ、攪拌器を動かして、熔融脂肪酸を細流として加へる。兩者の量は豫め計算して定め、脂肪酸の全量を 2~3 分間内に送入する。然る時は中和反應は迅速に起り



により石鹼を生ずる。温度は蒸氣管其他の方法により 60~70°C に保ち、脂肪酸送入後、15~30 分間攪拌を續ける。石鹼は最初流動性大なれど、5~10 分後には濃稠となる。中和を完全に行ふにはアルカリの過剰を加ふるを要する。織物用石鹼には微量のアルカリの殘存は差支ない。併し遊離のアルカリ

を有害とする場合には石鹼を鹽析する。中和に於て脂肪酸中にアルカリを注入すると、石鹼は塊状となる欠點がある故に、上記の如く、アルカリに脂肪酸を注加する。

炭酸ソーダを用ふる場合には、その計算量を水に溶解して、ボーム 30 度の溶液となし、煮沸し、これに熔融脂肪酸を注加し、加熱、攪拌する。この場合には炭酸ガスを生じ、石鹼液は泡起する故に注意を要する。炭酸ソーダでは脂肪酸の中に殘つてゐる油脂を完全に鹼化し得ぬ故に、炭酸ガスの發生が終つた後に、ボーム 20~30 度の苛性ソーダ溶液の少量を加へ、更に油脂の鹼化を行ふを要する。

3. 石鹼の成形及び加工

各種鹼化法で得る石鹼は、冷却すると凝固して石鹼素地を作る。之を各種の商品に仕上げる。その方法は石鹼の種類で異なるが、一般に次の如く行ふ。

(1) 漂白 素地の色の悪い時には、屢々漂白するが、それにはハイドロサルファイト $Na_2S_2O_4$ (商品名ブランキット) の如き還元劑、又は過硫酸鹽 (商品名パルドール) の如き酸化劑を用ふる。油脂仕込量に對し、前者は 0.1~0.3%、後者は 0.5~1% を用ひ、之を少量の苛性ソーダを加へた冷水と混加し、鹽析前に石鹼膠に混合し、1 時間内外煮沸する。パルドールの場合には硫酸が遊離するので、中和に必要な苛性ソーダを加へる。尙之等漂白劑は鐵と作用して沈澱を作り、却て着色せしむる事ある故注意を要する。漂白後直に鹽析する。

(2) 著色、賦香、填充其他 冷法では、便宜簡單に行ひ得るが、その外の場合には、鹼化釜の中で仕上つた石鹼素地を、まだ温い間 (80°C 内外) に、混和機 Crutcher に分注する。而して素地を均等となす爲めに、約 30 分間

攪拌するが、その間に着色其他の加工を行ふ。着色には染料溶液又は顔料懸濁液を徐々に加へる。賦香には香料を加へる。揮發損失と香調變化とを少なくする爲めに、混和の末期に加へる。而して必要に応じて食鹽、炭酸ソーダ、水ガラス、粘土、滑石等の填充剤を加へる。

(3) 冷却 鹽析石鹼を冷却するには、一般に之を枠に注ぎ入れ、自然的に又は冷却装置を用ひて行ふ。2~3日から一週間かかる。

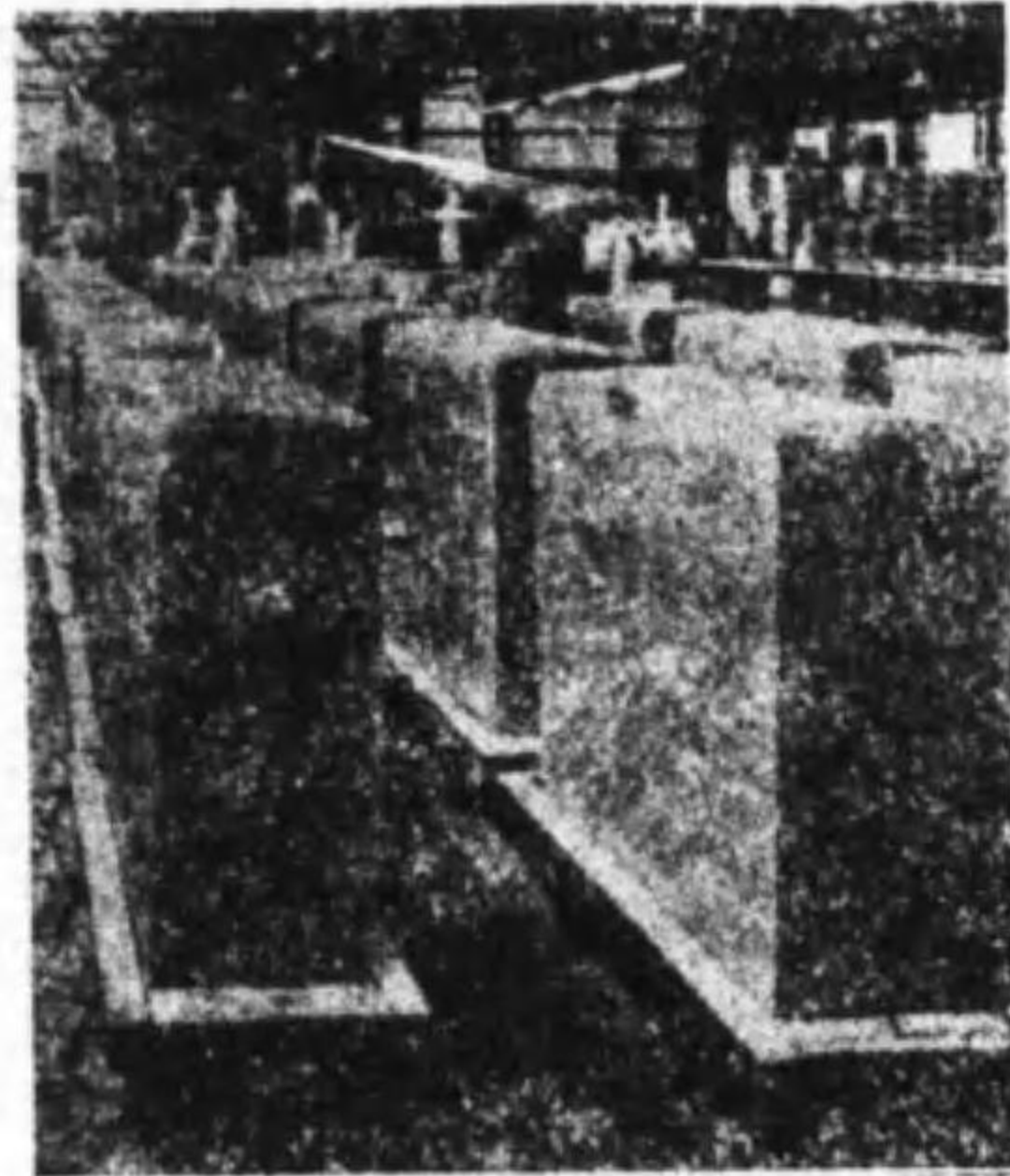


図30の4
冷却室で2日間自然冷却した石鹼

(4) 切斷 冷却した石鹼塊は板に切り、棒に切り、個状に切る。ナイフとしてはピアノ線を用ひ、之を切斷機に取り付ける。

(5) 乾燥 個状石鹼は、自然又は加温の下で乾燥する。加温は50°C以下とする。

(6) 型打 仕上がった石鹼は、意匠を彫刻した眞鍮又は砲金製の上下2個の型に入れ、壓搾して刻印を附し、次で包装して市場へ送る。

第3節 軟石鹼

軟石鹼は、普通に、液體脂肪酸のカリ鹽であつて、本來、氣候寒冷で、液

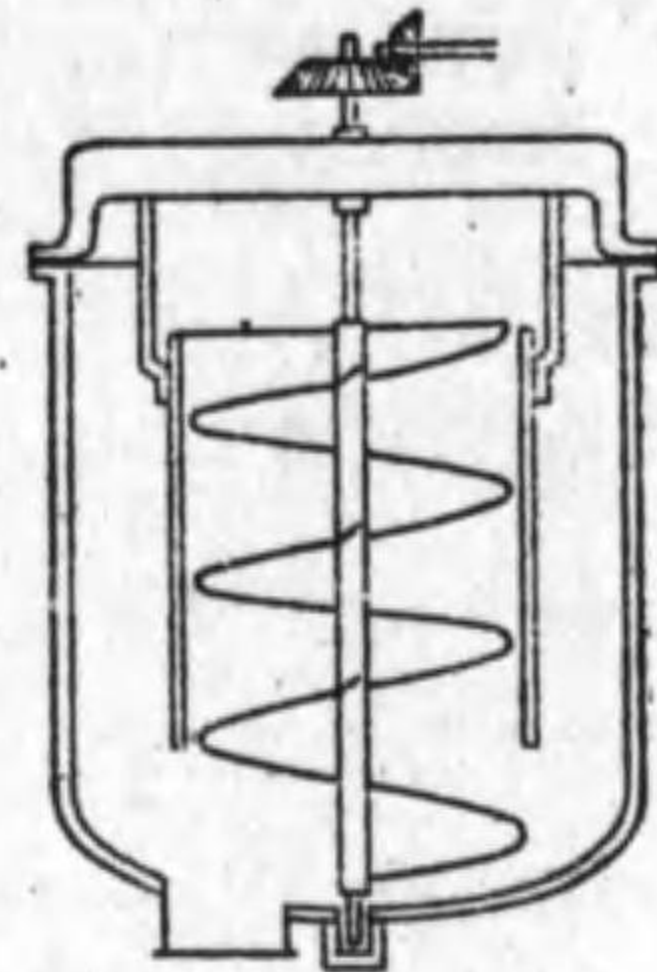


図30の3

混和機

状油を多量に産する北歐地方に發達したものである。

軟石鹼の製造にも諸法があるが、普通には、亞麻仁油、玉蜀黍油、大豆油、棉實油、オリーブ油、落花生油、魚油、工業用オレイン等を原料とし、之に苛性カリ溶液を加へ、油脂の場合には、多くは水焚法を用ひて鹼化を行ひ、鹽析を行はずして石鹼とする。

軟石鹼は一般に軟膏状で可塑性を有する。

第4節 各種石鹼

石鹼は一般に前述の如く製造されるが、併し石鹼の種類によつては、製造法の一部を異にする。次に重なるものに就て例示する。

(1) 化粧石鹼 化粧石鹼は身體の清淨に用ふるもので、白色のものも着色されたものもあるが、一般に快適な芳香を有し、起泡力強く、刺激性最も少なく、遊離アルカリ含量0.05~0.1%以下、中性脂肪含量微量以下たるを要する。

上等品には牛脂、椰子油、漂白パーム油等を用ふるが、普通品には、その一部を羊脂、豚脂、パーム核油、脱臭硬化油等で代用する。又素地の硬度其他の性質を調整する爲めにオリーブ油、落花生油等を混用し、或は保存性を高める爲めに少量の樹脂を加へる事もある。

