Complete Gasification under Pressure with Steam and Oxygen

By L. Szeszich

(The National Resource Section of G.H.Q.)

SYNOPSIS:—Theoretical considerations indicated and laboratory experiments proved that, if carbon is gasified with steam and oxygen under pressure, not only the oxydes of carbon and hydrogen are formed, but also methane. Therefore the gas has a considerably higher heating value than ordinary water gas. These considerations confirmed by laboratory experiments resulted in the unique process of pressure gasification developed by the "LURGI" in Germany. The first industrial scale plant by this process was built in 1936, the second one in 1940 with the daily production capacity of 465,000 m³ gas and the third one in 1942 with the daily production capacity of 250,000 m³ gas. Brown coal is used as raw material in these plants and the only product of the gasification, beside some tar and light oil, is gas with a heating value of 3,900 kcal/m³ on the average. Full scale tests showed that not only brown coal, but also bituminous coal and even anthracite can be used as raw materials. The process would have a great importance in Japan, it allows the making of a high calorie gas without using caking coal, but from a low grade coal and having only tar and light oil as by-products. Such gas is suitable as utility gas, as industrial heating gas and as starting material for the making of sythesis gas.

ガソリンの構造分析法及びその台湾錦水産

ガソリンへの適用に就て (第 1, 2, 3 報)

—昭和 25 年 6 月 15 日受理—

元台灣總督府天然瓦斯研究所 富 樫 喜 代 治

要旨 比パラコールとネクラソーの恒数とを併用するガソリンの構造分析論を述べ、次にこの構造分析論を錦水ガソリンに適用して、その各溜分の構造成分を推定した。最後に以上の推定に基づいて 105~110°C, 120~125°C の 2 溜分の屈折率 n_D^{20} の理論値を算出すると実測値とよく一致する結果を得た。

第 1 報 錦水産ガソリンの物理性の測定に就て

(I) 緒 言

ガソリンの構造分析に比パラコールを用うる M. Marder の方法⁽¹⁾は各炭化水素系の比パラコールの差異少く非実用的な憾がある。従つてその適用にあたり炭化水素系の正確な分離と測定 of 精密を要するので、筆者は此点に留意しその実用性を検討した。而して飽和

炭化水素の構造を推定するには、Marder の方法にてはナフテン系又はパラフィン系炭化水素の何れかの構造を仮定しなければならない。結局その儘ではパラコールを知つてもその構造の闡明に資せしむる事が出来ない。本法に於ては Nekrassow の⁽²⁾常数を組合せて此点を解決せんとするものである。

(II) 実 験

(1) 原試油及び脱芳香族分試油の精溜 試料に供したのは錦水 32 号井油であつて、同油を無水芒硝、金属ナトリウムを用いて十分脱水し、常圧にて $\sim 173^{\circ}\text{C}$ の溜出油についてウィーマーカラムを用い、電熱式油浴によつて $\sim 135^{\circ}\text{C}$ まで常圧精溜を行つた。精溜塔は長さ 9.5 cm 径 2.6 cm のウィーマーカラムを二箇接続してその外側を石綿紐で以て充分に保温し、温度計には刻度 0.1°C の予め補正したものをを用いた。更に採取日時を異にした錦水 32 号井油につき、芳香族炭化水素を除去し、之をボーヒールニアノク式精密高温分溜装置で 5°C 分割分溜を行つた。原試油は試料 576.3 g, 脱芳香族油は試料 249.1 g を用い、前後 2 回の分溜を行つた。第 1 表はその結果を示すものである。

第 1 表

溜 分	溜出温度 ($^{\circ}\text{C}$)	溜出量 (wt%)	
		原 試 油	脱芳香族分油
(1)	~ 60	0.5	0.3
(2)	60 $\sim$ 65	0.8	0.2
(3)	65 $\sim$ 70	2.7	0.2
(4)	70 $\sim$ 75	4.4	0.3
(5)	75 $\sim$ 80	0.7	0.7
(6)	80 $\sim$ 85	2.5	0.5
(7)	85 $\sim$ 90	0.3	2.0
(8)	90 $\sim$ 95	1.9	3.5
(9)	95 $\sim$ 100	5.9	3.8
(10)	100 $\sim$ 105	6.4	5.8
(11)	105 $\sim$ 110	5.8	11.3
(12)	110 $\sim$ 115	4.9	10.4
(13)	115 $\sim$ 120	1.3	3.6
(14)	120 $\sim$ 125	2.8	13.8
(15)	125 $\sim$ 130	7.4	5.3
(16)	130 $\sim$ 135	5.4	10.9
残留物及び損失		45.8	27.4

