

石油よりトルオール回収と合成

(昭和 17 年 4 月 24 日受理)

會 員 飯 田 孝 作

目 次

| | |
|----------------------|------------------------|
| 第 1 章 序 言 | 5 本邦の状態 |
| 第 2 章 石油よりトルオール回収と合成 | 第 3 章 中部米油のトルオール含有量の決定 |
| 1 トルオールの性質 | 1 概 説 |
| 2 石油に含有するトルオールと其の回収 | 2 方 法 |
| 3 石油よりトルオールの合成 | 3 實驗結果 |
| 4 米國の状態 | 4 結果の検討 |

第 1 章 序 言

大東亞戰爭勃發するや忽ちにして南洋ボルネオ全島は我が軍によつて戡定せられ、資源作戦の主要なる對照をなす石油は陸海軍の手に依つて着々採掘の復舊を見つゝあるが、既に一部の原油は日の丸の旗翻騰とひるがへる我が油槽船によつて内地に運ばれて居る。周知の如くボルネオ石油は芳香族炭化水素を多量に含み第一次大戦當時世界各國に於てこれから火薬原料としてトルオールの回収が試みられた。

現在世界第一の石油産出國たるアメリカは石油からグリセリンを作り或は人造ゴムを製造する等、石炭が化學薬品の母體である如く、石油を化學製品の基本原料化せんとしつゝあつて、これよりトルオールを物理的に回収し或は化學的に化成せんとする研究も盛に行ひ、第二次大戦勃發以來これが工業化を企圖し何百萬噸のトルオールの需要に對しても平氣で應ずることが出来ると稱して居る。

優秀爆薬 T.N.T の原料たるトルオールは現在の非常時下、一滴でも多く生産の増加を企圖せねばならぬ我が國の情況に於てボルネオ石油を掌中に納めた我々はトルオール資源としてボルネオ石油に着目すべきは當然であり、一日も速にこれよりトルオールを回収する工業化實驗の行はれんことを待望して止まぬ。

依つて筆者は此處に石油からトルオールを回収し或は合成する技術に關し甚だ不完全ではあ

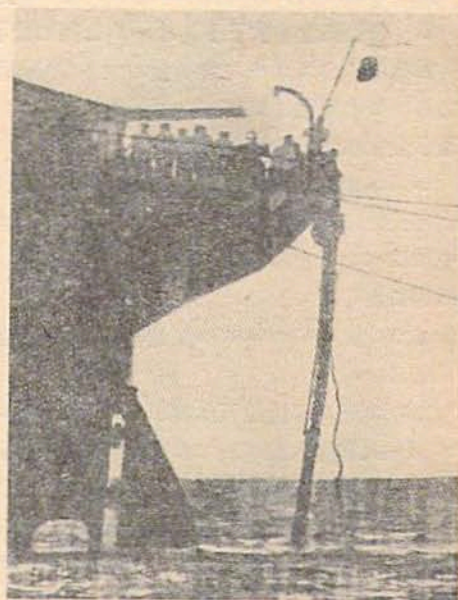


圖 1 ボルネオ油を積む我が油槽船
4500 m のルトン沖から海底油管にて
(昭和 17 年 3 月 30 日東朝より轉載)

るが既往の文獻を調査し簡單且つ通俗的に纏めて見た次第である。本技術が實際化するが如き場合には火薬技術者諸彦の支援を望んで止まぬ。

第2章は本論であり、第3章は手許にあつた「中部米油のトルオール含有量の決定」に関する論文の翻譯である。

第2章 石油よりトルオールの回収と合成

1. トルオールの性質

優秀爆薬 T.N.T の原料たるトルオール ($C_6H_5 \cdot CH_3$) の重要性に就いては今更此處に論ずる必要がない。トルオールは通常石炭乾溜工業の副産物としてコールタール若くは石炭瓦斯中から比較的廉價に得られる。併し乍ら戦争遂行と云ふ様な場合になると石炭乾溜工業から得られるトルオールだけでは到底所要數量を滿すことが出来ない。従つてトルオールの値段が多少高くなつても後述する様な各種のトルオール製造方式が工業化せらるゝ譯である。

トルオールは無色屈折率の強い、ベンゾール様の臭氣を發する芳香系炭化水素であつて、沸點 $110.6^{\circ}C$ 凝固點 $-92.4^{\circ}C$ 、分子量 92.06 及比重 0.8708 である。有機溶劑として多く用ひらるゝ外、染料、爆薬其他化學藥品原料に使はれ、揮發油に混ぜるとアンチノック性を増加する。

尙トルオールの興味ある用途として航空機用塗料ベンヂルセルローズや、國防色染料の製造に用ひらるゝ外、甘味劑サッカリン及び小麥粉漂白劑等の原料となる。

2. 石油に含有するトルオールと其の回収

世界的にトルオール含有量の最も多い原油はボルネオ産の石蠟を含まない比重の高いものである。この原油中にはベンゾール、トルオール並に其の同族體、ナフタリン誘導體及その他の環狀炭化水素が含まれて居る。

