

化が盛に研究せられて來たのであるが、筆者等は裝置、操作の簡單化を期する目的で常壓水素添加分解法に依る中性油化及輕質油化を試みた。又同時に溶劑に依る酸性油の除去を試験し、共に基礎實驗に於て良好な結果を得た事は先に報告した所である。

今回はこれ等基礎實驗に依り得られた實驗結果を基にして、實際低溫タールを試料として常壓水素添加分解を試験した結果について報告する。

試料は日産液體燃料株式会社若松工場製の低溫タール粗中油及これの200~300°C溜分を再蒸溜したもの、更に Methanol 水溶液に依り粗中油より分離取得した酸性油の180~280°Cの溜分を使用した。酸性油の含量は夫々40%, 45%, 95%のもので平均分子量は225, 195であつた。

觸媒は先きの基礎實驗で良好な結果を示した所の福島縣庭阪産黃土, FeOOH , $\text{Fe} + \text{Cr} + \text{Kies}$ (20:5:75 wt.%) 及 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Kies}$ (20:80 wt.%) を使用し、實驗方法は全く前報の通りに行つた。

實驗結果は次表に示した通りである。

この表から明かな様に、 $\text{Fe} + \text{Cr} + \text{Kies}$ 觸媒及黃土に依り從來活性なりと報告せられている Mo 系觸媒に匹敵する程度の成績を収め、今後工業化に際しては種々考察すべき點はあるが、一應工業化の可能性を認めた。

實驗番號	1	2	3	4	5	6	7	8
觸媒	黃土	FeOOH	$\text{Fe} + \text{Cr} + \text{Kies}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Kies}$	FeOOH	MoO_3	$\text{Fe} + \text{Cr} + \text{Kies}$	MoO_3
試料	粗中油	粗中油	中油	中油	中油	中油	酸性油	酸性油
液空間速度	0.17	0.20	0.27	0.25	0.23	0.20	0.27	0.27
水素量(理論量の倍數)	12.5	14.7	8.6	10.0	7.6	6.9	6.9	6.2
生成油量(%)	73.3	68.0	60.0	85.5	87.0	70.0	66.9	70.2
生成ガス量(立/cc)	0.02	0.05	—	—	—	0.20	0	0.09
遷性油量(%)	5.2	8.7	11.0	18.9	17.5	10.0	48.8	25.0
平均分子量	135.5	144.8	141.5	—	—	136.0	—	—

石炭の粘結性に就て

(第1報)

舟阪 渡・横川 親雄・須賀 操平

石炭の粘結性に關しては從來種々の説があるが、一般には溶劑に依つて抽出せられる成分即ち「ピチユメン」がその最も重要な因子であらうと考えられる。この粘結成分の起源に對しては、元の植物質の Harz や Wachs に由來するとの説や又蛋白質に由來するとの説がある。

この粘結成分が如何なる植物成分を起源としているかに關し、我々は石炭の生成にあずかつたと思われる植物質中の「セルローズ」(定性濾紙)及び「リグニン」(「チオアルカリリグニン」)を種々の溶媒中で「オートクレーブ」にて約300°C, 6時間(又は12, 24時間)人造石炭化し、生成せる人造石炭を日本標準規格法による工業分析にかけ、その粘結性を試験した。之が第1表及び第2表に出ている。