(2) 原試油の芳香族分除去 $\sim 173^{\circ}\text{C}$ 溜出油の芳香族分除去にあたり用いた操作は次の通りである。予め試料を十分に冷却し之に 2.5 倍容の硫酸(硝酸 25 wt%, 硫酸 58 Wt%, 水 17 wt%)を加え、10 分間氷却した後振盪機を用いて 30 秒間振盪して再び 5 分間氷却後 30 秒宛振盪し、こうして 12 分間振盪を継続する。次に氷冷し 30 分間静置後混酸を排除し、新に 91% 硫酸を初試料の 1.5 倍容加え、10 分間氷冷した後 30 秒宛 2 分間振盪する。そして 1 時間静置後 10°C

で測容した。次にアルカリ洗、水洗をなし塩化カルニウムで以て乾燥して、比重 d_4^{20} を測定する。こうして更に残油に初試料の 0.2 倍容の硫酸を加え、同容の 91% 硫酸を用いて、同様の実験を反覆し残液の比重 d_4^{20} が近似値となる迄、又硫酸による芳香分検出反応が認められなくなる迄これを繰返す。以上の実験結果は第 2 表に示す通りである。

第 2 表 芳香分除去の実験結果

初 試 料			
10°C 測容値	800 cc	比重 d_4^{20}	0.7832
第 1 回 混酸処理後			
10°C 測容値	479 cc	洗滌後 10°C 測容値	468 cc
洗滌乾燥後の比重 d_4^{20} 0.7395 芳香分検出反応有り。			
第 2 回 混酸処理後			
10°C 測容値	455 cc	洗滌乾燥後の比重 d_4^{20}	0.7353
芳香族炭化水素の検出反応なし。			
第 3 回 混酸処理後			
10°C 測容値	441 cc	洗滌乾燥後の比重 d_4^{20}	0.7347

第 2 回混酸処理後は硫酸による検出反応が陰性なこと、並に比重の近似的な事から、芳香族分は完全に除去されたと見る事が出来る。これにより本試料中の芳香族分の含有率を求めれば、41.7 Vol% となる。

(3) 溜分の諸性状試験方法及び試験結果 原試油の 5°C 分割油につき、その諸性状即ち比重、屈折率、表面張力及び分子量を測定し、次に各分割油より 80% 硫酸を用いて予め正確度を確かめておいた方法に従つて不飽和炭化水素を除去し、その残溜分割油につき同様の測定を続行する。更に芳香族炭化水素を除去した各分割油及び予め芳香族分を除去した試油の 5°C 分割油についても、同様に以上の性状を測定した。

次の項目に就いて夫々記載の要領によつて上記の各種分離油の性状を試験する。

1 比重 Ostwald 比重計を用い、 d_4^{20} を測定する。

2. 屈折率 Abbe 屈折計を用い、 n_D^{20} を測定する。以上によつて比重、屈折率を測定した結果を図示すれば、夫々第 1 図、第 2 図の通りである。(第 1 及び第 2 図参照)

3 表面張力 Sugden の毛細管上昇法⁽³⁾によつて測定する。之に用いた毛細管は可及的均一な孔径を有するもの及び円形断面なものを二箇選択し、一定量の水銀柱を移動させてその孔径を測定した。こうしてメニスカスを夫々管端より 20 $\sim$ 41.1 mm, 0 $\sim$ 15 mm の間に至らしめて、管径の不均一による誤差を除去した。温度は $20 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$ 以内にこれを一定に保たせ、読取