ボルネオ原油のトルオール溜分は前大戰中英國のみならず佛、和及獨國に於ても用ひられ、當時英國に輸入せられたボルネオ原油は比重 0.78 で $100^{\circ}C$ 迄にその 20% を溜出し、溜出液中にはベンゾール 6% トルオール 14%、キシロール 15% 及高級芳香族炭化水素 4% 含んで居つたさうである。

イラン及ルーマニアの原油も相當芳香族炭化水素を含むが、米油には 1% を超ゆるものは殆んどない。

トルオールを含む石油特にボルネオ油からトルオールを回収することは既に古くから試みられ第一次世界大戰に於ては前記の如く各國に於て工業化せられたのである。そしてこれが技術に関し詳細に文獻を調査する餘裕を持たない爲、はつきりしたことは云はれないが、石油からトルオールを回収するに分別蒸溜に依つて純トルオールを取得することは困難で、主として硝化法に依つてトルオールを T.N.T に變へて採るのである。

そこで O.Lisle が "Refiner", August, 1941 誌上に掲載した論文(化學工業時報, 第 596~599 號に翻譯掲載)を以下轉載することにする。

Shell Development Co. は新に純度の高いトルオールを製造すべき新方法を考案したと稱せられこの方法について Shell で發表した唯一の技術的記載に就て摘録して見るとこれは何等化學的な變化を伴ふものでないと言ふから原油中に存するトルオールを單に抽出するのみである。

著者の考へでは、これは恐らく嘗て同社の英國の同系會社が第一次大戰當時に採用した單なる分溜法に

過ぎない様である。但し二三の改良が施されて居ることも確實である。

最近迄アジア石油会社の化学主任であつた T. Kewley の述べてる處に従へばボルネオから輸入せられた原油は先づ普通のトッピング（粗蒸溜）を行つた後、ベンゾール溜分のみをベックマン精溜塔を持つた水蒸気加熱釜で分溜を行つた。各蒸溜用釜は粗ベンゼン 30t を容れ、これを 500 ft² の加熱面を有する三組の水蒸気加熱管群に依つて加熱した。各釜に附したベックマンの精溜塔は高さ 18 ft、径 5 ft、で各段 46 個のキャップを有する 23 段から成るものを用ひた。各塔には高さ 10 ft、径 3 ft. 3 in.、冷却面積 400 ft² の冷縮器及 900 ft² の冷却面積を有する平面冷縮器を附屬する。一回の装入量の蒸溜を終る迄に 21 時間を要する。蒸溜は初めは急速に次でトルオールの出初めと共に緩徐に行ふ。溜出物比重が 0.775 から 0.800 迄を別のタンクに取り、この溜分を軽トルオール溜分と呼ぶ、この量は粗ベンゼンの 10% を占める。

更に比重 0.820 に達しこの邊で比重は最高となるがこれ迄を分け取る。この溜分はトルオールの最終溜分と見做すに充分なトルオール含有量を示し粗ベンゼンの 12% に相當する。

これ以上の溜分は粗ベンゼンに對し 5% 位で、比重も 0.780 重トルオール溜分と呼ばれる。上記輕及重トルオール溜分は再蒸溜して夫々成品に仕上げる。この様にして出來たトルオール成品は沸點範圍 105 ~ 115°C で、トルオールの純度は 58% である。このトルオールは其の儘で硝化し、先づモノトロトルオールと未變化ベンゼンの混合物に變じ、ベンゼンの方は蒸溜に依つて除き、残りのモノトロトルオールを更に硝化して T.N.T にするのである。圖 2 は之等の間の關係を系統的に示すものである。

