

内 容	目次	1頁
	本文	19頁

秘

研究實驗成績報告

秘 第 4 號

石油中の芳香族炭化水素に就て

爆薬資源としての研究

昭和六年二月一日

法
務
省
海
軍
燃
料
廠
印

海 軍 燃 料 廠

研究實驗成績報告(秘)第四號目次

1. 目 的	57
2. 成 果	57
3. 緒 言	57
4. 本邦各地油田別芳香族炭化水素年産額	58
5. 各種原油の「ベンゾール」、「トルオール」及「キシロール」の含有量	62
(1) 試 料	62
(2) 分 析 方 法	62
(3) 分 析 結 果	64
(4) 考 察	65
6. 原油より「トルオール」の分離	66
(1) 總 説	66
(2) 「トルオール」溜分の硝化	67
(3) 原油中の「トルオール」の利用率に就て	68
7. 原油中の「トルオール」の硝化及分離法に関する吟味	69
(1) 「トルオール」の溜分より「ベンゾール」及「キシロール」を除去し得べき事に就て	69
(2) 脂肪族炭化水素の硝化反應にならざる事に就て	73
8. 結 論	74

石油中の芳香族炭化水素に就て

爆薬資源としての研究 (海軍火薬廠委託)

海軍燃料廠研究部附

嘱託 山本利夫
久保作平

1. 目 的

本邦産原油中に含有せらるゝ芳香族炭化水素を爆薬原料として利用する目的の下に原油中の芳香族炭化水素の量及其の種類を調査し更に原油より爆薬原料を分離する方法に就きて研究せむとす

2. 成 果

本邦産原油を調査研究せる結果臺灣出礦坑原油は其の芳香族炭化水素含有率に於て他の原油を遙かに凌駕し且年産 126,500石 (昭和二年度) に達し其中凡そ7%の「トルオール」を含有す 而して原油中の「トルオール」は蒸溜に依りて他の芳香族炭化水素類と分ちたる後純「トルオール」として單離するの必要なく芳香族以外の炭化水素類の存在に於て安全に且容易に T. N. T. に化せしめ得ることを明かどせり 本研究の結果臺灣産の原油は貴重なる爆薬資料なる事を確め得たり

3. 緒 言

原油中に芳香族炭化水素の存在する事は屢々報告せられ或種のものに

は其の多量を含有すと謂はる^(註1) 我國の原油に就ても高野博士^(註2) 尼瀨原油より小松博士及田中猶三氏^(註3) 西山原油より何れも「ベンゾール」の存在を證明し栗原浩三郎氏^(註4) 苗栗原油中に「ベンゾール」「トルオール」及「キシロール」の含有量の異なる事を報告せり

原油中の此等の芳香族炭化水素は適當の方法を以てせば「コールタール」より得らるべきものと同様に爆薬合成の原料として利用し得らるべきものなれば我國「コールタール」の産額貧弱なるに鑑み爆薬資源としての原油の價値を調査し置くは肝要なる問題なり

此の價値は爆薬に誘導し得べき原料の豊富なる事と其の誘導方法の容易なる事を尺度として決定し得べし 即ち量と方法との二方面を併せ考へざるべからず

4. 本邦各地油田別芳香族炭化水素年産額

本邦各地油田別原油年産額は第一表に示すが如し 此等の原油の組成

- (註1) Beilstein, Handbuch d. Org. Chemie. 4 Aufl. Bd. 5. 179, 280, 360. Engler-Höfer, Das Erdöl Bd. I. 351 (1913)
Gurwitsch, Scientific Principles of Petroleum Technology, 25 (1926) Day, Handbook of the Petrol. Ind. Vol. 1. 480.
- (註2) Engler-Höfer, Das Erdöl Bd. I. 360 (1913)
- (註3) The Memoires of Coll. Sc., Kyoto Imp. Univ. Series A Vol. VII 143 (1924)
- (註4) 工化 27, 831 (大正 13年)
- (註5) Kewlay, J. Inst. Petrol. Tech., 1921, 209; The Petroleum Times. 1921, 337
海軍燃料廠研究部参考資料第1號 21 (大正 13年); Young; Distillation Principle and Processes, 321 (1922)
- (註6) Ullmann, Enzyklopädie J. tech. Chemie, Aufl. Bd. 5. 106 (1917)
- (註7) 八幡製鐵所製産「コールタール」輕質油の年額 14,000 噸にしては本邦勢力範圍内産出額の過半に相當す
- (註8) 商工省鑛山局編「本邦鑛業の趨勢」(昭和 2年度) 福田機關中佐遺稿「日本の石油業」(海軍燃料廠調査報告第五號) による