第3表 分子量測定結果

溜分	原試油	芳香分除去油	脱芳香族分溜油
(3)	86.8	-	-
(4)	88.5	91.0	-
(5)	90.7	-	-
(6)	93.0	-	88.5
(7)	94.5	-	94.0
(8)	96.1	100.3	97.6
(9)	98.7	101.5	97.0
(10)	100.2	104.7	101.9
(11)	101.3	109.9	104.0
(12)	102.5	110.0	103.0
(13)	107.0	-	111.3
(14)	-	-	110.0
(15)	109.3	112.4	114.0
(16)	121.6	124.6	123.0

顕微鏡によつて 1/100 mm 迄読取つた。又測定容器に少し圧を加えた後及び少し圧を減じた後観測を反復し前後を通じて誤差 $\pm 0.002 \text{ cm}$ 以内に至らしめた。

4 分子量・蒸溜曲線及び比重、屈折率温度曲線よ

り、ベンゾールを最も多量に含む溜分は 80~85°C 溜分と考えられるので原試油分溜油の 65~70°C, 70~75°C, 75~80°C, 80~85°C, 85~90°C 溜分だけはニトロベンゾールを、其他は総てベンゾールを溶媒として氷点降下法によつて分子量を求める。その結果は第3表に示す通りである。

(Ⅲ) 総括

原試料を分溜し各溜分より定量的に不飽和分、芳香族分を除去し夫々構造分析上必要な諸性状を測定した。一方芳香族分除去の初試料よりの溜分についても同様の測定を行つた。

錦水ガソリンの分溜曲線を作ると、75, 85, 105, 130°C 附近に著しい四つの極大を認め、脱芳香族分油の分溜曲線も 75~80, 105~110, 120~125°C の溜分に最大溜出量を示している事を知る。

蒸溜温度による比重曲線と屈折率曲線を比較すれば、互に相似の関係にあり、同曲線上に明らかに数箇の極大点がある事を認める。

第2報 錦水産ガソリンの各炭化水素分の定量とパラコールに就て

(I) 不飽和炭化水素の定量

原試油の 5°C 分溜油について不飽和度を測定する

のに従來の臭素価測定の方法にその儘従へば屢々一致しない値を得る。これは主として試薬より発生する臭

素カスの逸散及び反応に依つて生ずる臭化水素酸の生成に因るものと考えられるので、測定操作を次の通りに修正した。これによつて同一不飽和物に就いてよく一致する臭素価を得た。

- (a) 加える KBr-KBrO₃ 溶液は必要量よりも僅かに過量な事。
(b) 加える KI 溶液は予め所定量を小試験管に入れ、速かに容器に投入する事。

加えた KI 溶液は僅少量の沃素を遊離しているので Na₂S₂O₃ 標準液で定量し、これを臭素価測定に要した逆滴定の Na₂S₂O₃ 溶液の cc より減した。こうして各溜分の臭素価を測定し、平均分子量より不飽和炭化水素の wt% を求めた。更に不飽和分はこれを二重結合一箇を有する不飽和炭化水素に属するものと見做し、その比重 d_4^{20} と分子量との関係図より該溜分の分子量に相当する不飽和炭化水素の比重 d_4^{20} を求め、次式によつて wt% を vol% に転換した。不飽和炭化水素の vol% = 不飽和炭化水素の wt% $\times (D_4^{20}/d_4^{20})$ 但し D_4^{20} は該溜分の原試油の比重。

第 4 表 不飽和炭化水素分の測定

溜 分	臭 素 価	不飽和分の該溜分に対する	
		wt%	vol%
(3)	0	0	0
(4)	0.01	0.1	0.1
(5)	0.45	0.2	0.2
(6)	0.20	0.1	0.1
(7)	0.18	0.1	0.1
(8)	0.16	0.1	0.1
(9)	0	0	0
(10)	0.32	0.2	0.2
(11)	0.35	0.2	0.2
(12)	0.49	0.3	0.3
(13)	0.13	0.1	0.1
(15)	0.64	0.4	0.4
(16)	0.46	0.4	0.4

