

松根油に対する無声放電効果

(第1報)

山本 作次郎

緒 言

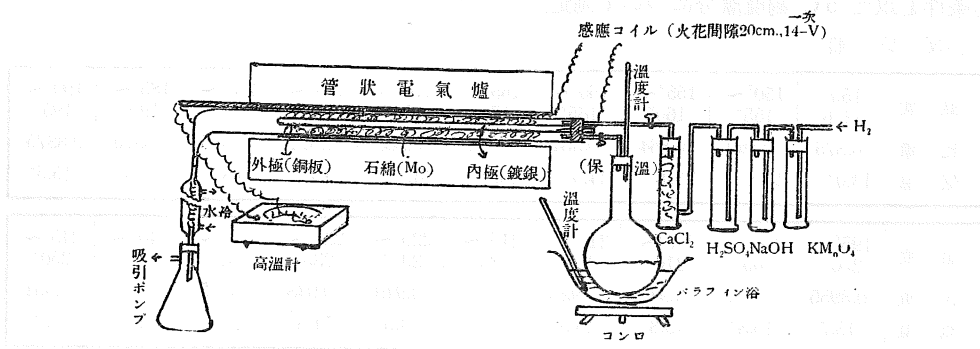
松根油の化学的研究は実に多種多様であり、殊に酸性白土の接触作用により松根油の加熱分解を行つて石油類似の燃料を得る事は小林久平博士によつて詳しく研究されている。

然し松根油に対する無声放電の及ぼす物理的及び化学的效果の研究は内外諸国に於ても未だ行われていない様であり文献も見当たらない。

此の研究は昭和21年以降行つて来た処の結果の一部を整理したものであつて、松根油の $120^{\circ}\sim 220^{\circ}\text{C}$ の 5° 劃温溜分につき加熱、触媒、水素添加に対して無声放電が如何なる効果を呈するやを明かにせんとしたものである。第一報では先ず概況を知るために上記反応条件を同時に適用した後の物理的性質と反応前のそれとを比較してみた。次々反応条件を解析的に——加熱のみ、加熱・水素、加熱・触媒、加熱・放電、加熱・水素・触媒、加熱・触媒・放電、加熱・水素・放電、加熱・触媒・放電——適応し物理的及び化学的变化を研究せんとするものである。その中の加熱のみの効果も記載するが、以下は後報にゆずる。

尙松根油の成分組成は原木の産地種類及び乾溜処理により相当複雑であるが、茲に使用したのは島根県産の所謂黒松の根油である。

実験装置及び処理一般



(第1図) 無聲放電装置

- 加熱炉 管状電気炉 (炉長 40 cm, 口径 3.5 cm) 均一温度範囲約 15 cm
 石英管内径 2.5 cm, 長さ 50 cm,
 放電極 銅板外極 (石英管外套), 内側鍍銀せる硝子管内極 (内径 0.6 cm, 長さ 40 cm, 360°C 水銀温度計挿入可能) 両極はヒューズ線にて感應コイルに接続。
 感應コイル 無声放電は一次電流 14 V. 火花放電間隙は 20 cm で実験を行つているが正確な二次電圧は不明。
 測 温 クローム・アルメル対。高温計。

- 触媒 精製石綿にモリブデン酸アンモニウム液を吸収させたものを焼いて酸化モリブデンとし、次に水素を徐々に通じ 300°C 前後で還元する。実験の都度空気を通じ加熱酸化した後再び水素を通じて還元して実験を続行する。
- 水素 亜鉛と硫酸。キップス氏発生器。充分洗滌乾燥（図には一部を示す）発生速度は毎秒 2 気泡程度。
- 松根油 パラフィン溶の温度と松根油蒸溜の温度の差を可及的小ならしめ、過熱による松根油の重合を防ぐ。容器フラスコの頸部及び誘導管部は石綿布で蔽い保温し、蒸気の凝集を少くする。
- 熱捕集 パラフィン蒸気は電気コンロの熱により引火する恐れあれば注意を要す。生成気体は白色比重大なるものを伴う。之は液化し難く往々逸散する。液体の滴下速度は 1 滴につき 2~3 秒。
- 吸引 水素、松根油蒸気の流入速度とにらみ合せ無理に引かぬ様調節する事肝要。
- 蒸気圧 石英管内の圧は外圧より 30 mm(Hg) 位高いがよい。