即ち芳香族炭化水素含有量等に就ては一、二^(註9) のものを除く他は殆んど不明なりしが昨年當廠秋田技師^(註10) は各地油田の原油に就て研究し本邦原油の組成を初めて總括せり

今其の結果の中各原油の 200°迄の溜出量及其の中の芳香族炭化水素の含有量より芳香族炭化水素年産額を計算すれば第一表に示すが如しこの芳香族炭化水素は 200°迄に溜出するもの、總量なれば其の全部を爆薬として利用し得ざるは明かなるもこの數字は恰も「コールタール」輕質油の産額と同意義に解すべくこの數字の大小は必要なる芳香族炭化水素の多少に就て見當を與ふるものなり

- (註9) 田中芳雄及永井雄三郎工化 27, 432 (大正 13年) 栗原浩三郎同誌 27, 831 (大正 13年) 製品の組成に於ては日本石油株式会社試験所, 石油時報大正 13年 2月號 48 頁田中及永井, 燃協 3, 637 (大正 13年)
- (註10) 海軍燃料廠研究報告第四卷第一號

第一表 本邦各地油田別芳香族炭化水素年産額調査表

鑛山名	油田名	年産額 (石)	200°迄の 溜出容量 (%)	揮發油 年産額 (石)	200°迄の 芳香族炭 化水素容 量 (%)	芳香族炭 化水素年 産額(石)	同左 (噸)※	備 考
新潟新津	熊 澤	—	2.5	—	—	—	—	
	高 谷	—	8.4	—	5.2	—	—	
	埴 谷	—	2.8	—	—	—	—	
	小 口	—	1.6	—	—	—	—	
	合 計	263,683	3.8	10,000	5.2	520	80	
新潟西山	鎌 田	—	14.4	(11,700)	3.3	(390)	西山の年産額を 各油田に3分し て各の年産額と して計算せり	
	長 嶺	—	2.6	(2,100)	—	—		
	瀧 谷	—	47.9	(39,000)	11.1	(4,290)		
	合 計	244,263		52,800		4,680		740
秋田道川	道 川	—	痕 跡	—	—	—	大正14年日石濁 川・旭川合計	
	金照寺	—	同 上	—	—	—		
	濁 川	142,709	17.2	22,800	5.5	1,300		200
	旭 川		14.6		5.9			
合 計	166,613							
秋田豊川		155,186	痕 跡	—	—	—	桂根・羽川・勝手 は大正11年産額 の三者の合計 を昭和2年度産 額より減じ其の 他と其の性質 は前三者の平均 を用ふ。	
秋田黒川		140,917	同 上	—	—	—		
秋田由利	桂 根	46,502	48.6	22,600	13.4	(3,030)		
	羽 川	25,424	30.6	7,800	8.1	(630)		
	勝 手	16,044	30.0	4,800	6.5	(310)		
合 計	96,706		38,300		4,260	670		
新潟東山	比 禮	—	34.9	—	8.3	—		
	桂 川	—	25.2	—	4.6	—		
	浦 瀬	—	27.5	—	7.2	—		
合 計	80,917	29.2	23,700	6.7	1,440	230		
秋田金津		64,391	—	—	—	—	不明但し重質な るべし	
新潟大面		46,580	28.0	1,300	6.8	890		140