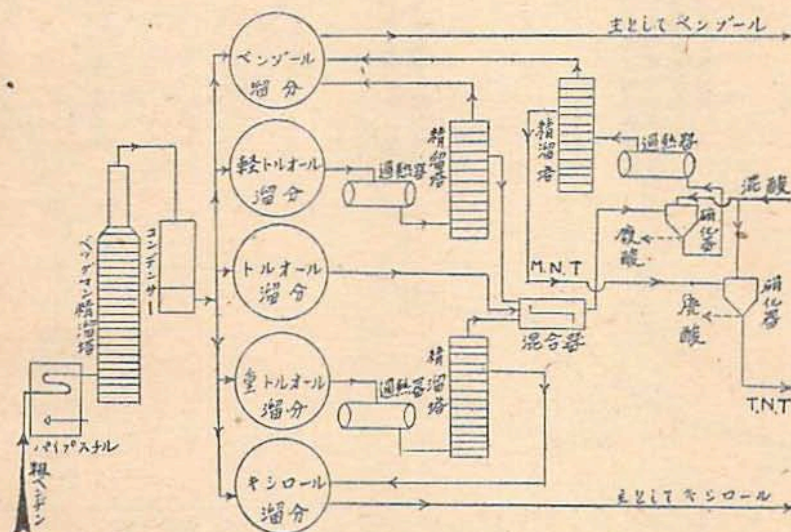


圖 2 ボルネオ油より T.N.T. を製造する系統圖

即ち石油からトルオールを回収する方法は原油を蒸溜してトルオール含有分の多いものだけを採り、更にそれを精溜してトルオール含有分を高め、トルオール純度を 60% 附近、成し得ればこれ以上とし、これを硝酸を以て硝化し反応性の強いトルオールだけを低硝化物とし、更に精溜してトルオールの低硝化物を分離し、第二次硝化に依つて T.N.T. を化成するのである。

かかる方法で製造した T.N.T. は品質が不良であると云ふ説と品質は不良に非ずと云ふ説とがあるが勿論操作法の優劣及精製の程度に依つて T.N.T. の品質は影響を受く可く、一般的に論じて不良の傾向を持つことは想像せられる。

尙石油からトルオールを回収する方法として -10°C 以下で液化無水亜硫酸 (SO_2) を使用する Edeleanu 法が採用せられて居る。即ち石油成分に対する液化 SO_2 の選擇的溶解性を利用したものである。作し乍らトルオールだけを分離することは出来ずトルオール、ベンゾール及キシロール等の混合物となつて分れるのでこれを又精溜して分別せねばならず中々厄介な技術である。選擇的溶剤としてアエリン其他色々あるが此處にはそれ等の説明を省略する。

Edeleanu 法に關して米國化學協會 News Edition, P. 636, June, 1941 に E. Berl の發表があり、火薬協會誌第9號並に化學工業時報第587號に其の翻譯が掲載せられて居る。ガリシヤ産の原油を粗蒸溜して芳香族炭化水素の比較的多く含まれてゐる部分を探り Edeleanu 法に依つて芳香族炭化水素の含有量を更に高め、165 バレルを精密に分溜した時の實驗成績を示して見ると圖3の如くなる。

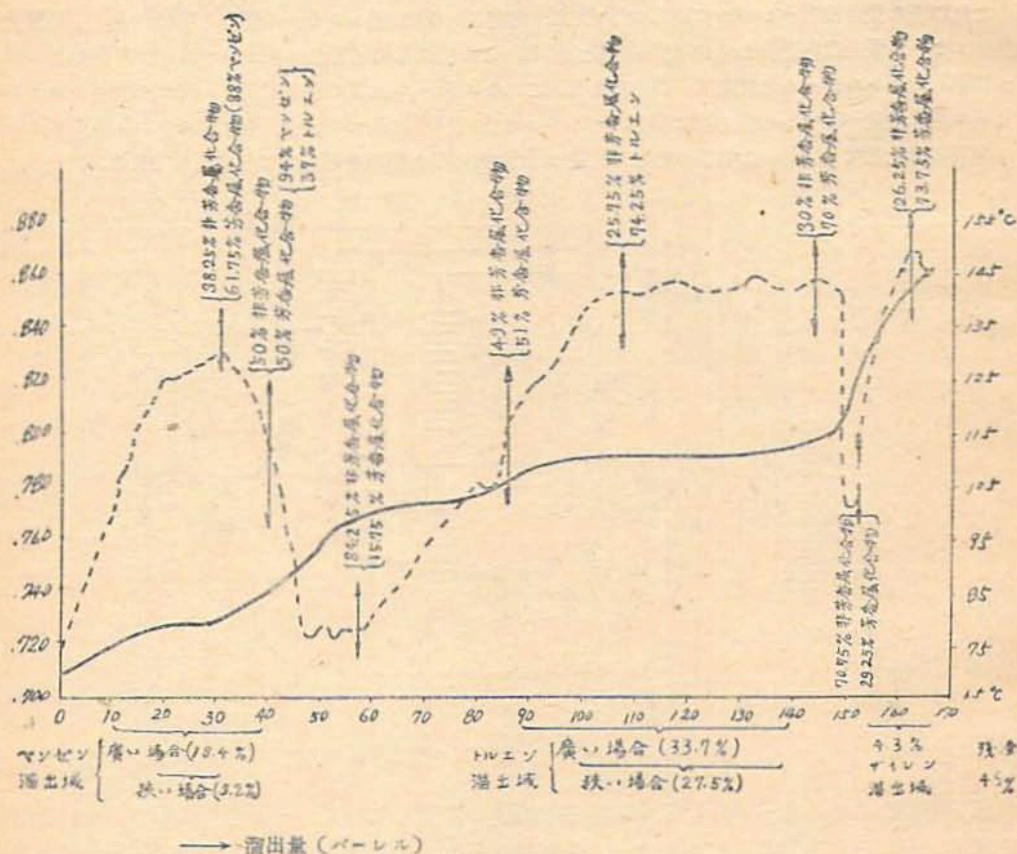


圖3 ガリシヤ油の精溜状態 (--- 線比重) (— 線沸点)