鹼化は一般に煮沸法を用ひ、鹼化物は鹽析する。そして石鹼膠は、之を枠に入れ、凝固せしめ、前述の一般製造法に準じて仕上げる。之を枠練石鹼と稱する。

然るに枠又は冷壓機で凝固せしめた素地塊を棒状として暫時乾燥せしめた上、回轉鉤を有するチップで削り、削片となし、之を乾燥して水分約15%とし、次で箱又は混和機に入れ、香料、着色料等を撒布し、攪拌し、然る後

捏練機で均一に捏加混合し、壓出機に入れ、棒状に壓出し、個状を作り、型付をなして仕上げる方法もある。之を機械練石鹼と稱する。但し捏練機としては、直径を異にした4本の鋼製又は石製ロールから成るものを用ひ、壓出機としては、水平圓筒管とその内部に回轉する螺旋とから成るものを用ふる。

以上の外に石鹼中にグリセリンを混入して透明とした透明石鹼、石鹼中に空氣泡を混入して比重を0.95~0.98とした浮石鹼、使用に際して永續性の細かい泡が多量に生ずる鬚剃石鹼等種々の種類がある。

(2) 家庭石鹼 家庭石鹼は、衣類、家具、器具等の清淨に使用されるもので、その優良なものは、冷水によく溶け、洗淨力強く、消耗遅く、洗淨物を損傷せぬものでなくてはならぬ。

家庭石鹼中最も一般的のものは洗濯石鹼であるが、本邦では、普通に、硬化魚油、燻油脂、豚脂、重合油、棉實油、大豆油等を主體とし、優良のものには、牛脂、椰子油等を、又劣等のものには、蝸油、醬油等を混合し、鹽析法、水焚法、冷法等で鹼化する。鹼化物は棒又は冷壓機で凝固せしめ、切斷し、乾燥し、刻印する。併し廉價に製造する目的で、水ガラス、炭酸ソーダ、食鹽、水等種々の填充劑を加へ、その量が石鹼を凌駕する場合もある。石鹼と云ふよりは、洗淨劑と稱すべきものさへある。

尙固體脂肪酸を比較的多量に用ひ、完全に鹽析して白色とした含核石鹼：石鹼膠に鹽析の起らない程度に食鹽を入れ、之を冷却する間に不完全な鹽析を起さして核と膠とを生ぜしめ、斑紋を描かした半鹽析石鹼、又含核石鹼中に、金屬性成分を入れて斑紋を作らした斑紋石鹼、更に海水中の食鹽で鹽析される事なく、海水中のカルシウム、マグネシウム等により不溶性金屬石鹼を作らぬやうにする爲めに、低級脂肪酸を多量に含む椰子油の如き油を原

料とし、之を冷法で鹼化し、硬水の軟化劑となる水ガラス、炭酸ソーダ、硫酸ソーダ、磷酸ソーダ等を加へ、更に生成した金屬石鹼の凝集を防ぐ爲めに澱粉、ゼラチン、寒天等の保護コロイドを加へた海水石鹼等がある。

更に家庭石鹼に屬するものに粉石鹼がある。上等のものは、石鹼を粉末にしたものだが、多くは低廉となす爲めに、炭酸ソーダ、粘土、滑石粉末、水ガラス等が、多いのでは80%以上も入れてある。かゝるものは洗濯粉と稱すべきである。

製造法としては、簡單なものでは、石鹼膠にソーダ灰等を加へ、凝固せしめ、之を粉碎し篩分する。最も進歩したものでは、石鹼膠にソーダの熱溶液を加へ、その溶液を壓力の下で噴霧器により、乾燥室内に霧状として噴出せしめる。

(3) 工業石鹼 工業石鹼の主なるものは、織物用と金屬仕上用とである。

織物用、又は廣く紡織工業用にも種々ある。絹練に使用する絹練石鹼は、従來、オリーブ油を主原料とし、鹽析法で作られたが、現在では、オリーブ油の一部又は大部を、安價な他の油脂、例へば大豆油、落花生油、椰子油等で代用する。羊毛に用ふる洗毛石鹼はオレイン酸、パーム油、椰子油等で作られ、又紡毛後、縮絨に先立つて紡毛油を洗滌する石鹼には椰子油のカリ石鹼が好まれ、縮絨石鹼には椰子油のカリ石鹼又はパーム油のソーダ石鹼がよいとされてゐる。併し之等石鹼の使用にはPHの調節其他種々の條件に注意するを要する。

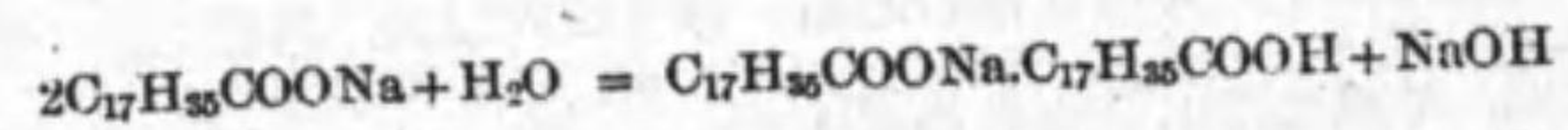
(4) 藥用石鹼 遊離アルカリを含有せぬソーダ又はカリ石鹼に種々の藥劑を調合したもので、皮膚の潤滑用にはグリセリンを、消毒用には石炭酸、クレゾール、硼酸、タール等を混加する。

第 5 節 石鹼の性質と洗淨作用

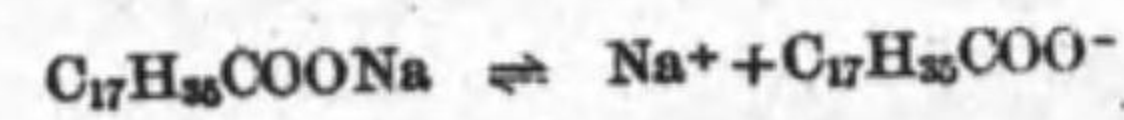
石鹼は、X 線解析によると、結晶質と認められ、脂肪酸鹽の鎖状分子は、定位を取つて規則正しい空間格子配列をなすものと考へられる。併し脂肪酸分子は、その分子が大なる上に、凝集してミセルを作るので、石鹼は、一種のコロイド系から成るものと考へられる。石鹼の固体はゲルで、溶液はゾルである。

(1) 溶解度 石鹼はアルコールに溶解するが、この場合には、分子状分散をなし、コロイドミセルを作らず、洗滌作用は弱い。併し石鹼は水に入れると膨潤を起し、次で分散し、コロイド溶液を作り、熱すると透明なゾルを作る。併し石鹼には限定された溶解度が無い。石鹼の溶解度を示すには、分散の難易を以てする。一般に溶解性は、高級飽和脂肪酸では低く、低級飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸並に樹脂酸では高い。又カリ石鹼はソーダ石鹼よりも溶解性が高い。

(2) 溶液の組成 石鹼を多量の水に溶解すると、一部の加水分解を起し、

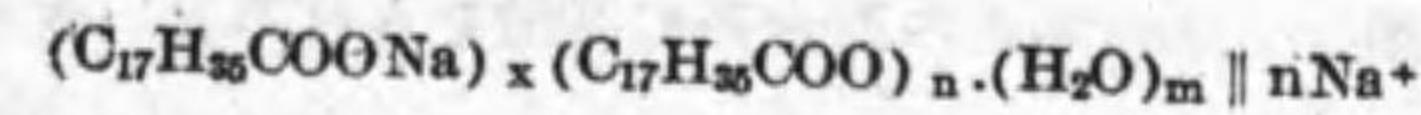


の如く、一方に酸性石鹼を生じ、白濁を起し、他方に苛性ソーダを遊離する。併し加水分解度は極めて低く、パルミチン酸ソーダの 90°C に於ける加水分解は、1.0N で 0.20% ($OH^- = 0.0020$) 0.1N で 1.28% ($OH^- = 0.0018$)、0.01N で 6.6% ($OH^- = 0.0007$) である。石鹼の大部分は、電解質として作用し、例へば N/10 溶液では大部分

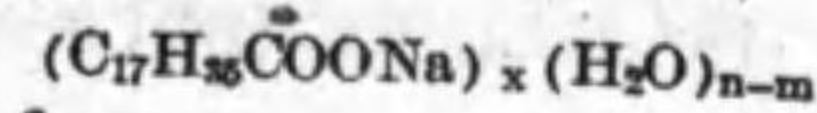


の如く解離する。

併し石鹼液の濃度が大きくなると、脂肪酸基イオンは凝集してイオン・ミセル Ionic micelle を作る。このミセルは負電荷を有し、解離しない石鹼分子と水とを吸着し、例へばステアリン酸ソーダに就て示すと、次の如きコロイドを形成する。



然るに濃度が更に大きくなると、ミセルは中性となり、水和水を減じ



となる。

これを要するに、石鹼溶液の分散相は、その濃度が相當に高い時は、コロイド性の電解質から成ると考へて良く、そしてその陰イオンはミセルから成る。石鹼溶液が大なる電気傳導度を有し、中位の滲透性を示すのはこれが爲である。

(3) 表面張力 石鹼溶液の表面張力は、水のそれよりも低い。ローリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等のソーダ石鹼の 0.1~1.5% 溶液の表面張力は、65°C に於て、大體 20 dyne/cm であつて、水の 78 dyne/cm に比すると著しく低い。この原因は石鹼分子が表面に濃縮し、そこで定位を取る爲めと考へられる。

表面張力の低い事は、石鹼の洗滌作用に重要な關係を持つ。毛布の上に落した一滴の水は、長い間球形を保ち、徐々に吸収されるが、石鹼水の一滴は、扁平形をなし、直に布面に擴散し、内部に吸収される。この現象は、洗淨作用に有効と考へられる。

又石鹼溶液と油との間の表面張力も、水と油との間のそれよりも低いので、石鹼は油とよく浸潤する。之も亦洗淨に有用な性質である。

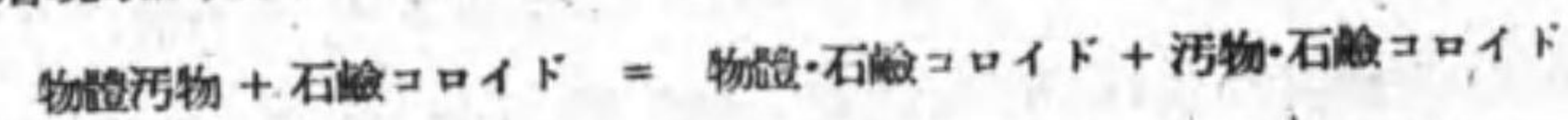
(4) 泡起度 石鹼は、之を水に溶解すると、水の表面張力を下げる

が、その結果泡が起つ。泡膜の厚さは 50μ に達するが、洗淨に對しては、泡起が良く、且つ泡が安定なるを可とする。

(5) 吸着 石鹼液中に存在する石鹼のコロイド・ミセルは、他のコロイドと吸着するか、この現象も石鹼の洗淨作用に重要である。

(6) 乳化作用 水と油との混合系に石鹼を入れると、水と油との界面張力は低下し、兩者はエマルジョンを作る。一般に水が微粒子となつて油中に分散する。従て石鹼は乳化剤と考へ得られる。布に附着した油が、石鹼水で洗淨除去される原因の一は、この石鹼の乳化作用にあると考へられる。