北海道石狩	八ノ澤		59.8		13.1			
	俊 別		26.8		13.2			
秋 田	合 計	43,266	43.3	18,800	13.2	2,480	390	不明但し重質な るべし
	小倉豊川	24,028						
北海道釧路	中野小國	18,324						同 上 釧路振興原油の 性質を用ひ計算 せり
	厚 真	15,424	34.8	5,400	5.7	310	50	
秋 田	小 國	12,790	—	—	—	—	—	不明但し重質な るべし
新 潟	牧	9,174	76.8	7,100	24.1	1,700	270	
新潟三島	七日市	14,694	2.4	370	—	—	—	大正 14 年度産
	尼 瀬	1,260	50.4	640	17.8	110	20	
新 潟	小千谷	231	65.6	150	33.5	50	8	大正 13 年度産
静 岡	相 良	606	76.0	460	9.3	40	6	同 上
廣 島	出磯坑	126,541	62.3	78,900	48.8	38,400	6,070	原 油 天 然 揮 發 油
	同 上	4,425						
樺 太	「ヌトウ」	7,300	50.0	3,700	25.1	920	150	海軍燃料廠研究 部調査 昭和2年 7月 日産 20 石
摘 要	※ 芳香族炭化水素比重 0.87 とし計算す							

されば少量の需要に對しては何れを利用するも可なれども若し大量を
要求する場合には産額の大なるものを求めざるべからず 此の表に明か
なる如く出磯坑原油は芳香族炭化水素の含有量並産額に於て一頭地を抜
き最有望なる資源と認められ西山の瀧谷・由利の桂根・石狩・牧・東山・濁
川・旭川・「ヌトウ」等の各原油は之に相次ぐものと謂ふべし

これらの芳香族炭化水素を利用するためには之等が果して幾何の有用
なる「ベンゼール」、「トルオール」及「キシロール」等を含有するかを
明かにせざるべからず

5. 各種原油の「ベンゾール」「トルオール」及「キシロール」の含有量

(1) 試料

出礦坑原油は特に有望なるを以て之を詳細に試験せんと欲し現在稼行中の主なる 10 個の油井より試料を採取し分析を行ふと共に之に次で期待せらるゝ本邦産原油中西山の瀧谷・牧・石狩の八の澤及「ヌトウ」油田産の四種 (11 a) に就き分析せり 試料原油の産出状況及性質は第二表の如し

第二表 試料原油産出状況及性質

油田	油井	油井標高 (m)	油井深度 (m)	油層標高 (m)	油原比重	採取年月日	備考
出礦坑	ロ式22號	225	252.1	- 27.1	0.825	昭和 3年 7月 16日	採取と同時に 純詰留遊せり
	〃 13號	280	400.5	- 120.5	0.822	〃	
	〃 12號	330	411.5	- 81.5	0.819	〃	
	〃 37號	430	442.0	- 12.0	0.819	〃	
	〃 50號	554	790.8	- 236.8	0.835	〃	
	〃 30號	470	646.5	- 176.5	0.830	〃	
	〃 36號	525	672.5	- 147.5	0.828	〃	
	〃 44號	500	955.0	- 455.0	0.835	〃	
	〃 40號	525	774.0	- 249.0	0.831	〃	
	〃 43號	625	825.0	- 200.0	0.831	〃	
「ヌトウ」				0.825	大正15年		
石狩	八ノ澤 第9號		622.1		0.806	〃	
西山	瀧谷口40號		1,280.0		0.821	〃	
牧	舊日原 第34號井		178.2		0.785		

