

るものなり、バラ及オルソクレゾールは互に相似たれ共メタは異なる、其の著しき點はメタより分解し易き點にしてメタが八〇〇度にて二〇%の不變化物を残すに對しバラは一〇%を残すに過ぎざるも他方石炭酸は更に分解せずして残るもの多し、斯く高級酸性油より水素添加に依り石炭酸を得る事は諸種の點より興味ある問題なるべし、以上の實驗より演者は高温タールの生成は低温タール高級酸性油の熱分解に依るものと推定せり

**無機物存在に於ける低温タール性狀の變化**

燃料研究所 伴 義 定

液體燃料問題の喧しき折柄石炭低温タールは此の方面よりの囑目大なる處なるも其の酸性油を多分に含む點に於て著しく石油と趣を異にし現在に於ては其の酸性油を含む特徴を利用して木材の防腐用に用ひらるゝも之を石油代用品としての立場より視る時は酸性油の存在は一の大なる障りたり、然るに之が除去に就ては在來の苛性曹達に依る洗滌は經濟的其他の立場より適當ならず、其他アルコール等の溶劑による分離方法等種々考へらるゝも凡て低温乾留生成物に就て行へるものにして乾留に際し低温タール中の酸性油分の生成を減ずる方法の講ぜられたるもの殆ど無し、演者は思ふに此點に致し乾留の過程中に酸性油の生成を防がんとし此目的の爲に石炭に無機物を加へて乾留を行ふ時は酸性油分は之と結合して残留せらるゝ、其の酸性油減少の効果は無機物の種類に依り異なるものにして一例を擧ぐれば左の如し(撫順炭に就て)

常 法	消石灰	マグネシア	酸化鐵	アムモニウム モリブデイト
酸性油 三・五%	一五・八%	一七・〇%	一九・三%	二〇・九%
中性油 七五・六	八三・六	八〇・五	七三・〇	七五・五

表中消石灰の場合最も效果大なるは之が酸性油と最も結合し易きに原因するを知る  
而して同一無機物に於ても其添加量に依り結果異り添加量の増大と共に

酸性油量減少するも然も一定の極限ありて必しも全部を除き得るに非るは一旦結合せるものが或温度にて再び遊離せらるゝに因る(撫順炭に就て)

消石灰添加量	酸性油	中性油
—	三・五	七五・六
一〇%	一・七	八〇・三
一五%	一・五	八三・六
二五%	一・五	八三・九
五〇%	一・七	八七・八
一〇〇%	一・五	八九・三

事實此の結合は不安定にして四〇〇度以上にては容易に分離す、此際一部瓦斯となれ共四〇〇—四五〇度にては大部分其儘分離せらるゝ、故に遊離温度以下に適當に處理するを最適となすを以て此目的の爲には寧ろ無機物を乾留設備と凝縮設備との中間に置きタールの蒸氣を遊離温度以下にて無機物中を通過せしむる時は中性油のみ通過し酸性油は結合残留す、然る後別に此の結合物を四〇〇—四五〇度に加熱すれば酸性油のみを集め利用し得べし

**高壓に於ける燃料の自然發火温度の測定**

燃料研究所 大島 義 清  
諏 訪 哲 郎

近來ディーゼル機關燃料としてタール油及頁岩油等の石油系以外の油をも利用せんと企てられ Diesel 機關の如く炭粉を直接燃料とするものが實現せんとする際之等新燃料の適否得失を判定する上に自然發火温度の測定は極めて緊要なり、著者等は曩に各種燃料油の常壓酸素氣中に於ける自然發火温度を測定したるが更に進んで特殊の測定器を使用して各種の低温タール加工油及炭粉等の高壓に於ける自然發火温度を測定せり

二五氣壓に於ける自然發火温度を比較するに市販重油及低温タール中性油は約三〇〇度にて略一定なるに反して低温タール酸性油は五〇〇度前後の高値を示し而して低温タールピッチ油及炭粉は之等の中間に位せり  
壓力に依て發火温度の減少する割合を見るに燃料油の場合には二〇氣壓以上にして其影響微弱となるに對し炭粉に於ては二五氣壓附近にても尙著しく低減せり、此事實より炭粉機關の設計に於ては通常のディーゼル機關