(7) 洗淨作用 石鹼溶液が物體に附着する汚物を除去する反應は、頗る複雑してゐるが、以上述べ來つた石鹼の性質及び作用から、次の如く説明し得られる。汚物が脂肪質の場合には、石鹼溶液とエマルジョンを作つて除かれる。この場合の洗淨は主として乳化作用に因るのである。然るに汚物が油煙、粘土の如き固體だと、乳化作用だけでは除かれない。この場合には、吸着現象が必要になるが、之に關して三雲次郎氏は次の如く述べてゐる。



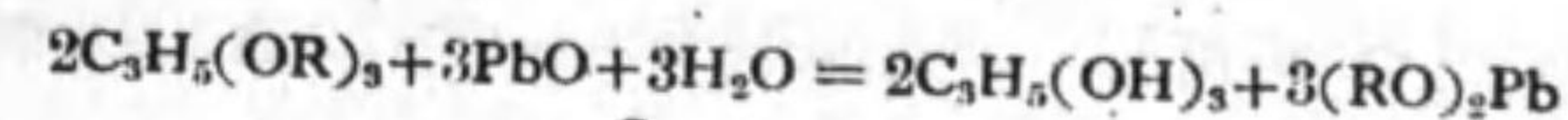
石鹼コロイドは、汚物及びそれが附着する組織の兩者と水和せる吸着物を作り、更に外周の石鹼溶液により、その荷電吸着物は液中に分散せられるのである。

(8) 洗滌條件 洗滌は概して高温が有効である。石鹼の濃度は $0.1 \sim 0.5\%$ がよい。この濃度は表面張力、浸潤力、固體分散能、生絲精練力、羊毛縮絨率の最大活性濃度と略一致する。石鹼溶液の pH は $\text{pH}=10.7$ がよい。純粹の石鹼溶液の pH は $9 \sim 10$ であるから、洗滌の立場から云ふと Na_2CO_3 等を配合するとよい。但し好適 pH は稀垢の種類で異なる。洗滌は毎回 $8 \sim 10$ 分で $3 \sim 4$ 回行ふがよい。

第 6 節 金屬石鹼

金屬石鹼は脂肪酸及び樹脂酸、ナフテン酸等のアルカリ鹽以外の金屬鹽である。

金屬石鹼は、(1) アルカリ石鹼の含エタノール水溶液に金屬鹽、普通に醋酸鹽水溶液の過剰を加へ、複分解によつて作るか、(2) 又は金屬酸化物或は酸化物を油脂と共に熱し、例へば



の如く作る。

金屬石鹼はその金屬の原子價に相當した脂肪酸基の數を含むが、2 鹽基アルミニウム石鹼 $\text{Al} \cdot \text{R}(\text{OH})_2$ 、1 鹽基アルミニウム石鹼 $\text{Al} \cdot \text{R}_2\text{OH}$ の如き鹽基性石鹼も存在し、又 $(\text{R} \cdot \text{COO})_2\text{Mg} \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}$ の如き酸性石鹼も存在する。

金屬石鹼は一般に金屬イオンの色を呈し、普通に水に不溶だが、ベンジン、ベンゾール等に溶解する。

金屬石鹼は一般に洗滌に適しない。アルミニウム石鹼は織物防水劑、媒染劑、乳劑、紙サイズ、濃稠油及び潤滑油混和劑等として、コバルト石鹼はボイル油製造の乾燥劑、皮鞣、帆木綿防水劑等として、銅石鹼は防蟲劑、消毒劑、木材防腐劑、防腐塗料例へば漁網塗料として夫々用ひられる。

II 洗 劑

第 1 節 總 說

普通に(1)纖維質其他の物質に附着せる汚物を除去するために用ひられるものを洗滌劑 Detergent と云ひ、(2)纖維質其他の物質の表面に附着し、その間隙を通つて内部に浸入し、洗滌作用を呈すると共に、他の洗滌劑の洗滌作用を助け、又染色、油付等で染料、油等の浸透を良好ならしめるものを浸潤劑 Wetting agent と云ひ、(3)纖維質其他の物質に附着せる汚物を乳化し、その離脱を容易ならしめ、又羊毛に油を施す場合に於けるが如く、油エマルジョンを作り、油付けを良好ならしめるが如きものを乳化劑 Emulsifier と云ふ。

併し以上の區別は實は判然としてゐない。例へば洗滌劑であつても、浸潤及び乳化作用を有するものがある。一般に3者の中の何れかに屬するものでも、多少の差はあるが、他の2者の作用を兼有してゐる。依て以上の3者を一括して洗劑と稱し、更にその最強の作用が洗滌にあるか浸潤にあるか乳化にあるかによつて、洗滌劑、浸潤劑、乳化劑と稱する事とする。

洗劑として最も重要なのは石鹼であるが、これに就ては前項で記載したので、本項では、石鹼以外の重要洗劑であるアルカリ性洗劑及び合成洗劑に就て述べる。

第 2 節 アルカリ性洗劑

アルカリ性洗劑には次のものがある。

アルカリ性洗劑

品 名	全Na ₂ O,%	有効Na ₂ O,%	pH($\frac{N}{10}$ 溶液)
苛性ソーダ NaOH	77.5	77.5	13
苛性化ソーダ NaOH·NaHCO ₃	—	—	12.2(10%)
炭酸ソーダ Na ₂ CO ₃	58.5	58.5	11.6
重 曹 NaHCO ₃	36.9	36.9	8.5
セスキ炭酸ソーダ Na ₂ CO ₃ ·NaHCO ₃ ·2H ₂ O	41.1	41.1	9.6
磷酸ソーダ Na ₂ PO ₄ ·12H ₂ O	24.48	16.3	12.2
珪酸ソーダ Na ₂ O·3·65SiO ₂ ·xH ₂ O (水ガラス) (無水として)	22.0	22.0	11.4
硼酸ソーダ Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O (ボラツクス)	16.25	16.25	9.6

アルカリ洗劑は單獨で使用される事少く、石鹼と混用される場合が多い。この場合、アルカリは污垢及被洗滌物の酸を中和し、被洗滌物の膨潤を調整し、石鹼の加水分解を抑制し、硬水を軟化して石鹼の損失を防止し、石鹼の乳化力及び洗滌力を増大せしめ、更にメヂウムの pH を調節し、分散又は乳化した汚物の凝結を防ぐ。アルカリ洗劑は石鹼補助劑 Soap builder, Soap aid と云はれてゐる。

第 3 節 合 成 洗 劑

合成洗劑は、一般に長鎖状脂肪族、環状脂肪族又は芳香族等の疎水性の基又は核に、親水性原子團例へば -SO₃H, -SO₂H, -PO₃H₂, -COOH, -OH 等を挿入したもので、水溶性で界面活性の物質である。普通に洗滌作用、浸潤作用及び乳化作用を兼有してゐる。併しその種類によつて3作用に強弱がある。

合成洗剤は液又は固体であるが、これを水溶液として繊維質例へば織物に加へると、織物と水溶液との界面張力は織物と純水との界面張力よりも著しく低下し、従て液体は固体の表面に擴散し、間隙を通つて固体の内部に浸潤し、浸潤剤として働くと共に洗滌作用を呈する。又多くは乳化作用をも有する。合成洗剤は一般に硬水及び海水中で使用出来る。又染色に際しては色素溶液の均一な浸透を助ける。普通に 0.2~0.5% 溶液として用ふる。

合成洗剤の数は數百にも達するが、次に重要なものを類別して示す。

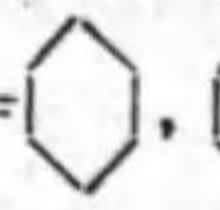
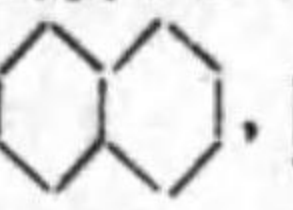
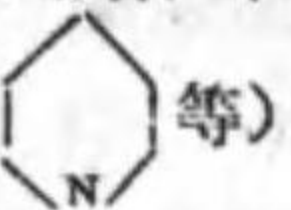
(1) 硫酸化物 アルキル硫酸エステル、アルキル・スルホン酸及びその鹽類、硫酸化脂肪酸及びその鹽類等これに屬する。

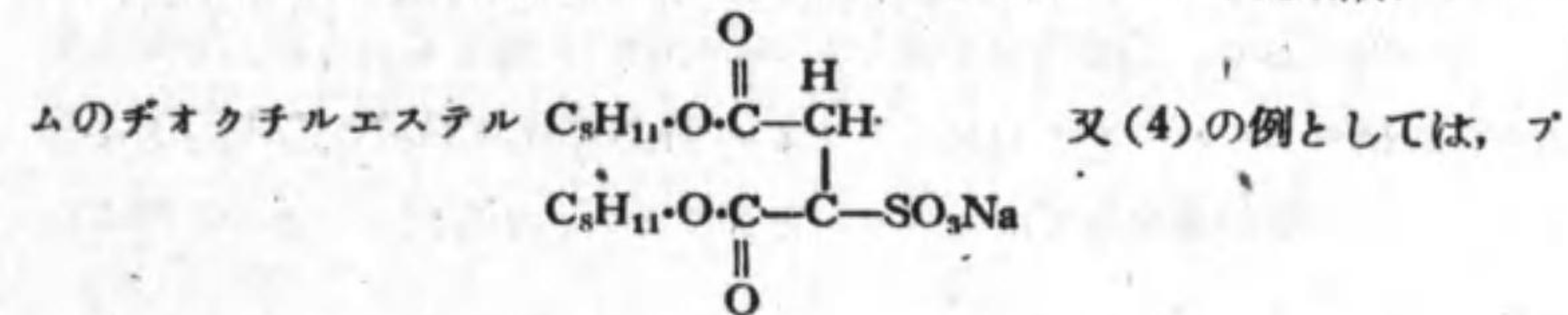
最も古いものでは高級脂肪酸アルコール例へばセチル・アルコールを 30°C で鹽化スルホン酸で處理するか、又は高温で發煙硫酸で處理して得る硫酸エステル $C_{16}H_{33}SO_4H$ がある。併しその後改良されたものに、亞硫酸ソーダで處理して作つたセチル・スルホン酸 $C_{16}H_{33}\cdot SO_3H$ 及びそのソーダ鹽がある。この種の洗剤としては、ドイツのイゲボン A Igepon A, ガーチノルス Gardinols 等がある。硬水、金屬鹽に耐へ、洗滌及び浸潤の兩作用を有する。