(II) 芳香族炭化水素の定量

芳香族炭化水素の除去は実験の性質上最も正確を期さなければならぬ。之には予め正確度を検討した硫酸法に拠る事とした。本法に依る容積収縮値に芳香族分を除去したカソリンについて行つた空白試験による補正值を加えて芳香族炭化水素の容積百分率とした。芳香族炭化水素を予め除去した錦水カソリンについて空白試験を行うと硫酸 30 cc, 91% 硫酸 15 cc を用いた時 0.99%, 硫酸 45 cc, 91% 硫酸 25 cc を

用いた時 1.65% の吸収を來すので、芳香族炭化水素除去の條件に応じて上記に相当する補正を施して芳香族炭化水素の容積百分率とした。芳香族炭化水素除去の硫酸の試料に対する容積比, 91% 硫酸の使用容積, 補正值芳香分含有百分率を一括して示せば第 5 表の通りである。

第 5 表 芳香族分除去の試薬量及び測定

溜 分	混 酸 容積比	硫 酸 cc	容 積 収縮率 (%)	芳香族炭化水素	
				補 正 vol%	補 正 wt%
(4)	3	15	16.5	15.6	18.9
(6)	3	15	23.4	22.6	26.5
(7)	3	10	14.4	13.5	15.9
(8)	3	15	23.6	22.8	26.2
(9)	3	15	27.2	26.5	30.1
(10)	3	15	31.1	30.4	34.1
(11)	4.5	25	41.7	40.7	44.8
(12)	4.5	25	43.2	42.3	46.4
(13)	3	15	37.9	37.3	41.7
(15)	4.5	25	42.1	41.1	45.1
(16)	4.5	25	46.2	45.3	49.2

(III) ナフテン系及びパラフィン系炭化水素の定量

カソリンのナフテン系及び⁽⁴⁾パラフィン系炭化水素の定量に就いては Nenitzescu の方法に準拠して、脱芳香族炭化水素 5° 分割油の平均分子量及び平均比屈折率を求めその成分含有率 (wt%) を算出した。こうして原カソリン分溜油及び芳香分除去カソリン分溜油について、夫々その溜分に対する各成分の wt% を求めた結果は第 6 表及び第 7 表に示す通りである。

第 6 表 原カソリン分溜油の飽和炭化水素成分

溜 分	比 屈 折	ナフテン系 wt%	パラフィン系 wt%
(6)	0.3414	27.88	72.12
(7)	0.3364	56.72	43.28
(8)	0.3366	53.58	46.42
(9)	0.3374	48.09	51.91
(10)	0.3356	58.56	41.44
(11)	0.3360	58.68	41.32
(12)	0.3378	41.53	58.47
(15)	0.3366	48.44	51.56
(16)	0.3357	49.63	50.37

(IV) 各溜分のパラコールに就いて

液体と平衡にある同温度の蒸気の密度は、其液体の同温度の比重 D に対して無視せられるので比パラコー

第 7 表 芳香分除去ガソリン分溜油の

飽和炭化水素成分

溜 分	比 屈 折	ナフテン系 wt%	パラフィン系 wt%
(6)	0.3394	42.90	57.10
(7)	0.3420	23.43	76.57
(8)	0.3390	39.44	60.56
(9)	0.3384	43.86	56.14
(10)	0.3384	41.23	58.77
(11)	0.3377	44.46	55.54
(12)	0.3377	45.76	54.24
(13)	0.3383	37.48	62.52
(14)	0.3381	39.12	60.88
(15)	0.3384	34.16	65.84
(16)	0.3385	27.26	72.74

ルPの算式として $P = \sigma^{\frac{1}{4}}/D$ を用いた。茲に σ は其温度に於ける液体の表面張力とする。こうして原ガソリン溜分、不飽和分除去ガソリン溜分、芳香族除去後のガソリン溜分、脱芳香族ガソリン分溜油について液柱差の平均値より表面張力 (dyne/cm) を求め、更に比パラコールの値を算出した。これらの結果を一括して示せば第8表の通りである。