(2) 分析方法

「ベンゾール」「トルオール」及「キシロール」の含量は先づ原油を

夫等の炭化水素を含む溜分に分溜し各溜分に就て芳香族炭化水素を定量して推算せり 分溜は長さ 1m 直径 4cm の Lessing 氏分溜管を用ひ各 2 回叮嚀に繰返し (但出礦坑原油中 12, 13, 36, 37, 44 號井の 5 者は 1 回のみ止めたり) 65°—95°, 95°—120° 及 120°—150° の間に溜出する部分を夫々「ベンゾール」「トルオール」及「キシロール」溜分とせり (註11) 此の各溜分を夫々 3 倍容量の 98% 硫酸と共に 25° の恒温槽中に於て 1 時間振盪し試料中硫酸に反應溶解せる部分を容量的に測定したる後之を重量に換算し芳香族炭化水素含有量とせり 而して此等の供試原油は多くの原油に於けるが如く臭素過満俺酸加里等によりて不飽和炭化水素を檢出せられず (註12) 又酸性物質、塩基性物質及硫黄含有量等は何れも痕跡なるを以てこの硫酸に溶解せる部分は芳香族炭化水素と認むるを得べし (註13)

(註11) この切換温度の正しさに就ては疑問あるも必要の程度に精密なり 田中、永井及栗原氏等の報文に充分評論せらる

(註12) F. B.Thole. J. S. C. I. 1919, 33 T.

(註13) Gurwitsh. Scientific principles of petroleum Technology, 29 (1926); G. A. Burrell. Ind. Eng. Chem., 20, 602 (1928)

(註14) Egloff & Morrel 氏等 (Ind. Eng. Chem., 18, 354 (1926)) の定量法を用ひる時は飽和の試料に就ても 1-2% の不飽和炭化水素は方法の誤差として避くべからざるが如し

(3) 分析結果

分溜の結果は第三表の如し

第三表 原油蒸溜試験結果 重量(%)

溜分	油井號	出礦坑	13	12	37	50	30	36	44	40	48
65°-90°		2.1	3.3	4.0	5.5	3.2	2.7	3.9	2.5	3.7	3.4
90°-100° ※		2.6	4.6	3.7	3.1	3.4	1.6	4.5	3.1	1.2	1.2
100°-120° ※		11.0	10.7	11.0	14.9	7.3	10.7	10.0	11.3	11.6	11.4
120°-150°		14.0	15.9	17.8	16.3	14.4	15.5	13.5	10.8	12.8	12.7
150°適合計		30.1	34.5	36.5	39.8	28.3	30.5	31.9	27.7	29.3	28.7

溜分	油田名	瀧谷	牧	ヌトウ	石狩
65°-90°		6.9	12.5	3.2	7.5
90°-100°		4.3	15.5	3.2	4.4
100°-120°		7.4	16.9	7.8	8.3
120°-150°		9.9	18.5	10.6	8.2
150°適合計		28.5	63.4	24.8	28.4

各溜分の芳香族炭化水素含有量は第四表の如し

第四表 溜出油に対する芳香族炭化水素含有量 重量(%)

溜分	油井號	出礦坑	13	12	37	50	30	36	44	40	48
65°-90°		31.4	38.2	19.6	37.5	38.1	39.2	35.1	39.8	38.1	36.1
90°-100° ※		17.5	31.8	22.0	33.9	39.5	35.0	42.2	53.6	26.4	36.0
100°-120° ※		44.1	50.4	47.4	56.3	55.1	56.4	59.0	57.4	56.7	56.5
120°-150°		59.2	58.5	71.0	65.7	63.5	63.5	63.4	64.4	65.6	64.3

溜分	油田名	瀧谷	牧	ヌトウ	石狩
65°-90°		4.9	8.3	13.2	15.7
90°-100°		5.8	18.4	11.7	7.0
100°-120°		12.7	30.3	29.2	12.6
120°-150°		19.1	34.1	35.2	21.1

備考 ※ 第三表及第四表中「トルオール」溜分は試験の便宜上 90°-100° 及 100°-120° に別ち測定せるものを其の儘記す

(4) 考察

第四表の数字を原油に対する含有量に換算するに第五表に示すが如し

第五表 原油に対する各種芳香族炭化水素含有量 重量(%)