次で脂肪酸の硫酸化物及びその鹽類が作られたが、その一例のヒマシ油を硫酸化し、その一部又は全部を中和したロート油は有名である。その主成分は $C_{17}H_{32}(OSO_3Na)COONa\cdot H_2O$ で、ドイツのモノポール石鹼 Monopolseife, アビロール Avirol, プレストアビトール Prüstabitol 等はこれに屬する。この種の洗剤には脂肪酸の種類に應じて多數の種類があるが、一般に水溶性で、石灰、苦土によつて沈澱せず、酸及びアルカリに良く抵抗し、洗滌作用と共に高度の浸潤作用、乳化作用を有する。羊毛用洗滌剤及び織物整理剤として使用される。

こゝに興味ある事は、パラフィン鎖に結合する親水基の位置によつて、洗

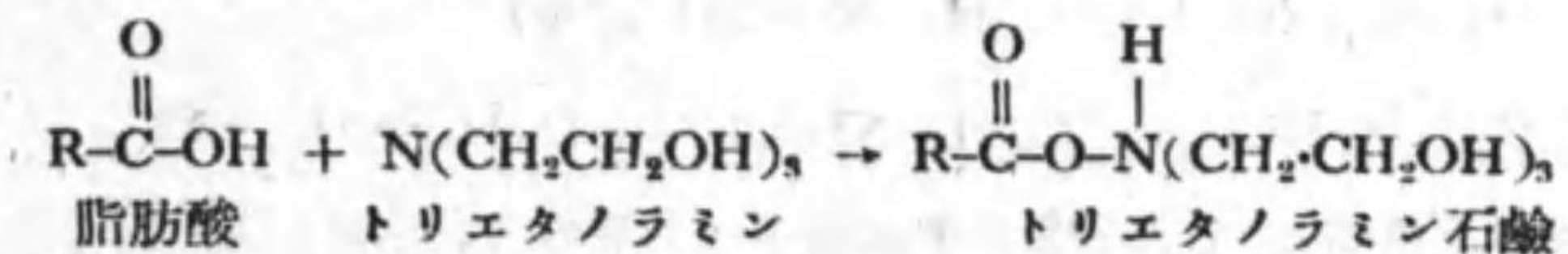
滌及び浸潤の兩作用に強弱が生ずる事である。パラフィン鎖を R, 親水基, 例へば $-COONa$, $-SO_3Na$, $-SO_2Na$ 等を X とすると, R-X の如く, X が鎖の末端に位置し, 而も鎖長が C_8 以上, 殊に $C_{12}\sim C_{18}$ だと, 洗滌作用が強い。例へば $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COONa$ は洗滌剤である。

然るに (1) $R=C_1\sim C_9$ で $R'-X-R''$ の如く, X が分子の中央にある場合, (2) X は末端にあつても, R に短かい側鎖のある場合, (3) 中位の R が並列する場合, (4) $R=Ar-X$ ($Ar=$ , ,  等) の如く芳香環を有する場合には浸潤剤となる。(3) の例としてはスルフォ琥珀酸ナトリウムのデオクチルエステル $C_8H_{11}\cdot O\cdot C(=O)\cdot CH_2\cdot$ 又 (4) の例としては, プ



ロピル, プチル或はベンジル・ナフタリン・スルホン酸から成るドイツのネカール Nekal 型が有名である。

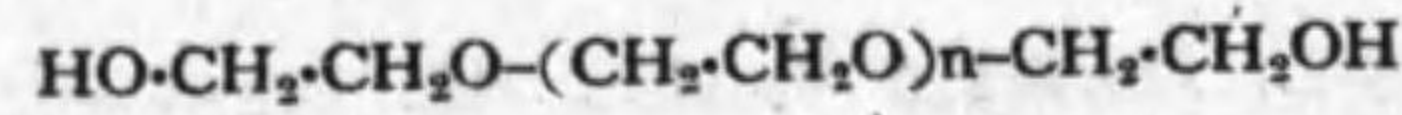
(2) 脂肪酸の有機鹽基酸 この種洗剤の代表物はトリエタノラミン石鹼で次の如く作られる。



脂肪酸がステアリン酸, パルミチン酸の如き固体の時は, 蠟状となり, オレイン酸, リノール酸, リシノレイン酸の如き液体の時は, 粘状液となるが何れにしても, トリエタノラミン石鹼の水溶液は石鹼溶液に類似し, 殊にその固体酸鹽は加水分解して多少の脂肪酸を分離する。水溶液はよく泡起し, 乳化力と洗滌力とを有する。殊に液体脂肪酸鹽は乳化力及浸潤力が強い。

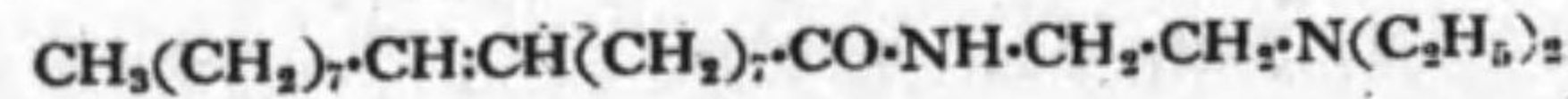
(3) 脂肪酸の多價アルコールエステル オレイン酸, ステアリン酸等

のモノグリコール、ジグリコール及びポリグリコール・エステル等がこれに属する。ポリエチレングリコールの



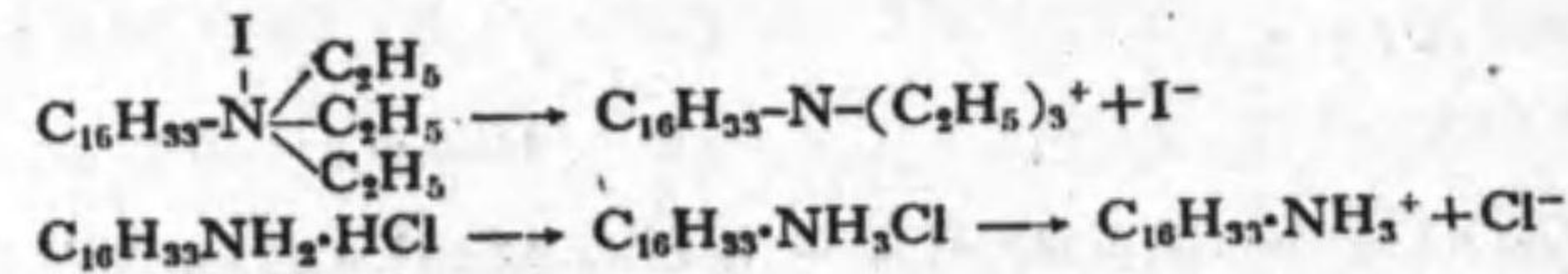
はイゲポール Igepol, アストリット Astorit, ペレガール Peregol, エマルフォーア Emulphor 等の商名で市場に出ている。酸, アルカリ, 硬水によく抵抗する。乳化力が強大なので, 紡績クリームとして用ふるオレイン乳化液の調製に用ひられる。

(4) 脂肪酸鹽基鹽 鹽基性脂肪誘導體と酸との鹽類がこれに属する。ジエチル・アミノ・エチル・オレイルアミド



はその一例である。この物はサボミン Sapomin と稱せられるが, オレイン酸と非對稱ジエチル・エチレン・ジアミン $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ とを熱するか, 脂肪酸の鹽化物又はエステルとジアミンとを作用せしめると得られる。

尙トリエチル・セチル沃化アンモニウム $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{I}$, セチラミン鹽酸鹽 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ 等も類似の性質を有し, 泡起性, 乳化性, 浸潤性に富むが, その水溶液に於ては, 次の如く解離する。



この解離を見ると, 活性の鎖状基は陽イオンとなり, 石鹼とは反對である。依てこれを陽性石鹼或は逆石鹼と云ふ。

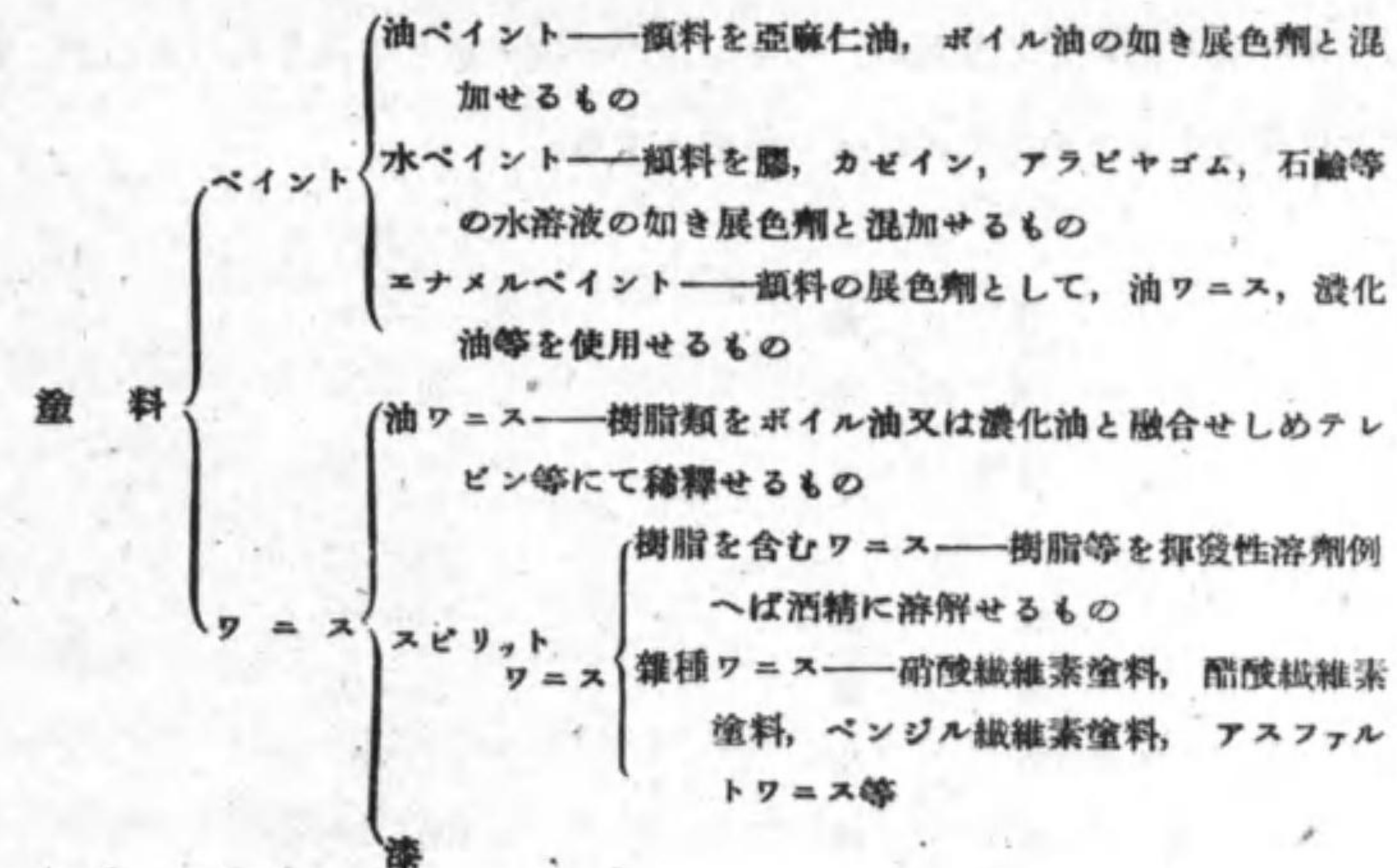
陽性石鹼は普通の陰性石鹼に比すると, その作用が凡て根本的に逆である。纖維に附着してゐる汚物が脂肪酸を含むと, その脂肪基は陰イオンなので陽性石鹼はそれと結合して沈澱を作り, 洗滌効力は無効となる。併し纖維素纖維は水中で負電荷を有するので, 陽性石鹼はそれに吸引される。従て加脂, 艶出, 透浸には役立つ。陽性石鹼の効用に就ては研究の餘地がある。