即ちこの精溜液は大體ベンゾール、トルオール及キシロールの3部より成り、トルオール部は平均60%のトルオールと、40%の飽和脂肪族炭化水素とヒドロ芳香族炭化水素を含み、これは普通の分溜法では分離が出来ない、故に連続式 Turbo 装置に依りモノトロ化される。此處に於てトルオールは溜出温度 $222\sim 238^{\circ}\text{C}$ のモノトロトルオールとなるも其の他は變化

を受けない かくて水洗しガソリンは 100 mm. の壓で 80°C で蒸溜せられる。生じたモノエトロトルオールは更に硝化されて粗 T.N.T となる。ガソリン中に不飽和炭化水素を非常に多く含む時には硝化中レチンを形成し硝化を妨害する。かかる場合トルオールを硝化しない程度に硫酸で洗滌せねばならぬ。

前記はガリシヤ油に就いての成績であるが原油の成分は産地に依り千差萬別なる故、個々の性能に適したトルオール回収法を発見すべきである。

其の他分溜硝化法に據つてトルオールを回収することに関する基礎的研究に就いては本章 5 及第 3 章を参照せられたい。

3. 石油よりトルオールの合成

石油からグリセリンを合成することは米國に於て平時から工業化せられて居つたが、石油よりトルオールを合成する工業も第二次大戦勃發以來勃興しつつある。これには色々の方法があるが次の如く大別することが出来る。

a. 加熱分解(重合)法

常温に於て瓦斯状又は液状の各種炭化水素は適宜の壓力を掛け 600~900°C に加熱すると觸媒無しに分解或は重合して鎖状炭化水素は環状炭化水素に變り、環状炭化水素にはトルオールが含有せられて居るから分溜して分ちとるのである。原料は石油そのもの又は石油分解瓦斯或は天然瓦斯等を用ひ得る。

この方法は古くより知られ第一次大戦當時は露、英、米等にて若干年工業化せられ Rittmann 法、Hall 法等の名が知られて居る。

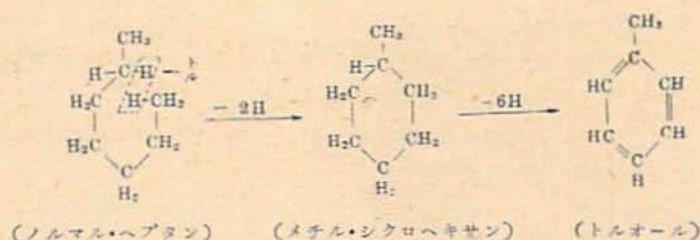
日本でカーバイドからアセチレン瓦斯を採りこれを加熱重合してベンゾールやトルオールを合成する工業試験所法が日本カーバイド工業の魚津工場に工業化せられて居るが、これから得たベンゾールやトルオールの値段は石炭乾溜工業に於て副産物として得られるものに比し高くなる。

加熱分解(重合)法の改良として米國 Universal Oil Products Co. は Grosse 及 Matton 氏等をして六つの特許 (U.S.P. 2217009~14) をとらして居るが、之等はアセチレン又は石油分解瓦斯等から瞬間的合成法に依つてベンゾール、トルオール及キシロール等を製造することに関するもので Ce, Cr 其の他金屬化合物を觸媒に用ひ、温度は 450~700°C にて 1/10 秒から 1/2 秒の間に合成反應を進行せしむるものである。

b. ノルマル・ヘプタン法

原油からノルマル・ヘプタン $\left(\begin{array}{cccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & | & | & | & | & | & | & | \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\ & | & | & | & | & | & | & | \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \right)$ を分溜し次に 2 分子脱水素反

應を興へて環状化しメチルシクロヘキサンとし更に 6 分子脱水素反應を起さしめてトルオールに轉換せしむるのであつて、本法は觸媒として活性化アルミナに附着せしめたクロム、モリブデン及バナヂウムの酸化物を用ひ温度は 550°C 原料炭化水素を反覆觸媒上を通ずることによつて 90% の得率を得られると云ふことである。米國の Universal Oil Products Co. がこの方面の開拓者であつて、本法に於ける主要なる變化を示せば次の通りである。



c. ハイドロ・フォーミング法

本法は直溜乃至は分解油に對して觸媒を用ひ脱水素及芳香族化を行はしめ、高オクタン價の高級ガソリンを製造する方式であつて、通常オクタン價 40~45 のものを 80 以上の高級品にすることが出来るのである。即ち本法は低級ガソリンを高級ガソリンに變換する一方式である。