第 8 表 比パラコール測定

	溜分	液柱差 cm	表面張力 dyne/cm	パラコ ール
不 飽 和 分 除 去 ガ ソ リ ン	(3)	0.590	21.30	2.94
	(4)	0.585	20.89	2.93
	(5)	0.576	20.87	2.89
	(6)	0.608	22.36	2.90
	(7)	0.610	22.10	2.90
	(8)	0.610	22.52	2.89
	(9)	0.599	23.03	2.87
	(10)	0.614	23.14	2.84
	(11)	0.640	24.70	2.83
	(12)	0.630	24.98	2.84
	(13)	0.642	24.41	2.87
	(15)	0.649	25.04	2.85
	(16)	0.656	25.45	2.83
	(8)	0.600	21.47	2.95
	(9)	0.596	21.93	2.97
	(10)	0.615	22.18	2.94
芳 香 族 分 除 去 ガ ソ リ ン	(11)	0.625	22.71	2.94
	(12)	0.612	22.67	2.97
	(15)	0.640	23.29	2.96
	(16)	0.640	23.43	2.95

脱芳香族分油 分溜ガソリン	(8)	0.609	22.34	2.99
	(9)	0.618	22.74	3.00
	(10)	0.617	22.02	2.97
	(11)	0.613	21.90	2.96
	(12)	0.625	22.40	2.97
	(13)	0.625	22.41	2.97
	(14)	0.635	22.79	2.98
	(15)	0.635	22.83	2.98
	(16)	0.635	22.87	2.98

(備考) 原ガソリン溜分は不飽和分除去ガソリン溜分と大差がないので省略する。

不飽和炭化水素の含有量が僅少な為、そのパラコールは求め難いが芳香族炭化水素は相当多量に含有せられておるので、芳香族炭化水素のパラコールは次の様な計算に依り求められる。今 a を不飽和炭化水素、b を芳香族炭化水素の vol%, P_1 を不飽和分除去ガソリン、 P_2 を芳香分除去ガソリン、y を芳香族炭化水素の比パラコールとすれば、

$$y = \{(100-a)P_1 - (100-a-b)P_2\} / b$$

第9表は上式に依つて各溜分の芳香族炭化水素の比パラコールを決定した結果である。

第 9 表 芳香族炭化水素の比パラコール算出

溜 分	不飽和分 vol%	芳 香 分 vol%	芳香族炭化水素 比パラコール	
			実 測 値	理 論 値
(8)	0.12	22.84	2.69	2.67
(9)	0	26.48	2.62	2.67
(10)	0.20	30.37	2.62	2.67
(11)	0.22	40.74	2.66	2.67
(12)	0.31	42.26	2.65	2.67
(15)	0.44	41.09	2.68	2.68
(16)	0.35	45.28	2.68	2.68

前表の不飽和分について説明を加えると次の通りである。不飽和分を二重結合 1 箇を有するオレフィン系炭化水素と見做して、その分子量はガソリン溜分の平均分子量に等しいと仮定する。そうすればオレフィン系炭化水素の比重 d_0 を求められ、次に $\text{vol}\% = \text{wt}\% \times d$ (原溜分の比重) $/ d_0$ によつて不飽和分の wt% を vol% に換算したものである。前表に於て芳香族炭化水素の比パラコールに就いて測定値と理論値とを比較すると良く一致している。茲に 90~115°C, 125~135°C 間の溜分に対する芳香族炭化水素の比パラコールの理論値は夫々トルオール、キシロールに関する Landolt の表より導いた値である。この様な一致は芳香族炭化水素除去に関する改良硫酸法の正確な事の

傍証とも言い得られる。

(V) 総 括

1. 原ガソリン中の不飽和分の定量的除去には 80% 硫酸を用いた。一方臭素価法によつてその含有量を求めたが僅少である。
2. 芳香族炭化水素の定量的除去には硫酸法を改良した方法を用いた。此方法に拠る芳香族分の最大含有溜分は 80~85°, 110~115°C であつて、蒸溜温度によ

る比重、屈折率の変化の最大溜分と一致している。即ち此溜分はベンゼン、トルオールに当る。

3 Nemetescu の方法に拠つてナフテン及びパラフィン炭化水素の定量を行つた。

4 不飽和分除去ガソリン、芳香族分除去ガソリン、脱芳香族分油分溜ガソリンの各溜分のパラコールを求め、之より芳香族炭化水素のパラコールを算出し、その理論値によく一致する事を認めた。