溜分	油井號	出礦坑	13	12	37	50	30	36	44	40	48	平均	栗苗(栗原)
「ベンゾール」		0.66	1.26	0.78	2.04	0.93	1.06	1.37	0.99	1.41	1.20	1.17	1容量%
「トルオール」		5.31	6.86	6.02	9.44	5.36	6.60	7.80	8.15	6.90	6.86	6.93	8%
「キシロール」		8.53	9.30	12.64	10.70	9.51	9.85	8.57	6.87	8.39	8.19	9.26	8%
合計		14.50	17.42	19.44	22.18	15.80	17.51	17.74	16.01	16.70	16.25	17.36	

溜分	油田名	瀧谷	牧	ヌトウ	石狩
「ベンゾール」		0.39	1.04	0.46	1.18
「トルオール」		1.19	7.97	2.75	1.36
「キシロール」		1.89	6.30	3.14	1.73
合計		3.47	15.31	6.95	4.27

出礦坑原油の 10 井の結果を平均すれば曾て栗原浩三郎氏が苗栗原油の芳香族炭化水素に就て報告せし値と殆んど一致す 而して「ベンゾール」

(註15) 工化 27 432 (大正13年)

ル、「トルオール」及「キシロール」の割合は大約 1:7:9 なり 他の試料に就ても「ベンゾール」含有量に比し「トルオール」及「キシロール」の含有量が一般に大にして原油より後者を求めんとするは有望なりと認めらる

以上の諸表に於て明かなる如く出礦坑原油が爆薬資源として有望なる事は豫期に反せず依つて之を試料として爆薬原料を得る方法を研究せんとす

6. 原油より「トルオール」の分離

(1) 總 説

原油中の「ベンゾール」、「トルオール」及「キシロール」は何れも爆薬として利用し得るものなるも此處には第一着手として比較的含有量大なる「トルオール」を分離せんとす 之には種々の方法を考へ得べしと雖先づ芳香族炭化水素として「トルオール」のみを含む溜分を分つ事を必要とす 而して次の工程には蒸溜によりて「トルオール」を分離せんとする方法或は溶劑によつて分離せんとする方法等あるも相當困難を豫想せらる 之等物理的方法以外に化學的方法としては一旦之を「スルフォン」酸に導き「トルオール」を回収せんとする方法及「モノニトロトルオール」を造りて石油と分離せんとする方法等あるも若し適當に反應を行ひ得るならば後者の考への優れたるは論を俟たざる所なり 大戦中英吉利が「ボルネオ」の石油より T. N. T. を製造せるは實にこの方法によりたるものなり

(註16) J. A. Carpenter, J. Inst. Petrol. Tech., 12, 518 (1926) O. Göhre, Petroleum, 23, 73 (1927) J. N. Taylor, Ind. Eng. Chem., 19, 76 (1927)

(註17) 註 5 參照

(2) 「トルオール」溜分の硝化

原料	出礦坑原油	溜 分	109°—111°	} 50 g
		芳香族含有量	73%	
混 酸		H ₂ SO ₄	55 %	} 100 g
		H NO ₃	25 %	
		H ₂ O	20 %	

原油 50g を共栓付硝子壺に取り水を以て冷却しつゝ徐々に混酸 100g を加ふ この間凡そ 15 分を要したり 次いで之を 30°C の恒温槽にて凡そ 45 分間振盪したる後廢酸を分つ上層^(註18)を取りて温湯にて洗ひ次いで 10% の苛性曹達の温溶液^(註19)を以て 5—6 回洗滌しそのまゝ水蒸氣蒸溜を行ふ 石油が全部出で次いで「ニトロトルオール」の少量を溜出するに及んで止め残留分を脱水乾燥し濾過して「モノニトロトルオール」となす石油と共に溜出せる「モノニトロトルオール」は石油と分溜して残留せしめ之を改めて蒸溜し主系統に合す 收量「モノニトロトルオール」46.8g 「トルオール」に對する理論數 88.4% なり

「モノニトロトルオール」の性状次の如し

d ₄ ^{20°}	1.164	n _D ^{20°}	1.550 ^(註20)
-------------------------------	-------	-------------------------------	------------------------