ハイドロフォーミングされたガソリンは 40~50% の芳香族炭化水素を含み、15~20% はトルオール（残りはキシロール共他）であるからハイドロフォーミング油を分溜してトルオール濃度の高いものとし、これより硝化法に依つて T.N.T. とすることが出来るのである。

4. 米國の狀態

第二次世界大戦勃發以來トルオールを石炭乾溜工業の副産物として取得する以外の方法にて製造することは歐洲就中獨、蘇及英に於て相當規模の施設にて工業化せられて居るだらうと云ふことは、第一次大戦當時の模倣より推論し得る所であるが、現在具體的の文獻に接して居ない。

米國は 1909 年 8.5 萬噸のトルオールを石炭乾溜工業の副産物として生産して居り製鐵事業の發展に伴ひトルオールも自然に増加せられて居るのであるが、これには自ら限度があり莫大なる戦時の需要を満することが出来ない。依つて米國は石炭乾溜工業以外からトルオールを製造することを企圖し、その原料として國內に豊富に産出する石油を用ふることにしたのである。

政府はテキサス州 Baytown に建設費 1200 萬弗を以て工場を建設し Humble Oil Co. をして操業を開始せしめ、其の生産能力は年 8 萬噸である。Shell Development Co. はテキサス州 Houston 精油所に 2 つの工場を建設し其の 1 は 1940 年の 12 月から操業を開始し、兩者合して年生産量 15000 噸であるが、3 萬噸迄の擴張は容易であると稱して居る。其の他大石油會社は何れもトルオールの製造工場を建設しつつありて、米國化學協會主事 M. L. Crossley 等が 1941 年 4 月開催の米國化學協會第 101 回總會に於て講演せる處に依れば、米國に於ける石油よりのトルオールの生産能力は既に年産 35 萬噸に達したと云はれる。尙 1940 年 6 月 G. Egloff 博士が米國科學振興協會に於て發表せし所に依れば米國は石油よりトルオールを製造することに依り 500 萬噸程度のトルオールの取得が可能であると。この數字は勿論天文學的に巨大なるものであるが米國が世界全生産額の 63% 即ち 2 億噸近くの石油を産出して居ることから考察すれば、「やれば出来る」程度の確からしさはある。

米國石油會社が盛んに建設を急いで居るトルオール製造工場に於ける其の製造技術は一般に公表せられて居ないので詳細な點は不明であるが、前記米政府の建設せしテキサス州 Baytown 工場は Standard Oil Development Co. で研究した合成方法を採用することになつて居り、Shell Oil の Houston 工場は、1 は分溜硝化法であり他は合成方式であるらしく思はれる。

之を要するに米國に於ては石油よりするトルオールの製造は各種各様の方式が用ひられて居るが、ハイドロフォーミング法は高オクタン價ガソリンの製造と同一であるからして彼我融通が出来、便利な方式だと考へられる。一般に合成法は分溜法に比し工場建設費は高いが操業費の切下げと得率を高めることに依つてこの高價な設備費を充分償ひ得ると云はれて居る。トルオールの價格はハイドロフォーミング法などは石炭乾溜工業の副産物として採れるトルオール値段と大差が無いが、加熱分解（重合）法に依るものは高くなる。

5. 本邦の狀態

本邦臺灣産石油はボルネオ石油に優るとも劣らざる程度に芳香族炭化水素を含有して居る。而して日本石油の水田政吉博士は臺灣産石油に對して各種の觀點より各様の研究を實施し、昭和年代の長期に渉り雄大な文獻を提供して居る。それは工業化學雜誌に發表せられ何時でも読み得るのと、前記の如く餘りに廣範圍に渉る論文なるが故に之を要約するのに骨が折れるので、一切を省略するが兎に角石油に含有するトルオールの回収を企圖する者は是非とも本文獻を一讀せねばならぬ。又臺灣總督府中央研究所の庄野信司博士は臺灣産石油より選擇溶剤の使用に依つて芳香族炭化水素を分離する研究を實施せられ、これに關する報文は昭和 12 年頃の工業化學雜誌に發表せられありて、これ亦一讀せねばならぬ文獻である。

芳香族炭化水素の含有量甚だ大なる臺灣産石油に對して前述の如く水田、庄野兩博士により精細なる研究あるにも拘はらず、火薬技術者として臺灣産石油を母體にこれから T.N.T を製造する工業化實驗を平時行はなかつたことは大いに遺憾とする所ではあるが、何しろ臺灣産石油の産出量は尠く、且つガソリンにモーターベンゾールを混ぜてオクタン價の高上を企圖して居ることを承知し、而も火薬工場に引火性大なるガソリンを處理することの危険を知る我々は石油から芳香族炭化水素を抜き取ることに對して大なる關心を持つて居らなかつたのは事實である。