第 3 報 ガソリンの構造分析論とその適用に就て

(I) ガソリンの構造分析論

ガソリンの飽和炭化水素の構造分析——パラフィン系炭化水素にあつてはその側鎖の平均数の決定、ナフテン系炭化水素にあつてはその核を作る炭素原子の数の決定——をするには、Marder の各炭化水素系に対する比パラコールと分子量の関係曲線を用いた。一方パラフィン系炭化水素の正パラフィン系よりの偏差を表す恒数としてはネクラソーの恒数がある。此恒数をパラフィン系炭化水素の異性体について算出した結果を総合して次の事項を知り得た。

1. 正パラフィン系炭化水素は炭素原子数の多少に拘らず、一定値 33.27 を有し、パラフィン系炭化水素の分枝数の増加に従ひ一定値との負の偏差の増加を來す。
2. 総てのパラフィン系炭化水素のネクラソー恒数は全体を通じて、正パラフィン系炭化水素の値が最大でありそれ以上の数値を示す事かない。

茲には以上の関係を飽和炭化水素混合液の場合に適用して、パラフィン炭化水素の分枝数を求めようとするものである。今パラフィン炭化水素をその沸点によつて 5°C 分割区に配置して、各所属炭化水素の分枝数に従つてネクラソーの恒数の 33.27 よりの偏差 (ΔK_N として表す) の値を求めれば、例えば 90~95°C 溜分に於ては分枝数 1 及び 2 の 2 種のパラフィン系炭化水素よりなく、 ΔK_N の値は夫々 0.71~0.79, 0.95 である。又 120~125°C 溜分に於ては正及び分枝数 3 の 2 種のパラフィン系炭化水素よりなく、この場合の ΔK_N の値は夫々 0, 2.25 である。即ち ΔK_N に関してこの様な一聯の関係を求める事が出来る。今炭素原子数の同一なパラフィン系炭化水素の平均比屈折を算出してその分子量との関係曲線を描く時はその異性体の比屈折の相違は 0.0020 を越えない。即ち各炭素原子数のパラフィン系炭化水素の平均比屈折と分子量との関係を追跡すると、概ね從來の相当曲線に似た曲線を得る。こうして今該曲線上に与えられた分子量に相当するパラフィン系炭化水素の比屈折を求める時は、

その溜分中に實際含有せられているパラフィン系炭化水素の比屈折との差は 0.0020 以内である。故に与えられた分子量を有する溜分に於て分子量はその儘として、唯比屈折だけ上記最大限の ± 0.0020 の変化をする時、相応するネクラソーの恒数 K_N の変化を算出すると、その値は総じて約 0.15 と見る事が出来る。次にパラフィン系炭化水素の分子量に若干の誤差を伴う時、比屈折にも誤差を生ずる。この様な場合 K_N に幾何の影響があるかを算出してみると分子量に ± 2 の誤差がある時、惹起される K_N の誤差は約 ± 0.35 である。更に K_N に於ける沸点の誤差を考えると 5°C 分割溜分であるから誤差の最大値は $\pm 2.5^\circ\text{C}$ である。こうして K_N に於ける誤差は約 0.20 である。以上論じた比屈折、分子量、沸点による K_N の誤差の総計は分子量測定に ± 1 の誤差があるものとすれば、 $0.15 + 0.18 + 0.20 = 0.53$ と見て差支えなく、 ± 2 の誤差を認めれば $0.15 + 0.35 + 0.20 = 0.70$ と見てよい。

さて飽和炭化水素の構造分析をするには、先づ予め知られているパラフィン、ナフテン系炭化水素の wt% を炭化水素の比重 d_4^{20} と分子量との関係図より vol% に換算して置かねばならぬ。次にナフテン系炭化水素を I (シクロペンタン系)、II (シクロヘキサン系)、III (シクロヘプタン系但し沸点又は分子量の関係よりその存在しない事が明らかなものは除く) と仮定して次式によつて相応したパラフィン系炭化水素の比パラコール P_P を算出する。

$$P_P = (100P - V_N P_N) / V_P$$

P_N : ナフテン系炭化水素の比パラコール, P : 溜分の実測パラコール, V_N , P_P : ナフテン, パラフィン系炭化水素の vol% 故に一溜分についてナフテン, パラフィン系炭化水素の比パラコールの組合せは多くとも 3 個である。此の内パラフィン系炭化水素の比パラコールの算出値が、その範囲より遠さかる様な組合せは棄却する。一方溜分附近の沸点を有するナフテン系炭化水素の I, II, III のものを選びその分子量を求める。