第 31 章 塗 料

第 1 節 總 説

塗料は流動體で, 之を固體の表面に塗布する時は, 弾力ある硬質の薄層を生じ, 之が固體の表面に密着し, 固體を外界の作用から保護し, 且つ固體に美觀を與ふるものである。塗料は建物, 橋梁, 船艦, 機械, 器具, 家具, 自動車, 飛行機等に廣く應用されるが, 尙防火, 防銹, 發光等特種の目的で使用されるものもある。

塗料は大體ペイントとワニスとに區別される。ペイントは顔料その他の不溶解物質と展色劑とを混加したものであり, ワニスは樹脂その他のコロイド物質を溶劑に溶解したものである。ペイントでは展色劑の乾燥によつて生ずる膜が固體面に膠着し, ワニスでは溶劑の揮發により, 又は含有成分の酸化乾燥によつて出来るコロイド物質の膜が固體面に膠着する。ペイントとワニスとは, 更に次の如く分類される。



第2節 ペイント

1. 油ペイント

油ペイントは、顔料の如き不溶質を、ボイル油の如き油性展色剤の中に、微粉末として分散せしめたもので、之を物體面に施す時は、ボイル油は乾燥して顔料を含有する薄膜を生じ、それが物體に膠着する。

油ペイントの原料は、従來の原則としては、ボイル油と顔料とである。ボイル油は別章に述べたが、一般に油ペイント工場で製造する。顔料も多量に使用するもの、例へば亞鉛華、鉛丹の如きものは、多くはペイント工場で製造する。

油ペイントの製造は、主旨に於ては、極めて簡単で、ボイル油と顔料とを緻密均一に混合すればよいのである。併し實際には、顔料を出来るだけ微粉末とし、ボイル油と顔料との量比を適當になし、更に顔料の選擇を考慮する等、技術上面倒な點がある。

ボイル油と顔料との量比は、ペイントの硬度に應じて異ならしめるが、濃厚な硬煉ペイントを作るには次の組成とする。

	ボイル油の%
白 鉛	7~10
亞 鉛 華	13~15
硫酸バリウム	10~13
リトロン	13~15
黄 土	20~40
酸 化 鐵	15~30
群 青	100
油 類	100~250

ボイル油と顔料とを混加するにはエッチランナー、バッグミル、ロールミル、コーンミル等を用ふる。エッチランナーは圓形の皿の中央に直立回轉軸を立て、之に花崗岩又は鋼製の回轉水平圓筒を取り付けたもので、皿の中に油と顔料とを入れ、回轉水平圓筒により壓碎混和する。バッグミルは直立圓筒槽の内部に、垂直攪拌器を取り付けたもので、圓筒槽と攪拌器とは同時に反對の方向に回轉し、油と顔料とを混加する。ロールミル及びコーンミルは、磨碎を主とするもので、同時に混加をも行ふ。ロールミルは一般に花崗岩製の三本の水平ロールから成り、ロール間にて磨碎混加を行ひ、コーンミルは相重なる上下二枚のチルド鐵製圓錐面から成り、上部圓錐は固定し、下部圓錐は回轉し、兩者の間にて磨碎混加する。硬煉ペイントは、これを直に塗布するには、粘度が大きすぎるので、普通にボイル油、テレピン油にて適度に稀釋して用ふる。

2. 水ペイント

水ペイントは石鹼、ソーダ灰、硼砂、消石灰、水ガラス等を溶解したアルカリ性の水に、カゼインを溶解し、顔料を加へたものである。カゼインの代りに膠を用ひ得るが、この場合には純水を用ふる。之等の水ペイントは一般に耐水性に乏しいが、これにボイル油又は乾燥油の少量を加へ、カゼイン、乾燥油及び金屬石鹼の結合によつて塗膜を作らすと耐水性となる。一般に水性ペイントは室内に用ふる。

3. エナメルペイント

エナメルペイントは顔料と油ワニス又はスタンド油とから成る。油ワニスは、後述する如く、樹脂をボイル油、又はスタンド油に溶解し、これをテレ

ピン油で稀釋したものであり、スタンド油は亞麻仁油を空氣から遮斷し、高温で長時間熱し、濃縮したものである。エナメルペイントは之等の油ワニス又はスタンド油に顔料を混加して作られる。エナメルペイントの一例として黒ジャパンを示すと、亞麻仁油、アスファルト、ステアリン・ピッチ、コールター・ピッチ、ギルソナイト等を高温にて調合し、之をテレピン油又はその代用物で稀釋し、浸漬法又は噴霧法で金屬に塗布し、次で 95~230°C で焼き付けを行ふ。炭素黒を混合すると曇つた表面に仕上る。又ボイル油に顔料を加へ、これにバーニッシュゴムを入れると着色のエナメルが得られる。但し、焼付温度は黒ジャパンよりも低くする。一般にエナメルペイントの塗装膜はガラス様光澤を有し、吸濕性無く、耐久性が大きいので、器具、機械の塗装に用ひられる。

4. 特種塗料

特種塗料は、特殊の目的に使用せられるもので、船底塗料、防銹塗料、耐火塗料、發光塗料、耐酸塗料等がある。之等の特種塗料の製造法は、一般ペイントと大體同一だが、特殊の目的に適する性質を有せしめる爲めに、原料の一部を異にする。

(1) 水中塗料 水中塗料又は船底塗料の目的とする處は、船底材料の腐蝕を防ぎ、船底に海藻が附着するのを防ぐにある。木船と鐵船とでは、塗料の種類は自から異なるが、鐵船に對する塗料が就中重大である。

船底塗料には大體三種あつて、之等を順次に塗布する。最初に鐵面に防銹塗料を施して鐵の銹止をなし、その上に防汚塗料を施して海藻の寄生を防ぎ、更に水線直下數尺の間に水線塗料を施して 防介の作用を兼ねしめる。

防銹塗料は酸化鐵、亞鉛華、硫酸バリウム等を含有する油ペイントである。

防汚塗料は銅粉及び銅化合物、砒素、水銀、アンチモン、鉛等の化合物、青化物、ナフタリン、レゾルシン、アルカロイド等のやうな生物に對する有毒成分を有する油ペイントであつて、一般に有毒成分の外に酸化鐵、亞鉛華等の普通顔料をも含む。水線塗料は安價なる防汚塗料である。

(2) 防銹塗料 防銹塗料は主として鐵材に施し、その銹蝕を防ぐものであつて、鐵表面を銹びない状態に置くと共に、銹の發生を促す外部からの作用を防ぎ、而も塗料自身は銹發生の原因となる成分を含まないで、且つ耐久性の塗膜を與へるものでなくてはならない。之等の性質を有する塗料としては、白鉛、リトホン、亞鉛華、酸化鐵、鉛丹等を含有するものが良い。之等の塗料は鹽基性で銹の發生を防ぎ、又塗膜が緻密で、外界の銹發生作用、即ち水分の浸透等を防ぐ。塗料は炭酸ガス、磷酸、醋酸等の酸性物質を含有してゐてはならない。一般に先づ防銹塗料を塗り、その上に普通の油ペイントを塗るを可とする。尙セメントペイント、炭素油ペイント等も用ひられる。

(3) 耐酸、耐アルカリ其他耐藥品塗料 化學工業では、酸、アルカリ其他の藥品に抵抗する塗料を要求する。從來の油ペイント及びワニスは抵抗性に乏しいので之に種々の物質を添加する方法が行はれてゐる。併し耐久性が充分でないので、昨今では合成樹脂系の塗料が用ひられやうとしてゐる。

(4) 耐火塗料 耐火塗料の完全なものは未だない。今日まで試用されたものは、硼酸、熔融性硝子等の溶液を混和したものである。

(5) 發光塗料 發光塗料は燐光體を含有し、暗處で燐光を放つもので、燐光體としては硫化バリウム、硫化ストロンシウム、硫化カルシウム、硫化鉛等を用ひ、之等を良質のコーパル、亞麻仁油製ボイル油及びテレピン油とから成る展色劑に混和して作られる。發光塗料は明處にて光線を吸収し、暗處にて之を放散する。暗處で見る文字板に用ふる。

第3節 ワニス

油ワニスは樹脂、乾燥油及び稀釋劑を主要成分とする。その種類は非常に多く、光澤、耐久性、色合等に種々の階級があるが、大體光澤の美しい室内用のものと、耐久力の大きい戸外用のものと、主として金屬に用ふる焼付け用のものとある。

(1) 硬質樹脂油ワニス 樹脂殊に硬質樹脂を粉碎して、攪拌器及凝縮器を有する銅製の壺に入れ、直火で熱して温度を徐々に上し 340~360°C として熔融する。その間發生する揮發油は之を凝縮する。別に乾性油を熱して 150°C とし、鉛丹、密陀僧、酸化マンガン等の乾燥劑の適量を加へ、更に熱して約 280°C とし、之を少量宛熔融した樹脂に加へ、激しく攪拌し、時々試料を取り、磨いた錫板の上に落し、光澤ある透明體を得るに到らしめる。

次で樹脂及油の混合物を冷却し、120°C 内外となし、これにテレピン油を加へ、所要の粘度となし、尙暖かい間にフィルタープレス其他の濾過機で濾過し、貯槽に入れて適當期間放置し、浮動する微粒子を沈降せしめる。上等の油ワニスでは數ヶ月乃至十數ヶ月の間放置する。