(註18) 硝化に際し過量の混酸を用ふる時は「ヂニトロ」化合物を生じ反應後三層になる事あり

(註19) 温湯にて洗滌する事は油状物が洗滌の際水の存在によりて「ニトロトルオール」と石油との二層に分離する傾向あるを防ぎ又温苛性曹達液は同様の利益の他に洗滌の回数を非常に少くし得 この廢苛性曹達は放置する時は鮮紅色の結晶を沈澱す これは「ヂニトロトルオール」の苛性曹達塩ならむと考へらる

(註20) O. 「ニトロトルオール」 d₄^{20°} 1.168 n_D^{20°} 1.5462 (International Critical table Vol. I)

蒸溜結果 (115mm)

溜分	收量	摘要
150°-165°	83%	炭化水素を認めず O. 「ニトロトルオール」 m. p. 51° の P. 「ニトロトルオール」の結晶を得 m. p. 70° の「デニトロトルオール」を得
165°-175°	10%	
残渣	7%	

この「モノニトロトルオール」より常法に従ひて「デニトロトルオール」を得之を更に硝化して T. N. T. に導き酒精より結晶せしめて m. p. 81° の純品を得たり

(3) 原油中の「トルオール」の利用率に就て

今別に 85°-100°, 100°-108° 及 108°-113° の溜分を取り之を硝化し 220°-240° の間に溜出する「モノニトロトルオール」の收量を見るに第六表の如し

第六表

原油溜分※	芳香族炭化水素含有容量 (%)	理論数に對する「モノニトロトルオール」收量 (%) ※(1)
85°-100°	19.5	42
100°-108°	39.5	72
108°-113°	62.0	88
備考	※ この蒸溜に於て收量を檢せざりしため全体の「トルオール」の利用率は計算し得ず ※(1) 水蒸氣と共に追出したる「モノニトロトルオール」を加へず又蒸溜残渣を計算の外に置きたる爲この數字は實際的の收量よりは過少ななり	

而して適當なる條件を求め大規模に行ひ操作中の損失を減少せしむれば Relway 氏が謂へる如く原油中の「トルオール」の利用率 90% に到達し得べし 此に種々の事情を綜合するに利用率を増加する爲には

蒸溜方法如何が極めて重大なる役割を演ずべしと考へらる

この硝化法は以上の如く極めて容易に行はれ曾ては工業的に作業せられたる經驗を有するものなり この作業の最適條件を求むる等の技術的問題に就ては此處に觸れず この方法は次の如き假定の下に行ひたるを以て今少し其の原理の問題に就て討究し方法としての不安を無からしめんとす 即ち

- (1) 原料たる原油には「ベンゾール」及「キシロール」を含有せず
- (2) 脂肪族炭化水素は硫酸と反應せず

7. 原油中の「トルオール」の硝化及分離法に關する吟味

- (1) 「トルオール」の溜分より「ベンゾール」及「キシロール」を除去し得べき事に就て

「トルオール」の溜分に「ベンゾール」及「キシロール」を混入する時は製品を不純にするのみならず特に「キシロール」の硝化反應は「トルオール」よりも急激なるためこのもの混在は操作中に危険なしとせず之等は可及的に除去するを要す 或溜分例へば上記の 109°-111° 溜分に於ては硝化後「モノニトロトルオール」を蒸溜し 2:4 「デニトロトルオール」を殘存せしめ得たるはこの溜分の「キシロール」含有量を無視し得べき程度のものなりし事を證すべし

一般に石油中の芳香族炭化水素は分溜に際して脂肪族炭化水素と共軛沸點混合物 (Azeotropic Mixture) を作り固有の沸點より遙かに低温に

(註21) 例へば「ベンゾール」及 n-「ヘキサン」及「ベンゾール」及「テクロヘキサン」の共軛沸點混合物は Young, Distillation Principle, and Processes. P. 51 (1922) に記載せられたり

