

セルローズ炭の芳香族性

On the Aromaticity of Cellulose-Coal

舟阪 渡・横川親雄・須賀操平・梶山 茂

Wataru Funasaka, Chikao Yokogawa, Shōhei Suga and Shigeru Kajiyama

緒 言

石炭の生成に關しては、從來多くの研究者によつて説が提出されているが、其の主なもの Wheeler 一派のセルローズ説¹⁾ と Fischer 一派のリグニン説²⁾ である。筆者等は先に人造石炭法に關する研究より、天然石炭に粘結性を附與する物質(粘結成分)は普通考えられている様に樹脂質が變化したものではなく、適當な條件でセルローズより生成したものであるとの結論に到達した³⁾。即ちセルローズの變化した物質も天然石炭に含有されていると考えることからセルローズ説を支持する立場をとり、更に一步進んでその重要性を指摘したのである。

セルローズよりの生成物が天然石炭中に存在してゐるとする考えは多くの研究者により支持されている。即ち Berl 等⁴⁾ はセルローズより得た人造石炭(セルローズ炭と呼ぶ)の酸化生成物の研究を行い、相當量の芳香族化合物を分離してセルローズ説を支持している。一方 Smith 等⁵⁾ は 190~400°C で乾餾炭化し、このセルローズ炭が芳香族構造を有することを證明している。以上の様に、セルローズ炭の酸化生成物中に芳香族化合物が存在することは知られているが、Berl の研究は極めて小數例であり、充分セルローズの石炭を生成に寄與したメカニズムを論ずるには不充分であると考えられるので、筆者等は種々の條件で得た人造石炭の酸化生成物について研究を進めんとした。

實 験

1) 人 造 石 炭 の 調 製

先に發表した人造石炭法に關する研究と全く同様に、試料としてセルローズ(東洋濾紙製定性用濾紙)、リグニン(硫酸ソーダパルプ廢液より調製)、各々25gを用い、媒質として水、N/20 NaOH 溶液を用い、容量 300cc の振盪型オートクレープ中で 290~340°C、140~200 atm、6~24 hrs. で石炭化を行い、第1表及び第2表に示す様な人造石炭を得た。

2) 酸化装置及び酸化方法

Bone 及其の共同實驗者⁶⁾ によつて用いられた“Carbon balance”法と全く同様の装置で酸化實驗を行つた。人造石炭を乾燥後60メツシユの篩にかけ、人造石炭 5g に KOH 4g、水 200cc を加え、徐々に溫度を上げ約 60°C になつた時から 3.5% KMnO₄ を滴々と加えて、大體 KMnO₄ と試料炭の比が 6.5~8.0 になるに至らしめ、2~3hrs で酸化を終了し、その間に發生する炭酸ガスはカリ球で定量した。反應液は濾過洗滌し、暗赤色濾液を 500cc 以下に濃縮

第1表 人造石炭の調製条件

実験 番號	原物質	媒質	温度°C	時間 hr	壓力 atm	收量 %	外 観
1	セルローズ	水	290~340	6	140~200	40	黒 褐 粉 末
2	〃	〃	290~340	12	140~200	28	〃
3	〃	〃	290~340	24	140~200	28	黒褐粉末, オートクレープ (壁では黒色光澤)
4	〃*	〃	305~340	6	150~200	30	黒 褐 粉 末
5	〃	N/20 NaOH	300~350	6	150~200	20	黒色トツチ状
6	リグニン	水	313~320	6	150~200	55	黒色コークス様塊状