序年附録的意味に於て石炭乾溜工業の副産物として採る以外のトルオール製造工業に關し本邦の情況に就き前述以外のこと若干を、以下紹介することにする。

既に述べた様に日本カーバイド工業の魚津工場ではカーバイドからアセチレンを作り、これを加熱重合してトルオール其の他を製造して居る。これは工業試験所藤崎技師の研究に成るもので、反應器竝に填充物はアルミニウム製で、反應温度は約 600°C、壓力は殆んど常壓に近い。油化率は 70~80% で油分の組成は大體次の如くなつて居る。

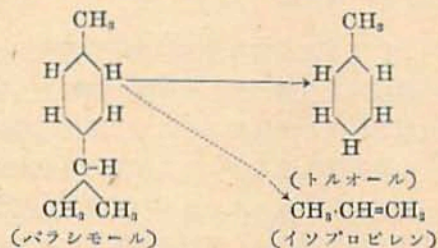
| | | |
|-------------|---|-----|
| ベンゾール | 約 | 30% |
| トルオール | 約 | 10% |
| フェノール類 | 約 | 20% |
| ナフタリン | 約 | 5% |
| ピツチ | 約 | 20% |
| 其他（アンスタメン等） | | 若干 |

化成と同時に瓦斯が発生し未反應アセチレンを含めて其の瓦斯の成分はアセチレン約 20%、エチレン約 12%、メタン約 33%、水素約 35% であるが、この瓦斯の概ね 4/5 を循環的に反應器に送入して居る。

前記コールタール狀油分を分溜し各組成に分つのであるがカーバイド 1 噸から約 300kg のアセチレンを得、これから約 70kg のベンゾール、約 27kg のトルオール竝に其の他の成品が

出来るのである。

サルファイトパルプを製造する時生ずる廢液はパラシモールを含有する。松の如き樹脂分の多いものはパラシモールの生成が多いのであるが、その量は一般に出来上りパルプに對して0.4~1%である。粗パラシモールは水蒸氣蒸溜により精製せられるがこの際得率は約75%である。パラシモールを酸性白土を觸媒として軟鋼製反應管中にて460~470°Cに加熱處理し、次式の如く粗製トルオールを得ると共にこの際イソプロピレン瓦斯が副生する。



粗製トルオールは硫酸、苛性曹達溶液及清水等にて處理したる後蒸溜、乾燥して精製品とする。

この研究は専賣局中央研究所で實施したもので王子製紙の富士工場にてパラシモールをパルプの廢液より回收し、同王子工場にてトルオールに變換して居る。トルオールの得率は精製パラシモールの約半量で石炭乾溜工業の副生トルオールに比し價格は2倍餘となる。

京都帝大の小田教授と由良章三氏はトルオールの合成に就き種々調査研究をやつて居るが、氏等の研究の主體はベンゾールにデクロールエタンを作用せしめてトルオールを合成せんとするものである。

東京帝大の牧教授の研究はベンゾールにフォルマリンと鹽酸を作用せしめてトルオールを合成せんとするもので以上兩者共トルオールの生産費は高くつくであらう。

某瓦斯會社はانسラセンを母體とし、これに水素を通じつつ分解しトルオールを製造せんとする研究を實施して居るが細部に關しては承知して居ない。

扱て今後早速研究せねばならぬボルネオ石油からのトルオールの回収には如何なる技術を用ふ可きかであるが、筆者の考へは假令模倣技術であつても操作簡單で資材が尠く済む方式がよいと思ふ。それには既に記述した方式其他を參考とすればよいが石油を精溜してトルオールの含有量を60~70%に高め硝化法に依りT.N.Tに變換するのが一番見込が多い様である。石油を反覆精溜して純トルオールに導くことは採算的に見て甚だ困難である様に考へられる。

石油からトルオールの合成としてはハイドロフォーミング法による高オクタン價ガソリンの製造を發展せしめ火薬原料と燃料とを相互に關聯を持たしめるのが適當ではないかと思つて居る。

第3章 中部米油のトルオール含有量の決定*

1. 概説

種々なる石油分溜液中に含有する芳香族炭化水素類を決定すべき各種の方法が提案せられ、

* J. H. Bruun, R. T. Leslie, and S. T. Schickantz: Research Paper No. 280, Bureau of Standards Journal of Research, Vol. 6, March, 1931.

