

2. 瀝青質の生成について

舟 阪 渡 ・ 須 賀 操 平

On the Formation of Bituminous Materials

Wataru Funasaka and Sōhei Suga

(Kodama Laboratory)

In the artificial coalification processes, cellulose, other carbohydrates, lignin, proteins and fats, which may be considered to be the origin of natural bitumens, could be bituminized according to the coalification conditions and the degree of bituminization depended not only on the sort of materials but also on the hydrogen ion concentration of each medium. For instance, in the case of cellulose and carbohydrates, the bituminization proceeded more widely in the case of alkaline, acid and water medium. Proteins (albumin) produced the crude-oil-like bitumen which contained less amount of nitrogen than albumin. Stearic acid and its Na or Al salts, in the presence of various catalysts—such as yellow ochre, Japanese acid clay and bentonite—produced some amount of ketons at 300°C and hydrocarbons, on the other hand, were scarcely obtained.

It was summarized that by the artificial coalification process (at 300°C) the perfect bituminizations were recognized in the following cases.

- (1) Cellulose and carbohydrates in alkaline medium.
- (2) Cellulose and carbohydrates in suitable acid medium.
- (3) Resins (above 300°C).
- (4) Proteins.

天然の瀝青質としては、我々が現在問題にしている石炭ビチューメン以外に、重要なものとして天然石油をあげることが出来る。既に行つて来た我々の人造石炭化実験¹⁾で、ビチューメン質が生成する場合は、(i) セルローズをアルカリ溶媒で炭化する場合、(ii) セルローズを適当な酸溶媒で炭化する場合、(iii) 樹脂類の松脂等を水溶媒で炭化する場合、等であつて、植物の重要成分の一つであるリグニン等は上記の條件ではビチューメン化は起らない。

本研究では、セルローズ以外の炭水化物類、含窒素化合物及び脂肪酸の人造石炭化を行つた。

実験方法¹⁾は今迄と全く同様である。

i) 炭水化物類の人造石炭化

第1表にはセルローズ以外の炭水化物類をアルカリ及び酸溶媒で人造石炭化した結果を示している。

第 1 表

炭水化物類のアルカリ及び酸溶媒による人造石炭化

実験条件: 試料 20g, 温度 300±5°C, 最高圧力 150atms, 反応時間 6hrs

溶 媒	試 料	収量%	生成炭の外 観	生成炭の工業分析 %				燃料比	コークス性 状
				水 分	揮発分	固定炭素	灰 分		
n/4NaOH	蔗 糖	18	黒色アスパルト状	2.13	68.62	27.26	1.99	0.40	鍍金状
〃	葡 萄 糖	10	黒色アスパルト状	1.43	77.16	17.66	3.75	0.23	〃
〃	グイスコー ススホンザ	25	黒軟ビッチ状	3.00	68.72	7.71	20.57	0.11	粘結 膨脹せず
〃	セロファン	30	黒軟ビッチ状	1.83	77.36	18.47	2.34	0.24	粘結 膨脹
〃	醋 酸 セルローズ	12	黒軟ビッチ状	2.30	69.20	27.77	0.73	0.40	粘結膨脹
〃	可 溶 性 澱 粉	18	黒軟ビッチ状	4.18	71.66	17.44	6.72	0.24	〃
〃	寒 天	20	黒褐色末	2.81	60.48	33.65	3.06	0.56	〃
〃	アラビア ゴ ム	10	ビッチ状	1.92	78.38	14.16	5.54	0.18	鍍 状
n/10 稀酸	蔗 糖	30	黒粉末状	3.16	48.79	46.91	1.14	0.96	弱粘結
〃	セロファン	35	暗褐色末状	27.96	40.78	25.42	5.84	0.62	強凝結
n/10 酪酸	可 溶 性 澱 粉	40	黒粉末状	3.77	52.70	31.61	12.92	0.58	弱粘結

これ等の結果は何れもセルローズの人造石炭化の場合と同一の傾向を示し、アルカリ溶媒の場合は酸溶媒の場合よりビチューメン化が進んでいる。第2表にこれ等人造石炭の元素分析結果を示した。

第 2 表

炭水化物人造石炭の元素分析 (無水無灰基準)