実験結果

(I) 試料の 5°C 劃温溜分について

(1) 5°C 劃温溜分による収量 (容) 分布 (原液 500 cc) (第 2 図)

温度	150° 以下	150°~ 155°	155°~ 160°	160°~ 165°	165°~ 170°	170°~ 175°	175°~ 180°	180°~ 185°	185° 以上
収量 (cc)	14.5	28.0	334.0	71.0	18.0	2.0	1.0	1.0	20.0
収率 (%)	2.9	5.6	66.8	14.2	3.6	0.4	0.2	0.2	4.0

(185° 以上の溜分は稍粘稠褐色液として残る。殆んど大部は 157°C で溜出する。)

(2) 反応前後の比重 (第 3 図)

原液比重 $D_{4}^{20}=0.876$ 。反応条件 350°±5°, Mo 触媒, 水素, 放電。(反覆 2 回)。此の反応条件を以て 5°C 劃温溜分について測定。

○ 反応前

温度	150° 以下	150°~ 155°	155°~ 160°	160°~ 165°	165°~ 170°	170°~ 175°	175°~ 180°	180°~ 185°	185°~ 190°	190°~ 195°
比重	0.875	0.869	0.864	0.864	0.866	0.868	0.871	0.875	0.8815	0.8875
気温	13.0°	13.8°	13.4°	14.0°	13.9°	14.0°	15.4°	15.8°	15.4°	15.5°

温度	195°~ 200°	200°~ 205°	205°~ 210°	210°~ 215°	215°~ 225°	225°~ 230°	230°~ 235°	235°~ 240°	240°~ 245°	245°~ 250°
比重	0.8955	0.904	0.912	0.923	—	0.949	0.948	0.9535	0.951	0.951
気温	15.7°	15.8°	15.8°	15.5°	—	13.5°	14.5°	15.0°	14.5°	14.3°

○ 反応後

温度	150° 以下	150°~ 155°	155°~ 160°	160°~ 165°	165°~ 170°	170°~ 175°	175°~ 180°	180°~ 185°	185°~ 190°	190°~ 200°	200° 以上
比重	0.929	0.872	0.863	0.914	0.866	0.863	0.872	0.871	0.878	0.892	0.926
気温	20.0°	18.0°	18.0°	18.0°	18.5°	18.0°	18.5°	17.5°	17.3°	17.3°	17.3°

(3) 反応前後の屈折率 (第 4 図)

原試料 $n_D^{20}=1.4854$ ツァイス製アッベ氏屈折計。

概ね放電後のものは屈折率大。比較的低温のものが強く変化を受け、B. P. 190°C 以上の

ものは殆んど不変。屈折率はむしろ小となつている。

温度	150° 以下	150°~ 155°	155°~ 160°	160°~ 165°	165°~ 170°	170°~ 175°	175°~ 180°	180°~ 185°	185°~ 190°	190°~ 200°	200° 以上
前後	1.4679	1.4644	1.4690	1.4707	1.4740	1.4768	1.4777	1.4804	1.4825	1.4900	1.4991
	1.4771	1.4760	1.4690	1.4770	1.4795	1.4763	1.4783	1.4854	1.4840	1.4890	1.4990

(4) 反応前後の沃度価⁽³⁾ (第5図)

期待したより全般に小さい値を得た。

温度	150° 以下	150°~ 155°	155°~ 160°	160°~ 165°	165°~ 170°	170°~ 175°	175°~ 180°	180°~ 185°	185°~ 190°	190°~ 200°	200° 以上
前後	73.49	76.46	75.50	75.50	76.31	80.53	77.43	77.73	78.74	79.56	82.32
	74.55	80.39	76.34	76.28	77.95	81.39	78.02	81.05	80.48	83.62	80.61

反応後は何れも沃度価は大となつている。

(II) 分溜しない原液試料に対する反応条件の効果

(1) 加熱のみによる変化

(a) 炉温 300°~350°C

反 覆 加熱回数	1	2	3	4	5
初量(cc)	300	287	263	251	238
収量(cc)	279	264	253	238	233
収量(%)	93.0	90.1	96.20	94.80	97.90
比 重	0.8593	0.8550	0.8507	0.8474	0.8400 (極小)
气温(°C)	15°	15°	15°	15°	15°

(b) 炉温 350°~400°C

反 覆 加熱回数	1	2	3
初 量 (cc)	300	263	222
収 量 (cc)	284	245	204
収 量 (%)	94.70	93.20	91.90
比 重	0.8406	0.8393 (極小)	0.8404
氣 温 (°C)	15°	15°	15°