その中の數種は與へられたる原油中のこの種炭化水素の個々の含有量を決定する爲に用ひられて居る。Schorlemmer¹⁾は Pennsylvania 原油中にトルオールの存在を證明せし最初の者である。Mabery²⁾は米國石油に對する彼の開拓的事業として Ohio 油はトルオール約 0.03% 含有して居ることを示した。Mabery と Hudson³⁾は California 油に就き 109~110°C 間の分溜液中にトルオール 54% を見出した。この原油中に於けるトルオールの大部分は純トルオールの標準沸點 (110°C) 附近に於て溜出せられた部分より發見せられた。併し乍ら Young⁴⁾は Pennsylvania 油を以て研究しトルオール自身の沸點より遙か以下の温度に於てトルオールの大部分が溜出したことを指摘して居る。

石油分溜液中トルオールの量は通常硝酸と硫酸との混液を以て處理し決定せられて居り、この處理後に於ける石油容積の減少がトルオールの量として考へられる。この方法は又石油分溜液中に存在する芳香族炭化水素群の測定にも用ひられ、これに関し Egloff 及 Morrell⁵⁾ 或は Fargher, Morrell 及 Levine⁶⁾ の文獻がある。

Oklahoma 石油に關する研究に於て hexane⁷⁾ の 4 種異性體が n-octane⁸⁾ と同じく分離せられて居る。この論文は Oklahoma 石油に關する研究の繼續で、硝化法による該石油中に含有するトルオールの檢出、除去及定量に關して記述してある。

2. 方 法

Oklahoma 石油の低温分溜液が 1°C 分割に於て蒸溜せられた。硝化法に依り 90~112°C 間の總ての分溜液中にはトルオールを含有することが知られた。他の硝化せられ得る芳香族例へばベンゾール、キシロール等は之等特別の分溜液中に存在せざることが硝化物の熔融點と純 2-4 二硝基トルオールの熔融點とを比較して證明せられた。他の分溜液中に於けるベンゾール及キシロールの存在に就きては次回の報文に於て討議する。

不飽和化合物の存在せざること硝化試験前分溜液の沃度價を測定して判明せしめた。

トルオールはそこで次の配合の硝化混酸を以て處理することにより分溜液から除去せられた。

比重 1.84(66° B_e) の強硫酸 10 容
遊離 SO₃ 23% の發煙硫酸 2 容
比重 1.40~1.50 の濃硝酸 15 容

この濃混酸を低温度で使用することに依り事實上トルオールの全部を一硝基或は三硝基物を殆ど生成すること無く、2-4 二硝基トルオールに變換出來ることが知られた。(譯註：混酸と石油との割合に就ては記述が無い。)

硝化前石油を概ね 5°C に冷却し急速に攪拌し乍ら硝化混酸を滴下する。この際この混合物の温度は 10°C 以下に保つ。混酸全部の仕込が終つても急速なる攪拌は 50~60 分間繼續せしめ

- 1) Lieb. Ann., 127, 311; 1863.
- 2) Proc. Am. Acad., 31, 34; 1894.
- 3) Proc. Am. Acad., 36, 259; 1901.
- 4) J. Chem. Soc., 73, 918; 1898.
- 5) Ind. Eng. Chem., 18, 354; 1926.
- 6) Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 2, 18; 1930.
- 7) B. S. Jour. Research, 5, 933-42; 1930.
- 8) B. S. Jour. Research, 6, 377; 1931.

る。石油層と二硝基トルオールを含有する酸層を分液漏斗にて分ち、後者を砕いた氷を入れたビーカーに注ぎ半時間攪拌する。次に二硝基トルオールを濾過し、水洗し次に乾燥する。一硝基トルオールと混つて少量の二硝基トルオールは石油層に溶けて残る。この量は更に蒸溜によつて回収する。かくして得たる一硝基トルオールの痕跡は更に硝化して二硝基トルオールに變換する。そこで二硝基トルオールの總量からトルオールの量を計算する。

次に硝化物の熔融點を測定する。吸藏せられある極く少量の一硝基トルオール並に不硝化炭化水素の存在の爲熔融點は或る場合に於ては純二硝基トルオールの熔融點たる 70°C より若干低く出ることがあるが、アルコールに依り再結晶すれば如何なる場合に於ても 70°C に到達せしむることが出来る。

トルオールを含有せざる石油に對し前記硝化試験を実施してアリファチック或はナフテン系炭化水素は何等の影響を受けざることを知つた。

今一つ他の試験が芳香族及オレフィン系炭化水素を含有せざる石油エーテルに對して行はれた。即ち石油エーテル 200 cc. に 2 g のトルオールを加へこれを硝化試験に附したるに石油エーテルは其の儘残り、トルオールは二硝基トルオールとして定量的に回収せられた。

3. 實驗結果

a. 蒸溜

供試したる石油は石油精製工場に於て半工業的装置を用ひ原油 600 ガロンより得た低温分溜物であつた。これを 300~400 立採り 20 段の bubbling cap を有する小型精溜器を以て分別蒸溜を行つた。この精溜器から沸點 $70\sim 130^{\circ}\text{C}$ の分溜液を採り更に Pyrex 硝子製の小型精溜器を用ひ分別蒸溜を行つた。この蒸溜は毎分約 1 cc. の割合で、還流比 (reflux ratio) は概ね 10:1 で行はれた。精溜温度各 1°C 増加毎に分溜液を採り $70\sim 130^{\circ}\text{C}$ の温度間 60 の分溜液