に比し壓縮比を更に高むる必要ある事を知る、尙氣笛内の燃燒状態を究むる爲發火待時間及主燃燒時間の測定必要なり

低溫タール酸性油分に對する水素添加生成物

燃料研究所 大島 義清  
安東 新午

低溫タール酸性油の利用價值を昂上せしむるの目的を以て著者等は高壓高温の下に水素處理を行ひ輕質燃料油の合成を試み沸點一九〇—二三五度の低溫タール酸を原料として良好なる收量を以て輕質油の製造に成功せり、生成油は無色にして九〇—一五〇度に八〇%以上を溜出し反應は三五〇度以下にて行はる

此の反應機構を説明する爲にタール酸成分中の最も簡單なるクレゾール類に就きて實驗を行へり、耐壓釜は電氣加熱振盪式内容六六〇珪の物にしてクレゾール(一八七—一九五度の溜分)及び觸媒を入れ水素を壓入したる後振盪しつゝ加熱し反應を行はしむ、クレゾールは常に一五分子を用ひ水素は一—四五分子を用ひ其の影響を視たり、觸媒として酸化アルミニウム、鹽化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鐵、酸化銅及びシリカゲル等を使用する場合並びに觸媒を使用せざる場合には最高壓二四〇氣壓以上、最高溫度四八〇度迄加熱するも水素添加及び水酸基の還元極めて困難なり、然るに觸媒として第二酸化ニッケルを使用する場合には初壓の如何に拘らず夫々二五〇度、三〇〇度及び三五〇度附近を限界として相異りたる反應行はれ各溫度に於ける生成物及び瓦斯の分析結果より想像するに二五〇度以下に於ては何等の化學的變化なく二五〇—三〇〇度間に於ては著しき發熱反應の下に水素添加行はれ殆んど定量的にメチルサイクロヘキサノールを生ず、三〇〇—三五〇度間に於てはメチルサイクロヘキサノールの分子内脱水に依りメチルサイクロヘキセンを生じ尙過剰の水素存在すれば進んでメチルサイクロヘキサンとなる、三五〇度以上に加熱すればメチル基の脱却が次第に行はれ尙多少環の分解も起る、尙三〇〇度及び三五〇度附近に於

ては暫時溫度の上昇止まり吸熱反應の行はるゝを知る、觸媒として第一酸化ニッケルを使用する場合にも略同様なれ共還元ニッケルを使用すれば一〇〇度以下に於て既に水素吸收始まり一七五度附近より壓力の減少を起す、然れ共其の他の限界溫度は前者と略同溫度を示し生成物も殆ど差異を認めず、之に依りて觀るに酸化ニッケル其の儘にては水素添加の能力無く二五〇度附近にて還元せられ始めて水素添加を始むるものと想像せらるゝ、以上の事實を綜合するにニッケル觸媒を使用し水素添加により輕質油製造を目的とする際にはクレゾール一分子に對し水素三・五—四分子を加へ最高溫度三五〇度迄反應せしむるが最も適當にして之以上加熱するは徒に分解を起し生成油の收率を低下するに過ぎず

高壓水素の各種液體に對する溶解度

東京帝國大學應用化學科 田中 勝巳  
小林良之助

不飽和脂肪酸の硬化、石油或は芳香族炭化水素の水素添加等が液相に於て行はるゝ時水素は瓦斯體に於て作用するに非ずして一旦液に溶解し之が觸媒の表面に吸着せらるゝ事に依り活性化せられて初めて液體に作用するものたるは言を俟たず、此の水素の液體に對する溶解度は溫度、壓力及液體の性質に依り決定せらるゝものにして演者等は此間の關係を明にせんとせり、一般に液體氣體の二相が平衡状態に在る時には溫度、壓力及溶解度の中の二者を決定すれば他は自ら定るを以て演者等は之をアンゼン氏の吸

$$\text{收式 } \beta = \frac{P_1}{P} \frac{V_1}{V_1 + \alpha_1} \left\{ \frac{1}{1 - \beta} - \frac{1}{1 - \beta_1} \right\} \frac{1}{1 + \alpha_1}$$

を拉し來りて之によりて

計算し之を各種の液體に適用したるが結果としてβは溫度、壓力の増加と共に増加するを認めたり、式中βは標準状態に於ける吸收率、Vは標準状態に於けるオートクレーヴの内容積、V<sub>1</sub>は同液體の容積、Pは總壓力θは液體の膨脹率、α<sub>1</sub>は其時の溫度、P<sub>1</sub>はθ度に於ける瓦斯の壓力とす

芳香族炭化水素の水素添加法