ナフテン炭化水素はその系別に種類があるが、相当地い沸点範囲に互つて多くは分子量の相等しい便益があるので溜分の沸点よりナフテン炭化水素の分子量を決定することが出来る。ガソリンの精溜は十分に行い得る事が出来るので炭素一原子数を異にするナフテン系炭化水素は普通混在する事がないが、その中間附近の溜分にあつては炭素一原子を異にするナフテン系炭化水素の何れをも含む可能性がある。この場合にはナフテン炭化水素の分子量を各々の値に仮定して、 K_N を算出する。此の時此の値が 33.27 より設容される誤差の範囲を越えて、大きいものは、その仮定の誤謬なことを意味するものである。此の事はナフテン炭化水素の分子量が炭素一原子数を異にして何れであるか判別する事が出来ぬ時その解答を与えを手掛となる。次にナフテン炭化水素の分子量に相応したパラフィン炭化水素の分子量 P を次式によつて求める。

$$P = N + (W - N)100/P$$

W: 溜分の実測分子量

N: ナフテン炭化水素の分子量

P: 脱芳香族油溜分のパラフィン炭化水素の wt%

之から上記算出分子量に相応するパラフィン炭化水素の比屈折を求めて K_N を算出する。こうして各溜分の K_N の算出値従つて 33.27 よりの差 ΔK_N の値が得られ、これに ± 0.53 又は ± 0.70 の誤差があるものと見て前述の基準に拠つて、パラフィン炭化水素の平均分子数を得る。 K_N に若干の誤差があるので分枝数は唯一種に限られる事なく、例えば I 又は 2 の様に決定せられるのを寧ろ普通とする。此 K_N によるパラフィン炭化水素の分枝数の決定と矛盾する事のないパラフィン、ナフテン炭化水素の比パラコールの組合せを選ぶと、その組合せこそは飽和炭化水素の構造分析に解決を与えるものである。以上の論旨に基いて或溜分のパラフィン炭化水素の推定に於ては、その溜分の沸点範囲内にあつて、所要の構造を有するものを選択すべきである。こういう條件に適合するパラフィン炭化水素のない溜分は隣接溜分のパラフィン炭化水素の混在を意味する。

(II) 実験結果への適用

さて実験結果に基いて脱芳香分油溜分の構造分析を行うには、先づ各溜分の家測分子量、沸点より定めたナフテン系炭化水素の分子量、パラフィン系炭化水素の wt% よりパラフィン系炭化水素の分子量を算出する。次に此のパラフィン炭化水素の分子量に相応する K_N を算出して 33.27 との差即ち ΔK_N を求める。此れに $\pm 0.35 \sim 0.70$ の誤差を考慮に入れた値が各パラ