英國にて使用する有名な原料配合法を示す。數量は原文のままポンド、ガロン單位を用ひた。

硬質車輪用ワニス

ボンチアナック樹脂	100 lbs
ベルチック亞麻仁油	25 gals
密陀僧	2 lbs
鉛丹	2 ♪
二酸化マンガン	1/2 ♪
テレピン油	50 gals

硬質ワニス

コンゴ-コーバル-ゴム	100 lbs
ボイル亞麻仁油	22 gals
鉛 糖	5 lbs
水酸化マンガン	2 ♪
テレピン油	42 gals

家具用ワニス

マニラ-ゴム	100 lbs
ボイル油	18 gals
濃縮油	2 ♪
桐油	2 ♪
テレピン油	42 ♪

(2) 軟質樹脂油ワニス 低級のワニスを作るにはコロホニー、ロジン等を用ふる。之等のワニスは多くは室内用である。コロホニー又はロジンと乾性油との混合物は硬化し難く、粘狀に止まるが、これに石灰又は亞鉛華を混合すると硬化する。ロジンを 150~200°C に熱して熔融し、よく攪拌し、石灰又は亞鉛華を加へる。ロジン酸は石灰又は亞鉛と鹽類を作る。理想的のロジン・ワニスは中性であるべきだが、中性にすると、ロジン酸石灰又は亞鉛がテレピン油、ナフサ等に不溶解になるので、ロジン(酸價 180)を中和するに要する石灰の量(9%)よりも少ない量、例へば 5% 以下を加へる。斯くするとロジン酸石灰はテレピン油に溶解し、乾性迅速で硬い膜のワニスを與へる。併し更に膜を硬くするには少量のボイル油を加へる。但しその量は出来るだけ少なくしないと硬い膜が得られない。尙油ワニスに顔料を加へエナメルペイントを作る。

(3) スピリット・ワニス 樹脂類をテレピン油、アルコール、ナフサ其他の有機溶劑に溶解したもので、例へばシラック 100 分、テレピン油 12 分、

酒精 290 分, 或はコーバル 30 分, テレピン油 14 分, 酒精 60 分の如き處方から出来てゐる。

樹脂の一部又は全部を、纖維素エステル又はエーテルで置換代用したものを纖維素系塗料と稱する。スピリット・ワニス的一種であるが、次項で述べる。

(4) 纖維素系塗料 纖維素系塗料とは、硝酸纖維素、醋酸纖維素、ベンジル纖維素等を有機溶剤に溶解したものであつて、これを固體面に施し、溶剤を乾燥せしめる時は、纖維素エステル又はエーテルは硬い滑らかな光澤のある皮膜を作つて固體面に膠着する。併し多くの場合には、兩成分の外に尙樹脂、顔料等を混合する。樹脂を加へると塗装膜の硬度は大となり、光澤は強くなり、膠着性も良好となる。

(a) 硝酸纖維素系塗料(パイロキシリンラッカー) 硝酸纖維素塗料は硝酸纖維素溶液を基體とし、必要に応じて之に樹脂、顔料等を混加したものである。硝酸纖維素としては粘度の低い溶液を與へる所謂低粘度硝酸纖維素を用ふる。尙硝酸纖維素としては、皮膜の吸水性少なく、硬度の大なるものがよいので、溶解性が失はれない範圍で、窒素量の大なるものを良しとし、一般に N = 12% のものを用ふる。

溶剤には、アセトン、エーテル、アルコール、ブチル・アセテート、アミル・アセテートと初め種々あるが、塗料の乾燥速度が適當で、乾燥中皮膜に残る液體が、常に硝酸纖維素の溶剤たる性質を有するやうな溶剤が望ましいので一般に各種の溶剤及び稀釋剤を混合したものをを用ふる。更に硝酸纖維素塗料には、必要に応じて樹脂、顔料、軟化剤、可塑剤を加へる。一例を示すと次の如くである。

溶 劑	真溶劑—ブチルアセテート 稀釋劑 { アルコール トルオール	50 量	125°C (沸點)
		15 ♪	79 ♪ ♪
		35 ♪	111 ♪ ♪
		100 ♪	
樹 脂—ダンマー		8 ♪	
顔 料—亞鉛華		15 ♪	
軟化剤—蓖麻子油		4 ♪	
可塑剤—ジエチルフタレート		4 ♪	
硝酸纖維素		12 ♪	

硝酸纖維素塗料は刷毛塗又は噴霧法により使用する。乾燥が早く塗装皮膜は強く、硬く、平滑で、光澤強く、機械的抵抗性高く、雨水、日光等に耐へる。硝酸纖維素が自然分解を起す事はあり得るが、樹脂、顔料其他の成分を多量に有するので、塗装面には、殆ど變化を來さない。又硝酸纖維素は可燃性であるが、之が他の成分と共に薄膜をなして、不燃質の固體面に膠着してゐるので、その可燃性は害を及ぼさない。唯織布のやうな可燃性の物體に施すと、布の燃焼を容易ならしむる缺點がある。故に斯る場合には次に述ぶる難燃性の醋酸纖維素を用ふるとよい。硝酸纖維素塗料は汽車、電車、自動車等の車體に用ひられてゐる。

(b) 醋酸纖維素塗料 醋酸纖維素塗料は醋酸纖維素をアセトン其他の溶剤に溶解したものである。本塗料は、その塗装皮膜が難燃性な點で、硝酸纖維素塗料よりも優れてゐる。併し溶剤の性質上、醋酸纖維素塗料には普通の樹脂を混合し得ないので、皮膜はやゝ軟く、膠着性も悪い。而して價も高いので、現在では難燃を必要とする織布等に用ひられる。その組成の一例は次の如くである。

醋酸纖維素	8g	} 92g
アセトン	60%	
アルコール	20%	
ベンゾール	18%	
トリフェニールフォスフェート 又はトリアセチン	2%	

(c) ベンジル纖維素塗料　ベンジル纖維素塗料は、ベンジル纖維素をベンゾール 90%、エチルアルコール 10% を主成分とする混合溶剤に溶解したものである。その塗装皮膜は電気絶縁性が高いので絶縁塗料として用ひられ、又ベンジル纖維素は安定な上に、萬一分解しても、酸性物質を生じないので、金属塗料として適当してゐる。尙最近、メチル纖維素、エチル纖維素等も同様にして塗料に用ひられる。

(5) 漆　漆は漆樹、一名漆櫃から分泌される乳状液で、これを採集するには、6月下旬から11月下旬までの間に、樹幹に一定の方法に従つて、多数の截痕を付け、そこから滲出する液を掻き採る。これを漆櫃と稱し、採集した漆汁を生漆と稱する。

生漆は灰白色乃至褐色の粘稠液であるが、水分を含有し、その質は均一でない。依て生漆を混和し粘度を増大し質を均斉緻密ならしめる。その操作を「なやし」と稱する。次で更に加温しつゝ攪拌して水分を除去する。之を「黒目」と稱し、製品を黒目漆又は製漆と稱する。黒目漆は暗褐色を呈する。

漆の成分は水分を外にしてはウルシオール、ゴム質、含窒素物質の三種から成るが、ウルシオールは漆の主成分で70%内外を占める。ウルシオールは $C_8H_8(OH)_2C_{15}H_{27}$ の組成(眞島利行氏)を有する。漆を薄層にして空気に曝すと、迅速に乾燥し、透明の硬い膜を生ずる。この乾燥は漆汁中に含まれる酸化酵素 *Laocase* の作用によるものと解せられる。漆を $70^{\circ}C$ 以上に熱

すると乾燥性が失はれる。併し $100^{\circ}C$ 以上に熱すれば、熱による重合作用で乾燥する。

漆は漆器の製造に於て、重要な塗料である。漆器の製造は種々に行はれるが、一般的方法では、木材、紙等で椽地を作り、その椽地面に、布又は紙を貼り、焼土と生漆との混合物、澁、膠、胡粉、アスファルト等を塗り、塗下地を作り、その上に中塗及び上塗の二操作により漆を塗布する。

漆は耐久力大にして耐薬品性もよいので工業用塗料として使用し得られるが、施工法が面倒で、価格も高いので、未だ大いに用ひられるに至らない。

第 32 章 顔 料

第 1 節 總 説

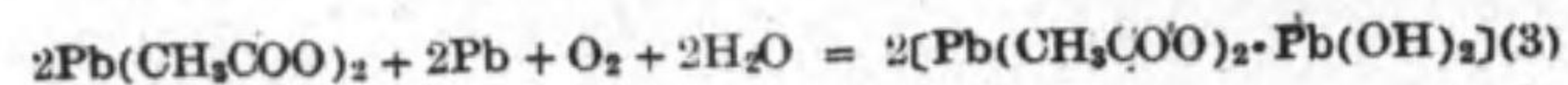
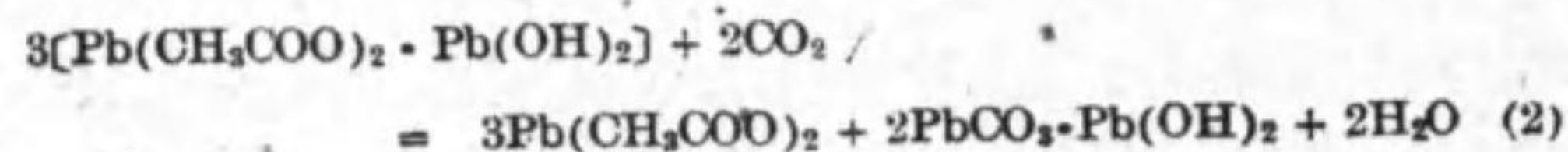
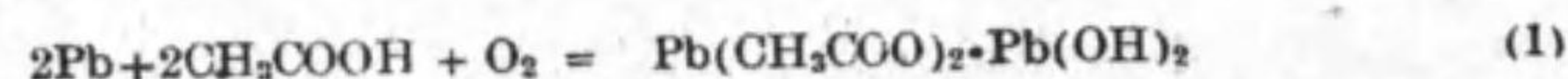
顔料の歴史は極めて古い。昔は天然産の礦物質が専ら使用されてゐたが、18 世紀に入り、人工の礦物質が製造使用され、更にレーキ顔料が現はれるに至つた。現在では、之等各種のものが用ひられてゐる。

顔料は着色料であるが、實用上から見て、種々の性質が要求される。勿論之等の要求は、用途によつて異なる可きであるが、主要用途である塗料原料としての見地から云ふと、微粉末をなし、油脂類、テレピン油、アルコール水等に不溶で、隠蔽力及び着色力強く、比重なる可く小さく、光線、空氣、熱、藥品に耐ゆる事が必要である。之等の性質は、他の用途に對しても、多くの場合必要である。

第 2 節 礦 物 顔 料

(1) 白顔料 白顔料には、白鉛、亞鉛華、リトホン、硫化亞鉛、チタン白、鹽基性硫酸白鉛、アンチモン白、錫白等がある。硫酸鉛、重晶石粉、硫酸バリウム、石灰粉、粘土等は隠蔽力弱く、顔料としてよりはむしろ體質として使用される。

(a) 白鉛 白鉛は鹽基性炭酸鉛 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ で、鉛に醋酸と炭酸ガスとを作用せしめ、次の反應により作られる。



(1) の如く鹽基性醋酸鉛を作り、之を(2)の如く白鉛にする。その際生ずる醋酸鉛は、(3)の如く鹽基性醋酸鉛になる。(2)及び(3)の反應が繰り返へされ、醋酸は一種の觸媒として作用する。