之を要するに、上の實驗より「セルローズ」系統のものからは粘結成分が出来る可能性があり「リグニン」からは出来ないとゆうことが明らかにせられた。

セルローズ(濾紙)		第1表 セルローズの人造石炭化		300±10°C		170±10Atm		6hrs(*印を除く)		灰分	コークスの性状
	収量%	性	状	水分	揮発分	固定炭	定炭	揮発分	定炭		
セルローズ	—	—	—	7.24	87.44	5.05	0.27	不凝結			
水	40	黒色粉末		4.24	39.99	54.59	1.18	微凝結			
水*(12hrs)	33	〃		3.49	42.27	43.98	10.26	稍凝結			
水*(24hrs)	26	〃一部ビッチ状		3.65	48.43	38.54	9.38	強く凝結			
n/20NaOH	24	黒粉末		4.34	51.42	42.79	1.45	弱凝結、金屬光澤			
n/10〃	14	〃一部ビッチ状		2.57	67.32	27.41	2.70	膨脹、粘結、〃			
n/4〃	10	ビッチ状		12.30	67.03	15.08	5.59	膨脹、皺狀、〃			
n/2〃	4	軟ビッチ状		13.53	71.47	7.18	7.82	〃, 〃, 〃			
n/10KOH	8	ビッチ状		2.33	74.85	17.47	5.36	膨脹、粘結、金屬光澤(強)			
n/10NH ₄ OH	36	黒粉末		2.77	50.76	41.96	4.51	凝結(固結)			
n/10Na ₂ CO ₃	4	ビッチ状		5.11	80.02	10.19	4.74	膨脹、皺狀、金屬光澤			
n/10K ₂ CO ₃	10	黒色塊		5.93	67.90	11.07	15.05	〃 〃 〃			
n/10Ca(OH) ₂	22	軟ビッチ状		8.35	82.74	7.50	1.41	〃 〃 〃			
n/10Ba(OH) ₂	20	一部ビッチ状		10.61	68.64	5.40	15.35	〃 〃 〃			
n/10醋酸	24	〃		2.86	70.14	17.92	9.08	〃 〃 〃			
n/10正醋酸	28	軟ビッチ状		19.07	66.27	5.76	8.90	〃 〃 〃			
n/10酢酸	15	大部分ビッチ状		2.60	72.51	11.40	13.49	〃 〃 〃			
n/10マレイン酸	18	〃		7.63	70.54	6.02	15.81	〃 〃 〃			
n/10乳酸	42	軟ビッチ状		10.15	47.20	3.17	36.48	固結			
n/10酒石酸	38	暗褐粉末		2.97	46.93	41.35	8.75	凝結			
n/10蟻酸	19	ビッチ状		3.44	79.13	5.50	12.93	膨脹、皺狀、金屬光澤			
n/10ステアリン酸	46	灰黒塊		3.76	73.75	0.01	22.48	固結			
n/10クエン酸	27	軟ビッチ状		17.53	62.57	1.72	18.18	〃			
n/10メタノール	67	黒褐色粉末		11.94	55.26	25.44	7.36	弱粘膨脹せず金屬光澤なし			
n/10フェノール	19	ビッチ状		10.87	71.42	8.24	9.47	皺狀、稍膨脹 〃			
n/10レゾルシン	51	黒褐粉末		5.20	62.87	24.94	6.99	易結、膨脹せず 〃			
n/10安息香酸	22	暗褐粉末		3.31	62.88	27.23	6.58	〃 〃 金屬光澤			
n/10フタル酸	17	一部ビッチ状		9.17	69.50	6.88	14.45	皺狀 〃 〃			
n/10サルチル酸	26	軟ビッチ状		9.23	77.46	5.84	7.47	〃 〃 〃			
3%NaCl	20	大部分ビッチ状		9.43	45.23	31.55	13.79	〃 膨脹 〃			
n/10CaCO ₃	19	ビッチ状		10.43	72.52	9.94	8.11	〃 膨脹せず 〃			
n/10FeCl ₃	76	灰黒塊		3.42	64.04	3.44	29.10	〃 〃 〃			

第 2 表 「リグリン」の人造石炭化

「チオアルカリリグニン」條件第1表に同じ

	収量%	性 状	水 分	揮發分	固定炭素	灰 分	コークス性狀
リグニン	—	—	27.41	39.57	23.89	3.13	弱 粘 結
水	52	黒褐粉末	4.50	31.20	62.84	1.46	微 凝 結
水*(12hrs)	64	〃	7.11	34.08	57.35	1.46	不 凝 結
水*(2 hrs)	60	〃	5.25	40.40	52.97	1.38	稍 凝 結
n/20NaOH	12	黒 粉 末	1.93	26.45	69.56	2.06	不 凝 結
n/4NaOH	35	〃	24.34	29.4	43.39	2.33	〃
n/2NaOH	52	〃	24.49	25.42	48.08	2.01	稍 凝 結
nNaOH	10	〃	7.49	33.79	52.86	5.86	不 凝 結
n/10酒石酸	54	黒 塊	14.30	46.68	37.17	1.85	〃
n/10酢酸	56	〃	6.29	36.59	48.63	8.49	凝 結
n/10酪酸	81	〃	5.76	40.84	34.96	13.44	不 凝 結
n/10Ca(OH) ₂	53	〃 粉 末	5.20	45.44	35.55	13.81	〃
n/10NH ₄ OH	38	黒褐地	3.70	39.39	54.45	2.46	〃

以上の實驗に關聯し、主として植物成分ならびに工業の製造物質について上述の工業分析にかけ、粘結性の判定を行つた。供試した物質は大別すると Kohlenhydrat 類, Harz, Wachs 類 Lignin, 窒素化合物類及びその他高分子化合物類である。