(c) 炉温 400°~450°C

1	2
300	(必要なし)
261	
87.00	
0.8441	
15°	

加熱の目的が一応比重を小ならしめる事にある以上、300°~350°では五回反覆する事により極小 0.8400 となる。350°~400°では三回により 0.8400 となる。400°~450°は高温に過ぎ却つて一回で比重大となり分解より重合効果が大きいものと考えられる。同時に此の温度では白色蒸気となる量多く凝集不能になる。即ち 350°~400°でゆつくり分解させるのがよい事となる。

(2) 加熱のみにより変化を受けた松根油の 5°C 割温溜分の収量分布。初量は各 200 c.c.

分溜温度	150° 以下	150° } 155°	155° } 160°	160° } 165°	165° } 170°	170° } 175°	175° } 180°	180° } 185°	185° } 190°	190° } 195°	195° } 200°	200° } 205°	205°	残	計
原液(cc)	1.0	4.2	136.0	34.0	3.0	1.5	1.0	9.5	2.0	1.5	1.0	2.6	—	196.5	
300°~350°	(容器破損のため測定せず)														
350°~400°	32.0	1.5	7.0	69.0	62.0	28.0	1.10	6.0	3.0	4.3	—	—	—	192.0	
400°~450°	32.0	9.0	21.5	23.0	27.0	21.5	13.0	12.0	5.5	6.0	2.0	1.5	10.0	7.0	196.0

原液の収量分布については、 $155^{\circ}\sim 160^{\circ}$ (136c.c.) で収量最大なのはピネンのため。 $350^{\circ}\sim 400^{\circ}$ に於ては $150^{\circ}\sim 165^{\circ}$ 間の収量が極度に減少し、 $165^{\circ}\sim 180^{\circ}$ に集中。 $400^{\circ}\sim 450^{\circ}$ に於ては、 150° 以下の収量が著大し、分解のため軽油化が促進されると共に、収量は概して平滑化されている。尙前記の如く $400^{\circ}\sim 450^{\circ}$ では白煙化し凝集不能の量が多い様に見えたが、実験の結果は左様でもなくそれは集量計を見ればわかる。

(3) 加熱のみにより変化を受けた松根油の沃度価

総 括

(1) 島根県産の黒松根油の一種につき 5°C 劃温溜分分布を検し、原液を $350^{\circ}\pm 5^{\circ}\text{C}$, M, 触媒, 水素添加, 無声放電

反覆加熱回数	1	2	3	4	5
$300^{\circ}\sim 350^{\circ}$	—	—	—	—	82.13
$350^{\circ}\sim 400^{\circ}$	—	—	82.80	—	—
$400^{\circ}\sim 450^{\circ}$	79.60	—	—	—	—

の反応条件 2 回反覆処理によつて得たものを 5°C 劃温分溜したものに就き、劃温収量分布の変化、比重の変化屈折率の変化及び沃度価の変化等を比較研究した。

反応後の 5°C 劃温溜分に於て 150° 以下及び $160^{\circ}\sim 165^{\circ}\text{C}$ の両者の比重著大現象は (第 1 図), 反応後の 5°C 劃温溜分に於て 150° 以下及び $160^{\circ}\sim 170^{\circ}\text{C}$ の両者の屈折率著大現象 (第 2 図) と対応し重要な意味をもつものと思われる。

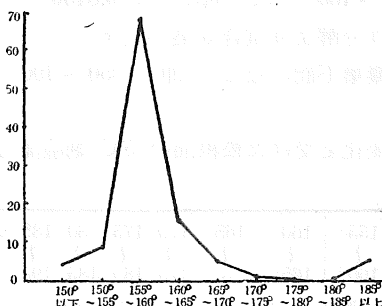
(2) 原油そのままのものに対する加熱のみによる変化は $300^{\circ}\sim 350^{\circ}$ で 5 回反覆処理により最小比重 (0.8400) となるに対して、 $350^{\circ}\sim 400^{\circ}\text{C}$ では 3 回反覆処理で最小比重に到達する。 $400^{\circ}\sim 450^{\circ}\text{C}$ では却つて重合を起すものとみられ比重の著大 (0.8441) を示す。