2~3% 醋酸

圖 32 の 1

最も古いオランダの方法では、底に 2~3% 醋酸を入れ、その上の環状棚に鉛板を載せた多数の壺を、鞣皮用廢タンニン木皮を敷いた室の中に積み重ね、醋酸蒸氣とタンニン木皮から發生する炭酸ガスとで反應を行はしめる。本法の白鉛は、不純物が入り色が悪いが、粒子は微細で、隠蔽力が強い。

併しオランダ法は如何にも原始的なので、歐米では最近鉛の板又は線を約 50°C とした煉瓦室の中に吊るし、外部から炭酸ガス、醋酸、蒸氣及び熱空氣を送り、白鉛化を行ふ方法が用ひられてゐる。反應はオランダ法の $1/3$ の時間で済み、純白度は高い。

我國では、底を抜いた 4 斗樽數個を重ね、その中に鉛を入れ、その下に醋酸を入れた鍋を置き、下から炭火で熱し、醋酸蒸氣と炭酸ガスとを上昇せしめてゐる。

白鉛は顔料としては極めて優秀だが、有毒なのが缺點である。

(b) 亞鉛華 亞鉛華 ZnO を作るには、我國では亞鉛を耐火粘土製の坩堝に入れ、爐の中で熱し、亞鉛蒸氣とし、之を空氣に接觸せしめて燃焼し、亞鉛華とし、爐外の布袋に導き沈降せしめる。併し米國ではフランクリナイト ZnCO_3 を石炭と共にレトルト又は反射爐にて焙焼し、還元して生ずる亞鉛蒸氣を直に酸化する方法も用ひられてゐる。亞鉛華は白顔料中最も純白である。併し原料中にカドミウムがあると、これが酸化し、微黄色を呈する。之を除くには微量の硫黄を加へ、反射爐かマッフル爐で焙焼する。カドミウ

ムは硫酸鹽となり脱色される。又原料に鉛があると、之が黄味を與へるが、この場合には、空氣に炭酸ガスを混入し、鉛を炭酸鉛とするとよい。

亜鉛華はアルカリ性であるが、ペイント又は硝化綿塗料に用ふると、塗膜の黄化及び粘化を防ぎ、塗膜を硬化せしめる作用が強い。併し酸度の高い油と結合し、之を濃化又は固化せしめる。比重 5.6 で粒子細かく、嵩も多い。隠蔽力、着色力は白鉛、リトホンに比し、同一容積では劣るが、同一重量では優る。塗料、印刷インキ、ゴム、化粧品、醫藥に用ひられる。

(c) リトホン リトホンは



で作られ、原則としては BaSO₄ 70.6% ZnS 29.4% から成る。最も普通の製法は、一方に亜鉛を硫酸に溶解し硫酸亜鉛溶液を作り、他方に重晶石をコークス又は石炭粉と共に反射爐又は回轉爐で焙焼し、 $\text{BaSO}_4 + 4\text{C} = \text{BaS} + 4\text{CO}$ にて硫化バリウムとし、之を水で浸出し、硫化バリウム溶液を作り、兩者を混合し、BaSO₄ と ZnS との混合沈澱を作り、之を濾別水洗し、70°C で乾燥し、反射爐又は回轉爐に入れ、700~800°C で焙焼する。

リトホンは中性で、比重は 4.3、純白度、隠蔽力共に亜鉛華と大差なく、光澤あつて、安價で、無毒で、塗料、殊に室内の壁塗料などに多く用ひられ、又ゴムにも多量に使用される。

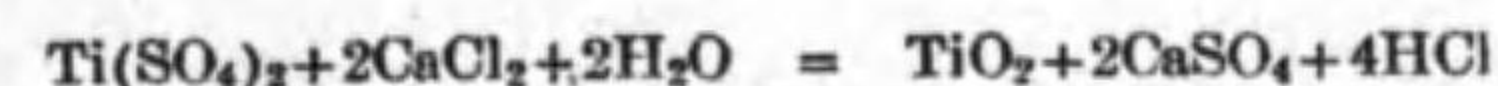
(d) チタン白(チタノックス) チタン白 TiO₂ は金紅石 Rutile TiO₂ 又はチタン鐵礦 Ilmenite FeTiO₃ を原料とする。本邦にはチタン富礦が産出しない。併し酸化チタン 7~20% の砂鐵が多量に産出する故之を原料にすべきである。チタン白の製造はチタン礦を芒硝及び炭素と共に電氣爐で熱し



にて、Na₂TiO₃ を作り、之を水で浸出し、硫酸と煮沸する。併し實際には、

鐵分の除去に種々煩雜な操作を行ふ必要がある。

チタノックス Titanox は、チタン白を硫酸石灰又は硫酸バリウムの沈澱に附着させたものであつて、硫酸チタニウムの溶液に鹽化石灰又は鹽化バリウムの溶液を加へ煮沸し



にて、CaSO₄ を沈澱せしめ、これに TiO₂ を沈降せしめ、沈澱を濾別、乾燥焙焼して作られる。CaSO₄ 80~75% TiO₂ 20~25% から成る。

チタン白は比重 3.94~4.1 で小さく、屈折率大なれば、隠蔽力大である。酸及びアルカリに作用されず、又無害である。塗料及び化粧品の原料並に人造纖維艶消劑として用ひられる。但し高價なのが缺點だが、チタノックスになると安價になる。併し隠蔽力其他はチタン白よりも劣る。

(e) アンチモニー白 アンチモニー白 Sb₂O₃ は輝安礦 Sb₂S₃ を單獨又は鐵と共に空氣を通じて加熱し、亜鉛華同様に作られ、又原礦を鹽酸に溶解し SbCl₃ とし、之を水に入れ SbOCl を沈澱せしめ、その分解によつて作られる。

比重 5.4、吸油量は ZnO より少ない。油には中性である。化粧用として白鉛の代りに推賞される。以上の外に錫白 SnO₂ 其他がある。

(f) 硫酸バリウム 硫酸バリウム BaSO₄ には數種ある。重晶石を粉碎したものは粒子粗大で安價なレーキ母體に利用される。鹽化バリウムに硫酸を加へて沈降させたものは沈降性硫酸バリウム(ブランフィクス Blanc fixe) と稱し、粒子微細でレーキ母體に賞用され、又艶紙の填充劑に用ひられる。一般に硫酸バリウムは酸、アルカリ、空氣等に耐ゆるので、その必要のある用途に適する。

(g) 炭酸カルシウム 炭酸カルシウム CaCO₃ にも種々ある。純白な

石灰石を粉末として水簸した石灰石粉又は白亜は安價で、ペイントの母體として良く、牡蠣、帆立貝等の貝殻を粉碎水簸して得る胡粉は、粒子が不齊形で、パテ等を作るに良く、石灰乳に炭酸ガスを吹き入れて得る沈降性炭酸カルシウムは、粒子微細で、ゴム填充劑に多く使用される。

(h) アルミナ アルミナ Al_2O_3 は明礬又は硫酸アルミニウムの溶液にソーダ灰を加へて作られる。レーキ母體に用ひられる。

(i) 粘土質 粘土質には粘土、カオリン、滑石他がある。

(2) 赤顔料 赤顔料として著名なのは鉛丹、朱、アンチモニー赤、カドミウム赤等である。

(a) 鉛丹 鉛丹は光明丹とも稱し、 Pb_2O_4 であるが、一般に 25% 以下のリサーチ PbO を含む。鉛を反射爐に入れ、約 $600^\circ C$ で燃焼し、リサーチ PbO となし、之を鐵の平埴場に入れ、爐に入れて $400\sim 450^\circ C$ で熱し、 Pb_2O_4 となし、之を粉碎し製品とする。

鉛丹は橙赤色を呈する。リサーチ含量の多いものは、油を固化さす故に、塗料用には、 Pb_2O_4 93.5% 以上のものがよい。併し鐵材の防錆用としては Pb_2O_4 が 80% 前後のものが却て有効である。

(b) 朱 朱 Vermillion HgS は硫黄と水銀とを混合加熱し、黑色の硫化水銀を作り、之を鐵蓋を有する鍋に入れ、蓋に小孔を作り、爐上で加熱し、過剰の硫黄を燃焼し去り、赤色硫化水銀を昇華せしめ、之を蓋の裏面に附着せしめて作られる。硫黄の蒸氣が蓋孔から出なくなると共に、次の黑色硫化水銀を投入し、作業を續ける。朱は之を集め、粉碎、洗滌、乾燥する。尙水銀と硫黄とを少量の $NaOH$ の存在で攪拌し、黒塊となし、之を強 $NaOH$ 溶液と共に温めて作るもよい。

朱は比重 8.06、酸、アルカリ、日光で變色せぬので高級顔料として用ひら

れるが、高價なので、最近にはレーキ朱で代用される。

(c) アンチモニー朱 アンチモニー朱 Sb_2S_3 は鹽化アンチモニー溶液にチオ硫酸ソーダ溶液を加へて加温するか、又は硫化水素を通して作られ、赤及び橙色の二種がある。熱及び硫黄に犯されないで、ゴムの着色に用ひられる。

(d) カドミウム赤 カドミウム赤はカドミウム鹽の溶液に硫化ソーダとセレン化ソーダとを加へて得る沈澱物を灼熱し、硫黄とセレンとの過剰分を追ひ出して作られ、硫化物 55%、セレン化物 45% から成る。橙色乃至暗赤色の種々の色がある。比重小さく、隠蔽力強く、日光空気に強く、フッカー用に適する。

(3) 黄顔料 黄顔料としては黄鉛、亞鉛黄、カドミウム黄等が重要である。

(a) 黄鉛 黄鉛 Chrom yellow $PbCrO_4$ は硝酸鉛、醋酸鉛等の溶液に重クロム酸カリ又はソーダの溶液を加へ、沈澱せしめて作られるが、兩成分の量比、溶液濃度、反應溫度等により、レモン色から橙赤色に至る各種の色のもので得られる。比重 6.6、粒子微細で組織柔かく、光線、空気に堅牢なので、廣く用ひられる。

(b) 亞鉛黄 亞鉛黄 $ZnCrO_4$ は亞鉛華を水で乳状とし、之に硫酸及び重クロム酸カリ溶液を加へて沈澱せしめて作られる。水性塗料などに用ひられる。

(c) カドミウム黄 カドミウム黄 CdS はカドミウム鹽の溶液に硫化水素を通すか、又は硫化ソーダを加へ、 CdS を沈澱せしめ、之を灼熱し、硫黄を除去して作られる。色彩が鮮美堅牢なので、繪畫、フッカーに使用される。

(4) 青顔料 青顔料では群青と紺青とが重要である。

(a) 群青 群青 Ultramarine blue はノイマン Neumann 氏によれば $2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{S}_2$ の組成を有する。併し之に對しては異説もあり、又種々の組成のものがあつて、一定しないと考へられてゐる。現に群青と云つても淡綠色の硫酸群青、濃青色のソーダ群青があり、各々に又種々の色彩のものがあつて一定してゐない。