この結果を第3表に示す。

第 3 表 種々の物質の工業分析結果

工業分析		水 分	揮發分	固定炭素	灰 分	コークス性狀
物 質 名						
セ ル ロ ー ズ(濾紙)		7.24	87.44	5.95	0.27	木炭狀
ヴ イ コ ー ス ス ポ ン ジ		13.40	81.18	3.68	1.74	〃
可 溶 性 澱 粉		14.49	80.80	4.15	0.26	熔融, 鈹狀, 收縮
デ キ ス ト リ ン		10.92	86.21	2.48	0.39	弱粘, 鈹狀, 稍膨脹
蔗 糖		0.17	91.11	8.69	0.03	膨脹, 鈹狀, 稍金屬光澤
葡 萄 糖		7.15	81.09	3.15	0.62	熔融, 鈹狀, 收縮
コ ニ ヤ ク マ ン ナ ン		16.05	70.59	9.42	3.87	弱粘
マ ン ニ ッ ト		0.21	99.71	—	0.12	—
寒 天		23.65	70.05	3.68	2.62	鈹狀
ト ラ ガ ン ト ゴ ム		18.07	71.85	8.25	1.83	收縮, 黑色
ア ラ ビ ア ゴ ム		16.85	68.50	12.11	2.54	弱粘, 收縮
木 粉(松)		11.46	77.49	10.71	0.34	輕く Sinter
ツ ン ド ラ		14.39	64.28	19.01	2.32	微かに Sinter
松 脂		0.80	98.91	0.23	0.16	—
撫 順 カ バ リ ー		3.22	55.38	38.54	2.86	弱粘
撫 順 ア ン バ ー		1.26	95.86	1.38	1.50	—
バ テ ア リ ン 酸		0.57	99.34	—	0.15	—
セ タ ノ ー ル		1.44	98.56	—	—	—

リ グ ニ ン	12.70	51.32	34.91	1.07	弱粘，稍膨脹，皺狀
ア ル ブ ミ ン	17.38	71.79	6.18	4.65	弱粘，稍膨脹，皺狀
ゼ ラ チ ン	12.09	82.68	4.61	0.62	皺狀，稍膨脹
カ ゼ イ ン	12.72	80.16	4.05	3.07	皺狀，膨脹せず
カ ル バ ゴ ー ル	0.25	96.68	2.20	0.87	スス狀
ア ン ス ラ セ ン	1.02	97.81	2.77	0.40	〃
タ ン ニ ン 酸	12.00	77.43	10.48	0.09	弱粘，稍膨脹
ポ リ エ チ レ ン	0.44	93.56	—	—	—
ポリヴィニルアルコール	10.28	88.68	0.04	1.00	—
ポリヴィニルアセタート	2.72	96.10	1.18	—	—
ポ リ ス チ ロ ー ル	0.06	99.31	0.16	0.47	—
(アルカリ觸媒)					
フ エ ノ ー ル レ シ ン	3.87	47.70	47.45	0.91	部分的に Sinter 黑色
フェノールレジン(酸觸媒)	2.82	60.37	36.16	0.65	粘結，膨脹せず，黑色
天 然 ゴ ム	0.44	98.66	0.04	0.50	—
ピ ッ チ	0.60	95.15	3.17	1.08	皺狀，熔融，膨脹せず
ア ス フ ア ル ト	0.35	92.46	6.41	0.78	〃 〃 膨脹

之を要約すると「セルローズ」系統のものは，そのままでは粘結性を示さない。植物から分泌せられたガム質には粘結するものがある。Harz 類はそのままでも石炭化を受けても粘結性を示さない。蛋白質には粘結性を示すものもある。高分子物質でも粘結するものとしらないものがある。

以上の結論として

- 1) 粘結成分は Harz が直接變化したものであるとは考えられぬこと。
- 2) 高分子物質，窒素化合物が必ずしも粘結物質とは限らない。又分子の構造が相當大きい因子となつてゐること。
- 3) 粘結成分は「セルローズ」の分解生成物から出来たものであらうとゆうこと。

熔融アルミニウム－珪素合金の流動性に就て

森田 志郎・宮岡 正・安原 四郎

I 緒 言

先に著者の 1 人は，各種のアルミニウム二元合金の流動性に關する研究⁽¹⁾を行い，アルミニウムに各種の元素が單獨に添加され，夫々平衡状態圖の液相線温度より 150°で鋳込んだ場合の流動性の變化が從來一般に考えられていた様に，凝固温度範圍の大小に單純に對應するものでなく，例えばアルミニウム－珪素合金に於ては，Si15%の過共晶合金の流動性が共晶合金