フィン系炭化水素について算出した分枝数と ΔK_N との関係数値の範囲に入るかどうかによつてパラフィン炭化水素の分枝数を定める。一方ナフテン炭化水素を I, II, III, と仮定して、パラフィン炭化水素の比パラコールを算出して飽和炭化水素の比パラコール分子量関係曲線に基いて、その分枝数を定める。両者の結果を相照合すると各溜分の構造決定をなすことが出来る。例えば 90~95°C 溜分はナフテン炭化水素は I, II の何れであつても ΔK_N より分枝数を求めれば I, パラコールの計算では I, II に従つて分枝数は夫々 2, 1 である。故にナフテン炭化水素は II, パラフィン炭化水素は分枝 1 本のものである。95~100°C 溜分はナフテン炭化水素は I, II の何れでも ΔK_N より分枝数を求めれば 0, パラコールの計算では、I, II に従つて分枝数は夫々 1, 0 である。故にナフテン炭化水素は II, パラフィン炭化水素はノルマルと決定せられる。同様にして 105~110°C はナフテン炭化水素は II, パラフィン炭化水素の分枝数 2, 115~120°C は II, 1: 120~125°C は II, 0 と決定する。但し 130~135°C は I 又は II, I 又は 2 となり、一義的に決定し得ない。又 100~105, 110~115, 125~130°C は K_N より分枝数を定め得ない。これは隣接溜分の成分の混在を意味するものである。この様にして脱芳香族分油の成分を推定すると、90~95°C はメチルシクロヘキサン, メチルヘキサン, 95~100°C はメチルシクロヘキサン, ノルマルヘプタン, 105~110°C はメチルシクロヘキサン, デメチルヘキサン, 115~120°C はデメチルシクロヘキサン, メチルヘプタン, 120~125°C はデメチルシクロヘキサン, ノルマルオクタン, 130~135°C はデメチルシクロヘキサン, デメチルヘプタンを挙げる事が出来る。成分分布図 (省略) の山に相当する点は可成り純粋であると考えられるので、105~110°C は 2.4 デメチルヘキサン及びデメチルシクロヘキサンの 55.54%, 44.46% の混合液と見做して、混合液の n_D^{20} をその成分の n_D^{20} より算出すると 1.4079, 実測 n_D^{20} は 1.4080, 同様に 120~125°C は算出 n_D^{20} は 1.4100, 実測 n_D^{20} は 1.4097 であつてよく一致している。

(III) 総括

比パラコールとネクラソーの恒数とを併用するガソリンの構造分析論を述べ、次に此構造分析論を錦水ガソリンに適用して、その各溜分の構造成分を推定した。最後に以上の推定に基いて 105~110°C, 120~125°C の二溜分の屈折率 n_D^{20} の理論値を算出すると実測値とよく一致する結果を得た。

文 献

- (1) M. Marder, *Öl u. Kohle, Erdöl u. Teer*, 11, 1, 41, 1935, 150, 182, 222
- (2) Nekrassow, *Z. Physik. Chem. A.*, 140, 1929, 344
- (3) Sugden, *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, 1438
- (4) Nenitzescu, *J. Inst. Pet. Tech.*, 25, 1939, 149
- (5) M. Marder, *Öl u. Kohle*, 11, 1935
- (6) Nekrassaow, *Z. Physik. Chem. A.*, 140, 1929, 344

An Analytical Method of Gasoline Structure and Its Application on the Gasoline from Kinsui, Formosa (I, II, III)

By Kiyoji Togashi

(The Natural Gas Research Institute of the
Former Government-General of Formosa)

SYNOPSIS:—An analytical method of gasoline structure which used specific parachor and Nekrassows constant was related and its application to the gasoline from Kinsui, Formosa was reported.

世界動力会議へ日本の加入認めらる

— 1954 年, 南米に会合 —

世界動力会議 1950 年度報告が, 201~202, Grand Building, Trafalgal Square, W.C.2 中央事務局より発行された。昨年 7 月のロンドン会議の議事録及び 1950 年初め行われた国連経済社会理事会民間機構委員会の勧告に関する問題が記載されている。

この問題は今年初めのニューデリーに於ける国際実行委員会に於ても注目された。

最近の英国国内委員会の年次会合に於て空席であつた名譽書記及び議長, 副議長, 名譽会計に A. Parker, V.de Ferrauti, H.Hobson, C.M.Croft の諸氏が選任された。

7 月バリの国際実行委員会は次回の世界動力会議部会を 1954 年 7~8 月リオデジャネイロに開催する様にとのブラデル政府の支持の下に行われたブラデル国内委員会の招待を満場一致で受理することに決定した。世界動力会議が南米で開催されるのはこれが初めてであり, 既にブラデル国内委員会より提出された問題が国際実行委員会に於て予備的に考察されたが, 論議は熱帯及び亜熱帯の特殊な動力及び燃料問題をめぐつて集中されるであらう。

この国際実行委員会に於てドイツ聯邦共和国及び日本の世界動力会議への加入が許可された。これ等両国に於ては既に国内委員会が組織されている。(Gas J. 267, 1951, 342) (編輯)