試 料	溶 媒	C %	H %	O %
蔗 糖 炭	n/4 NaOH	79.86	6.38	13.76
	n/10 稀酸	76.50	4.81	18.69
可 溶 性 澱 粉 炭	n/4 NaOH	79.50	6.80	13.70
	n/10 酪酸	68.14	5.69	26.17

ii) 含窒素化合物の人造石炭化

第3表には、主として蛋白質及びこれにセルローズを添加した場合の人造石炭化の結果を示した。

第 3 表

含窒素化合物の人造石炭化

実験条件：試料 20g, 温度 $300 \pm 5^\circ\text{C}$, 最大圧力 150atms, 反応時間 6hrs

試 料	生成物 外 観	収量 %	窒素含有量%		生成炭の工業分析%				燃料比	コークス 性 状
			試 料	生成物	水 分	揮発分	固定炭	灰 分		
アルブミン	原油状	25	13.78	2.91	—	—	—	—	—	—
イースト	軟ビツチ 状	20	8.62	4.50	5.23	73.11	19.11	2.65	0.26	鉸 性
アルブミン (20) セルローズ (100)	黒色粒状	27	2.29	3.50	4.00	51.98	41.77	2.25	0.80	膨脹粘結
アルブミン (10) セルローズ (100)	黒 色 粉末状	25	1.25	3.50	1.94	48.11	49.43	0.52	1.03	粘 結
レシチン	軟ビツチ 状	75	—	—	—	—	—	—	—	—

特にアルブミンを炭化した場合には、生成物は全く原油状で、強いメルカプタン臭を發し、エーテルに完全に溶解する。その元素組成は C 65.96%, H 9.31%, N 2.91%, O 21.82% (残りより) で、この値で O が未だ相当多いのは、試料の脱水が完全でなかつた爲と思われるが、有効水素量が他物質の人造石炭の場合に比し極めて大きい。又特に興味があるのは、アルブミンをセルローズに添加した場合及びイーストの人造石炭では、何れも強く膨脹した金属光沢を有するコークスを作ることである。即ち、蛋白質も石炭の膨脹成分及び金属光沢を示す成分に関係のある様に思われるが、既述の様にセルローズのみを原料としても、かゝる成分の生成する可能性が認められているから、蛋白質の存在は二次的に影響があるに過ぎないのではないかと考えられる。

iii) 脂 肪 酸 の 人 造 石 炭 化

第 4 表にステアリン酸及びその金属塩を人造石炭化した結果を示した。

第 4 表

脂肪酸類の人造石炭化

実験条件：試料 20g, 温度 $300 \pm 5^\circ\text{C}$, ($\approx 330^\circ\text{C}$), 最高圧力 120atms, 反応時間 6hrs,

水溶媒, 触媒 5g.

試 料	触 媒	収 量 %	生成物外観	生成物融点 $^\circ\text{C}$
ステアリン酸	黄 土	80	褐白色塊状	56~57
〃	珪 藻 土	85	〃	53~54
〃	ベントナイト	85	〃	53~54
* 〃	酸 性 白 土	80	黄白色塊状	53~54
〃	〃	70	〃	56~57
ステアリン酸 ナトリウム	—	100	白色塊状	—
ステアリン酸 アルミニウム	—	100	灰褐色塊状	—

上記のステアリン酸は 300°C 附近の條件では全然油化が認められず、生成物は大部分未変化物として回収され、單に定性的にケトン反應を示すのみであり、ステアリン酸の金屬塩では殆んど変化は認められなかつた。即ち、かゝる條件では脂肪酸は若干のケトン生成をみる外、炭化水素は殆んど得られなかつた。

従來石油の生成説としては、太古の海生動物の脂肪が先ず脂肪酸とグリセリンに分解し、この脂肪酸が乾溜され、²⁾又はこの脂肪酸がケトンに轉化し、これが還元されて石油系炭化水素に変化したものであらうとの説等がある様であるが、我々の實驗結果からみると、かゝる生成過程は比較的困難であり、むしろ蛋白質それ自身が直接の原料になつたのではないかと思われる。勿論蛋白質が直接に原料になつたとの説も既に提出されている。⁴⁾

iv) 總 括

以上の結果を總括すると、所謂人造石炭法で完全なピチュメン化の起る場合は、次の様である。

(i) セルローズ、炭水化物類をアルカリ溶媒で炭化する時、(ii) セルローズ、一部の炭水化物類を適当な酸溶媒で炭化する時、(iii) 或種の樹脂類を 300°C 以上で炭化する時、(iv) 蛋白質類を炭化する時。

しかし蛋白質類以外では、完全に油狀迄ピチュメン化は起らなかつた。

文 献

- 1) 舟阪渡，横川親雄，須賀操平，工化誌，52，1949，47～9，95～8
- 2) 小林久平，工化 34，284～290 (1931)
- 3) 高橋純一，石油礦床の成因，昭7
日本化学總覽，昭5，10
- 4) E. Terres, GWF. 73, S-H 1 (1930)

(昭和25年12月15日受理)