於て溜出するものなるを以て此の場合「ベンゼール」の混入は問題とはならず「キシロール」が分離し得らるべきか否かに就て實驗せん

第七表 出礦坑原油 90°-150° 溜分

溜 分	收 量 (瓦)	比 重	芳香族炭化水素含有量 (%) (容量)
90-91	4.0	0.7526	25
-92	5.5		
-93	6.4		
-94	4.4		
94-95	4.6		
95-96	5.7	0.7639	29
-97	47.6		
-98	16.0		
-99	35.0		
99-100	8.0		
100-101	43.7	0.7926	48
-102	16.8		
-103	29.4		
-104	34.9		
104-105	12.6		
105-106	25.6	0.8186	70
-107	13.2		
-108	45.6		
-109	27.4		
109-110	105.7		
110-111	69.7	0.7838	45
-112	133.6		
-113	31.0		
-114	44.9		
114-115	7.9		
115-116	10.5		

-117	9.8	0.7782	41
-118	8.5		
-119	4.5		
119-120	7.6		
120-121	10.8		
-122	6.7	0.7694	33
-123	10.3		
-124	30.2		
124-125	21.6		
125-126	7.2		
-127	10.9	0.7804	41
-128	16.6		
-129	22.9		
129-130	27.8		
130-131	19.3		
-132	19.6	0.8016	56
-133	5.7		
-134	27.0		
134-135	16.8		
135-136	26.2		
-137	31.8	0.8207	70
137-138	176.4		
138-139	165.2		
139-140	152.4		
140-141	51.4		
-142	17.8	0.7997	50
-143	20.9		
-144	11.9		
144-145	19.5		
145-146	1.3		
-147	4.1	.	
-148	3.3		
-149	4.0		
149-150	7.3		

今前節の硝化に用ひたる溜分を得る爲の分溜の結果を第七表に示す

「トルオール」及「キシロール」(「メタ」及「バラ」)の沸点に於ける溜分は著しく多量にしてその中間の溜分は少なし 之等の溜分の比重を驗するに「トルオール」及「キシロール」の沸点附近が最高にして中間の部分は低し芳香族炭化水素にも同様の關係ありて 125° に極小が認めらる然れども尙芳香族炭化水素 33% を含みこの溜分の何度迄が「キシロール」を含まざるやは不明なり

この 120°-125° の溜分を反覆し 2° 毎に精密に分溜するに第八表の如く漸次芳香族炭化水素の含有量を減し第六回目には 120°-122° の溜分に於て其の芳香族含有量は 4.3% となりたり

第八表

溜分	116°-120°	120°-122°	122°-124°	124°-126°	126°-128°	
芳香族含有量						41(129°-131°)
第一回分溜	41	(119°-121°)		33		
第四回々	15.0	6.0	7.2	11.5	16.5	
第六回々	7.7	4.3	—	—	—	

この芳香族炭化水素は蓋し「トルオール」と「キシロール」の混合物ならむもこの傾向より見れば 120° より數度下の溜分には己に「キシロール」を含まざるべしと考へらる 又別に芳香族炭化水素を除きたる揮發油と「キシロール」を混合し蒸溜する際に 103°-113° の溜分には全く芳香族炭化水素の存在せざるを認めたるを以て相當注意すれば 113° の溜分迄は「キシロール」を混在せしめざる事は可能なるを知る「ベンゾール」が「トルオール」の溜分に混せしめざる事は一層容易なるべしと考へらる 「トルオール」は又當然「ベンゾール」及「キシロール」溜分に混入し收量を減少するは明かなる事實なれどもこの幾何

量までを回収すべきかは工業的の種々の事情に應じて決定すべきものにして本論の範圍外なりとす

(2) 脂肪族炭化水素の硝化反應にならざる事に就て

純粹なる「トルオール」と石油中の^(註22)「トルオール」との硝化の狀況の差異は後者には「パラフィン」及「ナフテン」等の脂肪族炭化水素を混在することなり 脂肪族炭化水素は果して硫硝酸によりて作用を受けざるか若し單獨にては作用せられずとするも或は芳香族炭化水素との共存に於て一種の感應反應 (Induced reaction) を起す事なきか等を確めざるべからず 蓋し脂肪族炭化水素に對する硫硝酸の作用は複雑なるを以て此の反應を惹起するは好ましからざるなり