* 過熱を防ぐ爲 150atm に上げるのに 7hr にわたり徐々に上昇した。

第2表 人造石炭の工業分析

実験 番號	人 造 石 炭	水 分	揮發分	固定炭素	灰 分
1	セルローズ 水 6hr	4.24	39.99	54.59	1.18
2	セルローズ 水 12hr	3.49	42.29	43.98	10.26
3	セルローズ 水 24hr	3.65	48.43	38.54	9.38
4	セルローズ* 水 6hr	1.29 ^a	49.34	46.24	3.10
5	セルローズ N/20 NaOH 6hr	4.34	51.42	42.79	1.45
6	リグニン水 6hr	4.50	31.20	62.84	1.46

a) 他の人造石炭は風乾したがこれは乾燥器で乾燥したもの。

後、蒸留水を加えて正確に 500cc とし、3% H_2SO_4 を加え酸性とし、徐熱、沸點まで上昇して炭酸ガスを完全に追出し定量した。

3) 生成有機酸の定量

a) 揮發酸(醋酸)

炭酸ガスを定量後、生成した有機酸を含む液を水蒸氣蒸溜し、(揮發酸は主として醋酸) N/10 NaOH で滴定、全部を醋酸としてその 100 分率を求めた。

b) 蓚酸

蓚酸は蓚酸カルシウムとして沈澱せしめ、焼いて酸化カルシウムとして定量し、蓚酸量を求めた。

c) Benzenoid の定量

Benzenoid 量は反應液を濃縮、エーテル、アセトンを用いてソツクスレーの裝置で抽出し、赤褐色粘稠性の物質を得たが、Benzenoid の量としては、原物質より、炭酸ガス、醋酸、蓚酸を除いたものを“Crude Benzenoid”とした。

結 果

斯様にして行つた人造石炭の酸化實驗の結果は第3表に示す通りである。

第3表 酸化生成物の Carbon balance

實驗 番號	人 造 石 炭	KMnO ₄ / 試料	炭酸ガス %	醋 酸 %	修 酸 %	Crude Benzenoid %
1.	セルローズ水 6hr	6.4	64.19	5.62	28.06	12.54
2	セルローズ水 12hr	6.4	66.58	3.73	17.34	12.60
3	セルローズ水 24hr	7.5	51.43	4.12	12.71	31.72
4	セルローズ水* 6hr	7.1	66.99	4.44	14.50	14.11
5	セルローズ水 N/20 NaOH	6.6	57.51	4.68	17.59	20.41
6	リ グ ニ ン 水	6.4	54.31	4.60	9.00	33.38

又 Bone が炭化度に従い蓚酸と Benzenoid の比が増加すると述べているが、Bone の結果によればリグニン→泥炭→褐炭及亞炭→瀝青炭→無煙炭と炭化度の進むに従い、夫々 (10.5~0.75), (0.65~0.9), (1.5~20), 3.0, 7.0となつてゐるが、筆者等の求めた結果では、セルローズを 6→12→24 時間と石炭化反應の増加するにつれて、各々 0.44→0.73→2.49 と増加している。尙生成せる Benzenoid の確認は現在實驗を行つてゐる。

文 献

- 1) R. V. Wheeler & D. T. Jones; J. Chem. Soc. **109**, 707 (1916).
- 2) F. Fischer; Brenn. Chem., **2**, 129 (1921).
- 3) 舟阪渡, 横川親雄, 須賀操平, 梶山茂 工化誌, 印刷中
- 4) E. Berl & W. Koerber; Ind. Eng. Chem., **32**, 676 (1940).
- 5) R. C. Smith & H. C. Howerd; J. A. C. S. **59**, 235 (1937).
- 6) W. A. Bone & G. W. Himus; Coal its Constitution and Uses, 184 (1936).

(昭和 24 年 2 月 28 日 受理)

メ タ ン の 熱 分 解 機 構 特に連鎖性の程度について

On the Mechanism of the Thermal Decomposition of Methane
especially on the Contribution of the Chain Mechanism

兒玉信次郎・多羅間公雄・加藤士一郎・早川修一

Shinjiro Kodama, Kimio Tarama, Shiichirō Katō and Shūichi Hayakawa

吾々が比較的低壓の下で行つたメタン分解實驗結果を説明する爲に、メタン分解機構として Kassel の提出したものに、メタンの活性化、脱活の過程及び連鎖過程等を補足した分解機構を考え、之に基きメタン分解に含まれる連鎖性の程度を検討した。分解機構の主なる過程は次の如くであるとする。