以上は反応条件の概要的效果の検査に止り今後の解析的反應効果による生成物の単離及びその性質の研究を行わんがための予備試験の一部に過ぎないものである。

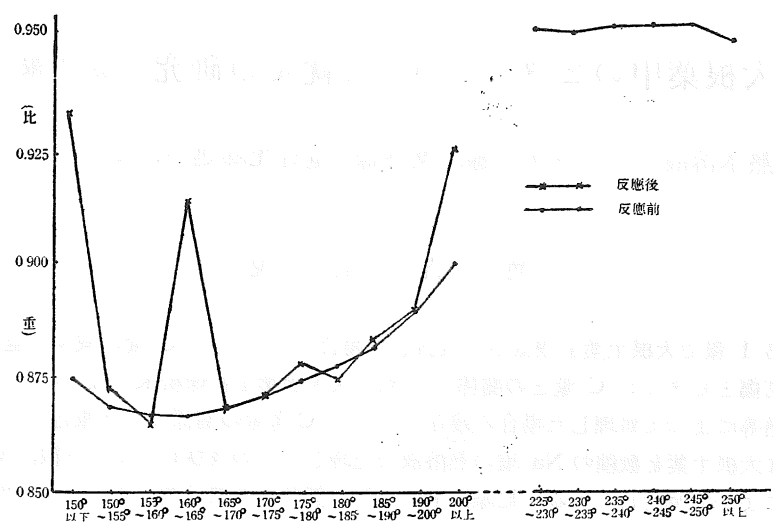
尙此の研究は文部省科学研究奨励金によるものであり、本学山口博士より屈折率測定に御援助を頂き又旧島根師範学校教官理学士宮脇朝吉君の協力による処も少からず併せて茲に深く謝意を表する次第である。

文 献

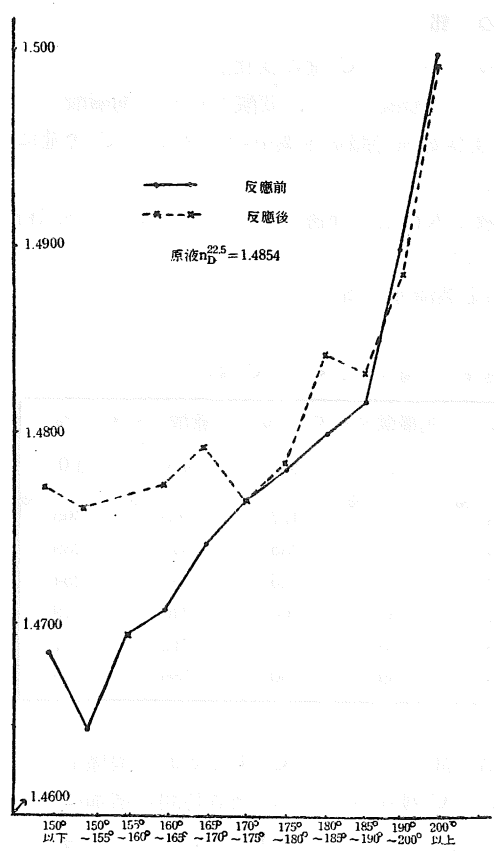
- (1) 小林久平著 『酸性白土』
- (2) 平尾子之吉著 『日本精油化学』 参照 (439 頁)
- (3) 沃度価の測定については田中芳雄・安藤一雄共著 『最近化学工業試験法 (上)』 (467 頁) 水素添加については, Hilton. A. Smith, J. A. C. S., 71, No. 11, 3765, 1949.



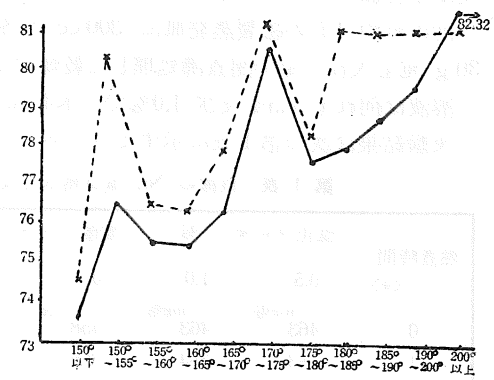
(第 2 圖) (I) (1) 試料の 5°C 劃温分溜による収量(容)分布



(第3圖) (I) (2) 反應前後の比重



(第4圖) (I) (3) 反應前後の屈折率 (n_D)



(第5圖) (I) (4) 反應前後の密度