脂肪族炭化水素に對する硫硝酸の作用を文献に徵するに^(註23)「ノルマル」炭化水素は安定なるも「イン」化合物は比較的不安定なりと云ふ 勿論硫硝酸の濃度反應溫度及炭化水素分子の大小等は此の關係に影響を及ぼすものなれば試料の脂肪族の部分が如何なる舉動を示すべきかに就ては實驗を俟つて初めて明瞭となるべし

今出礦坑原油 108°-113° 溜分より 98% 硫酸を以て芳香族炭化水素を完全に除きたる沸点 103°-120° のものを H_2SO_4 65% HNO_3 30% H_2O 5% の混酸を以て處理するに 30° に於ては何等の反應をも認めず

次に此の炭化水素の沸点に於て逆流冷却器を附して一時間反應せしめ

(註22) 石油原油中には不飽和炭化水素及酸素硫黄窒素を含む化合物等の少量の不純物を有すこゝ揮發油分を取りて之に工業的硫酸洗滌を行ふ時はこれらの不純物は無視し得る程度となるべし

(註23) Gurwitsch, Scientific Principles of Petroleum Technology, 64. (1926)

たる油に就て Konowaloff^(註24) 氏の反應により第一級及第二級の「ニトロ」基を驗するに陰性なりき この油を 10% の苛性曹達を以て洗滌し水蒸氣蒸溜によりて揮發物と不揮發分とに分ちたるに兩者共に窒素を含有するを定性的に證明せり 而して揮發分を 120° 迄 120°-150° 150° 以上の三溜分に分ちしに 120°-150° の溜分に窒素量最多量なるを認めたり この窒素は第三級の「ニトロ」基なりと考へらる 又此の處理後の廢酸を水を以て稀釋するに激しく瓦斯 (CO₂ なるべし) 泡立ち低級有機酸特有の臭氣を認めたり 之を要するに 108°-113° 溜分即ち C₈ 程度の脂肪族炭化水素を沸点に於て處理するに硝化と同時に酸化を起し分子が分裂すと考へらる

以上の觀察は芳香族炭化水素の存在に於ても略同様なり 即ち廢酸は 30° の處理に於ては水を以て稀釋せば單に「デニトロトルオール」の析出を認め硝酸の臭氣を残すのみにして瓦斯を出さず又試油の沸点に於て處理せば明かに酸化の徴候が認められたり

然らば「トルオール」の第一段の硝化に適當する H₂ SO₄ 55% HNO₃ 25% H₂O 20% の如き弱き混酸を用ひ常溫附近の處理によつては脂肪族炭化水素は芳香族炭化水素の有無にかゝらず反應によるべき可能性極めて微ならむ

8. 結 論

- (1) 爆藥資源として本邦産原油中の芳香族炭化水素年産額を調査せり
- (2) 其の中の年産額相當大なる臺灣出礦坑・西山・瀧谷・牧・石狩八の澤

(註24) Haus Meyer, Lehrbuch J. org. Chem. Methodik. 4 Aufl. Bd. I. 1,076

及「ヌトウ」原油中の「ベンゾール」、「トルオール」及「キシロール」の含有量を計算せり

- (3) 以上の原油の中注意すべきは臺灣出礦坑原油にして年産額 126,500 石にして「トルオール」7% 「キシロール」9% を含有す
- (4) この「トルオール」より出發して「モノニトロトルオール」を得る方法に就て實驗せり
- (5) 「トルオール」溜分の硝化は極めて容易に行はれ得率良好なり
- (6) 「トルオール」溜分には單に蒸溜のみによりて「ベンゾール」及「キシロール」を除去し得ることを確めたり
- (7) 脂肪族炭化水素は硝化中に反應にあづからざることを知りたり
- (8) 之を要するに硝化して石油原油中より「トルオール」を分たんとする方法は技術上及理論上より考へ合理的なり

(昭和四年八月十五日稿)