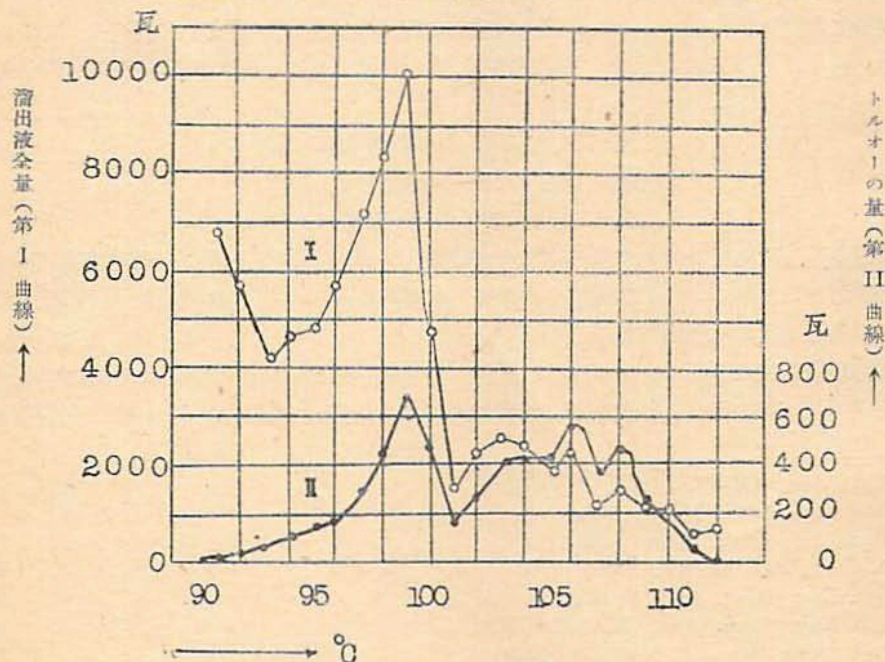


圖 4 精溜に於ける溜出液全量並トルオールの配布

を得た。かくしてトルオールは 90~112°C 間に蒸溜せられた 22 の分溜液から発見せられた。

b. 硝化

90~112°C の範囲の分溜液は前記方法を用ひて硝化した。その結果は圖 4~5 に示す通りである。

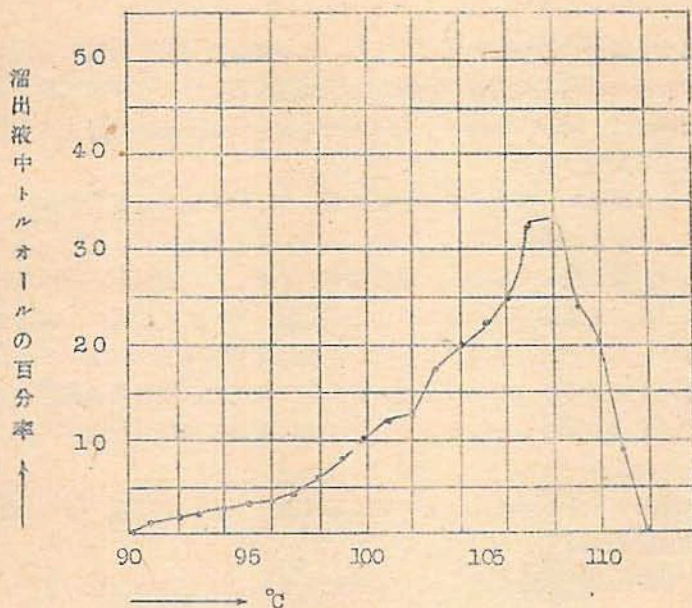


圖 5 精溜に於ける溜出液中のトルオールの百分率

4. 結果の検討

圖 4 の曲線 I は蒸溜温度に對する溜出液の配布を示して居る、最大點は 98~99°C 間に於ける溜出であつて、この所ではトルオールの量も 683 g で他の分溜部分に比し最大である。

分溜液中トルオールの重量百分率率は圖 5 に示してある。そしてトルオールの最大濃度 (32.2%) は 107~108°C 間の溜出に於て見られる。

本研究に於ては石油中に存するトルオールは其の沸點以下に於て殆ど溜出して仕舞ふと云ふ、Young の實驗結果と一致して居る。この事は多分トルオールと他の石油成分とが定沸點物質を作ると云ふことから説明せられるであらう。

硝化の結果得たる二硝基トルオール全量 11589 g は 5858 g のトルオールに相當する。比重 0.9 の原油 600 ガロンに基礎を置く時トルオール含有量は 1/3% であることが判つた。

(昭和 17 年 4 月、陸軍省認可第 341 號)