原料及びその配合の一例は次の如くである。

	硫酸群青	ソーダ群青
陶 土	100	100
無水硫酸ソーダ	150	—
ソーダ灰	—	150
炭	50	20
珪 石	—	10
硫 黄	25	100

原料は細粉とし、耐火粘土製坩堝に入れ、蓋をして気密とし、マッフル爐で約 8 時間白熱し、次で徐々に冷却する。而して之を細碎した上、硫黄を加へ、低温爐の中で加熱し、綠色のものを青色化せしめ、次で燃焼物を沸騰水で浸出し、溶解物を除いて粉碎する。

群青は天然に Lapis lazuli と稱して産出するが、その量少なく、現在では凡て人造品が用ひられる。日光、風雨、熱に耐へ、酸に弱いがアルカリに強い。顔料として重要である。

(b) 紺青 紺青 Prussian blue; Berliner blau はフェリック・フェロ・サイアノイド $3\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{Fe}(\text{CN})_3$ 又は $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ であつて、普通に黄血鹽溶液に硫酸第一鐵の溶液と濃硫酸とを加へ、



にて淡綠の $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ を作り、之に重クロム酸カリと硫酸とを加へ、紺青

を沈澱せしめる。紺青は日光、酸に強いが、熱、アルカリに弱い。

(5) 綠顔料 綠顔料には、黄と青との顔料の混合物が多く、黄鉛と紺青とを混合したフランスウィック綠 Brunswick green、亞鉛黄と紺青とを混合した亞鉛綠 Zinc green 等があるが、單一物としては、クロム及び銅化合物が重要である。

(a) 酸化クロム 酸化クロム Cr_2O_3 は重クロム酸カリを鹽化アンモニウム又は硼酸等と共に焙焼して作られ、日光、熱、空氣、酸、アルカリに耐ゆる。

(b) エメラルド綠 エメラルド綠 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ は炭酸ソーダ溶液に酸化砒素を溶解し、 $\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_4$ を作り、その溶液を煮詰め、硫酸銅溶液に加へ、更に之に醋酸を加へて作られる。毒性があるので一般塗料には用ひられない。

(6) 褐色顔料 褐色と稱するものゝこゝでは、黄から赤に至る間の色合でくすんだものを集めたが、之等の大部分は、酸化鐵を成分とするものである。

(a) 黄土 黄土は鐵分を含み、黄乃至褐色を呈する天然の土壤である。之を採掘し、水簸して固形不純分を除き、乾燥し、粉碎して作られる。黄土の色合は鐵分の量で異なるが、オーカー Ochre と稱せられる淡黄色のものは、 Fe_2O_3 を 10~20% 含有し、シンナー Sinna と稱せられる濃黄色のものは、 Fe_2O_3 を 50~80% 含有する。 Fe_2O_3 以外の成分は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 等である。

(b) 黄酸化鐵 黄酸化鐵は硫酸鐵の溶液に炭酸ソーダを加へて得る沈澱を加熱空氣で酸化したもので Fe_2O_3 90% 以上を含む。粒子細かく色彩美しく、隠蔽力強く、塗料用としてオーカーに優る。

(c) 辨柄 辨柄は代紅とも云ふ。硫酸鐵を灼熱し、 $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{SO}_3$ によつて作られる。灼熱温度高き程、赤味が強くなる。黄味多きものはターキ赤、赤味多きものはインヂアン赤と稱せられる。オーカーよりも品質優良である。

(d) 酸化鐵粉 酸化鐵粉は Fe_2O_3 80%以上を含み、他は珪酸鹽である。硫化鐵礦から硫酸を製造した殘滓、含銅硫化鐵礦から銅を採つた殘滓等を粉碎水篩して作られ、小豆色を呈する。耐久性強く、安價なので、ペイント、ゴム等に盛に用ひられる。

(e) 黒酸化鐵粉 黒酸化鐵粉は、硫酸鐵と炭酸ソーダとから得られる。 Fe_2O_3 を更に熱空氣で酸化して作られ、 Fe_3O_4 を主成分とする。

(f) アンバー アンバーは天然に産出する。黄土に比すると MnO_2 10%内外を含む點を異にする。

(7) 黒顔料 黒顔料は凡て炭素を成分とするもので、カーボンブラック、油煙、ボンプブラックが重要である。

(a) カーボンブラック カーボンブラックは米國では天然ガスを不完全燃焼せしめて作られる。その方法には種々あるが、一例に於て、バーナーから出る天然ガスの火焰を金屬の回轉圓板面に衝突せしめ、そこに固着する炭素を掻き落す。本邦では臺灣の天然ガスを用ひ、その製造が行はれてゐる。純炭素から成るが、その炭素粒子は 0.025~0.05 ミクロンで極めて小さく、隠蔽力、着色等に於て、炭素系顔料中最も優秀である。塗料にも用ひられるが、ゴムに多量に使用される。之を混加すると、ゴムの耐久力が著しく増し、又ゴムの絶縁性も良くなる。

(b) 油煙 油煙は炭素顔料中最も古く、我國では菜種油に燈芯をつけて燃やし、その煤を上から吊るした紙袋に附着させて取る。尤も近年は安價

な油煙、タール、松脂等が用ひられる。更に松根を不完全燃焼せしめ、その火焰を採集室に導き、煤を採集する方法もある。松煙と稱する。油煙はカーボンブラックよりも粒子が粗いが廣く用ひられる。

(c) ボンプブラック 動物の骨を燻焼して作られる。炭素は約 20%で、他は磷酸カルシウムである。象牙から作つたものはアイボリーブブラックと云ひ最上である。ボンプブラックはヤ、青味を持つ。

第3節 レーキ顔料

レーキ顔料は、天然又は合成染料を礦物質體質上に沈澱定着せしめたもので、その一般的製法は、染料溶液に、體質となるべきものを加へ、次で染料を不溶性として沈澱せしむる沈澱剤を添加するにある。染料としては天然染料を初め、酸性、鹽基性、レゾルシン、アゾ、煤染々料等が用ひられ、體質としては、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、重晶石粉、亞鉛華、リトホン等が用ひられ、沈澱剤としては、鹽化バリウム、白土、綠土、タンニン、カタノール、燐タングステン酸ソーダ、樹脂石鹼、カゼイン等が用ひられる。但し染料の種類に應じて、それに適應した體質及び沈澱剤を用ふる必要がある。

一々の例に就て述べる事は、多大の紙面を要するので略し、一例を示すと、酸性染料レーキでは、例へばブリ、アント・スカーレットGを沸騰水に入れて攪拌し、重晶石を加へ、鹽化バリウム溶液を加へ、染料を重晶石に沈澱定着せしめる。

第4節 顔料の性質及用途

顔料の比重は、前述の個々の顔料の項に記載したが、塗料用としては一般

に比重の小さいもの程、同一容積にて、多大の効果を示し、有利な譯であるが、併し比重のみでは、顔料の價値を決定し得ない。

顔料の微細度は、重要であつて、微細なればなる程、塗料と混合して、均一な組織が得られ、塗布面も美しく、又隠蔽力、塗覆力も大きい。

顔料の吸油量又は擔油力は、顔料を油と煉つて、一定の固さの糊を得るに要する油量である。之を顔料 100g に要する亞麻仁油の量 g で示すと植物黒は 90、紺青は 75、亞鉛華は 20、白鉛は 7 で相當に異なる。吸油量は少ない程、經濟的に有利である。

顔料の隠蔽力はボデー Body とも稱へられ、顔料をペイントとして、物體面に塗布した時に、物體面を見へなくする顔料の量で示されるが、例へば亞鉛華は白鉛より隠蔽力が大きい。

顔料の塗覆力は一定のメヂウムを用ひてペイントとした顔料の單位量で塗布し得る最大面積で表はすが、顔料の微細度の大きい程、又微細度同一の時には、比重の小さい程大きい。次に白色顔料の之等性質を比較して見る。

顔料の性質

(Bearn; Chemistry of Paint, Pigment and Varnish)

	亞鉛華	白鉛	リトホン
比 重(15.5°C)	5.66	6.81	4.30
吸 油 力 (亞麻仁油 g/顔料100g)	20	8	15
隠 蔽 力	100	156	120
塗 覆 力	100	26	60

顔料の耐久性は日光、寒暑、風雨に曝らした場合の色の變化及びペイント塗膜の罅裂、剝脱等で示される。一般の試験法としては、顔料で一定のペイントを作り、之を木又は鐵板に塗布し、その半分を木片にて被ひ、日光其他の影響に曝らし、後に到つて木片を除き、兩面を比較し、變色、罅裂、粒立

の状態を見る。日光の代りに水銀燈、太陽燈を用ふるもよい。

亞鉛華、チタン白、アンチモニー白は永く變色せぬが、12~18 月間大氣に曝すと粒立を呈する。リトホンは容易に灰色となり、數ヶ月で粒立つ故に戶外ペイントには用ひられない。天然顔料たるオーカー、アムバー、酸化鐵等は非常に耐久性である。紺青、クローム顔料等は中位の耐久性を示すが、群青、朱の耐久性は非常に高い。

レーキ顔料の色はその種類により大差がある。アニリン・レーキ 例へばアリザリン、ヘリオ・ファスト・ルビン RL、ヘリオ・クローム・エロー GL 等のレーキは非常に安定であるが、イオシン、マゼンタ、メチルバイオレット等は弱く數週間で全く脱色する。

尙ペイントの用途によりては、硫化水素、酸、アルカリに對する耐久性を試験する必要がある。

更に顔料と顔料との間に於て、又顔料とメヂウムとの間に於て反應が起るや否やを考慮する必要がある。亞鉛華は、エナメル製造に於て ロジン又はコーバル・ワニスの如き酸性ワニスメヂウムと混合すると、ワニスを濃稠にする。白鉛は亞麻仁油と混ずると石鹼を作り、その結果著しい弾性と耐久性を生ずる。チタン白、アンチモニー白はメヂウムと作用せぬ。硫黄を含む顔料を鉛顔料と混ずると變色する。水溶性のクローム石灰とか有毒で光に不安定なエメラルド綠はペイントには不向である。

17336

著者ノ略歴

東京大學名譽教授
明治44年東京大學工學部應用化學科卒業
大正12年12月工學博士ノ學位ヲ授ケラル

主ナル著書

人造絹絲 (昭2.5.28.丸善)
パルプ及紙 (昭5.2.10.同上)

化學工業通論 第1巻 ・ ¥ 4 0 0 . 0 0

昭和16年8月5日印刷・昭和16年8月10日發行
昭和23年12月10日改版第3版印刷
昭和23年12月15日改版第3版發行

著作権所有



著作者

厚 木 勝 基

發行者

東京都中央区日本橋江戸橋2丁目9番地
丸善出版株式會社
代表者 金 原 金 二

印刷所

東京都中央区銀座3丁目4番地
文祥堂印刷株式會社

印刷者

佐 藤 保 太 郎

發行所

東京都中央区日本橋江戸橋2丁目9番地
丸善出版株式會社
日本出版協會員

弊社は捺印貼紙等で定價を改變致しません

自然科學書協會員

製本・刷製本所



570-A95ㄅ



1200500747016

570
A95

終