

始



(工業化學雜誌第 40 編第 7 冊別刷)

臺灣總督府中央研究所工業部報告

第 189 號



臺灣產石油の溶剤抽出に關する研究 (第 1 報)

供試凍子脚及び出礦坑原油の一般性狀

同揮發油及び燈油溜分の濃硫酸處理

加 福 均 三

庄 野 信 司

臺灣總督府中央研究所

昭和 12 年 10 月

(154) 臺灣産石油の溶劑抽出に関する研究 (第1報)

供試凍子脚及び出礦坑原油の一般性狀、同揮發油及び燈油溜分の濃硫酸處理

加 福 均 三・庄 野 信 司

緒 言

石油系の各族炭化水素が或る種の溶劑に對し、溶解度の著しく異なる事實は屢々認めらるゝ處にして、石油半製品中の揮發油又は燈油部分を精製する目的にて液體硫酸を用ひ、不飽和族、芳香族及び硫黄化合物等を除去する方法は Esleleanu 氏法として一般によく知らるる處なり (C. Engler and L. Ubbelohde, *Zts. anorg. Chem.*, 1913, **26**, 177; R. J. Moore, J. C. Morrell and G. Egloff, *Met. Chem. Eng.*, 1918, **18**, 396; Esleleanu, *Journ. Ind. Petr. Techn.*, 1932, **18**, 900)。本邦に於ては永田氏 (本誌昭和 7, 1932, **35**, 1168~72) は嘗て臺灣出礦坑産の揮發油部分に就き、芳香族炭化水素を濃硫酸を以て除去し、之に既知量のベンゾール、トルオール及びキシロール等を混入し、 -20°C 附近に於て液體硫酸に依る抽出を試みたり。近年内燃機関の効率増進のため、潤滑油の温度に依る粘度の變化小なること、操作中の炭素の沈着物を少くすること、sludging に對する抵抗の大なること等要求されるに及び、特にナフテン型の潤滑油の精製方面と關聯し、此の溶劑抽出法の研究は理論實際共に異常なる進歩を遂げ既に工業化して操作中のもの多数あり (Ziegenhain, *Oil and Gas Journ.*, 1935, **33**, 83; *Journ. Ind. Petr. Techn.*, 1936, **22**, 97)。是等は溶劑として液體硫酸、石炭酸、ニトロベンゾール、chlorox (=p-ジクロロ・デエチル・エーテル)、フルフラール、duo-sol (=propane+creosote acid) 等を用ひ日産 1000~5000 バレルのプラントの數、各溶劑につき數箇又は十數箇あり。此の方面の研究の進歩につれたる適當なる溶劑の探索、抽出法の改良等言はれんとする現狀なり。之等は主として潤滑油に對する溶劑なるも揮發油、燈油部分に就ては N. V. Bataasche Petr. Maatschappij (D. R. P., 1930, 557,739; F. P., 1933, 708,821) はニトロメタンを溶劑としガソリン中の芳香族炭化水素を抽出せんとし、片山氏 (本誌大正 3, 1913, **16**, 1341~59; 大正 3, 1914, **17**, 273~74) は水酸酸を同様の目的に燈油部分に就き試みたり。E. Teerres and W. Vollmer (*Petroleum*,

1935, **31**, 1~12) は硫化水素 A.-G. f. Kohlensäure-Ind. (D. R. P., 1929, 472,212; C., 1929, I, 2132) は液體炭酸、J. B. Bago (F. P., 1932, 711, 121; C., 1932, I, 1031) は液體アンモニアの如く、常溫にて氣體、常溫加壓下にて容易に液體になる溶劑を使用せるは、硫酸又は duo-sol 等の場合と同様、溶劑を除去する時の操作が簡易なる利點あるも、一方に於て簡單の容器を要する不利の點あるを免がせず。此の外、各族炭化水素に對し著しく溶解度を異にするものにアニリンあり、試料とアニリンとの同容量混合の場合の臨界共溶温度をアニリンポイントと云ひ、本法は揮發油の各族炭化水素の定量に應用されるを以て有名なり。同様の目的に A. M. Eskine (*Ind. Eng. Chem.*, 1926, **18**, 694~698) はニトロベンゾールを用ひたり。溶劑抽出用の試薬としては上記の外、ニトロトルオール、トルイジン、キシリジン、クレソール、デフェニルエーテル、エチル及びアミルアセテート (S. W. Ferris, E. R. Birkhimer and L. M. Henderson, *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, 753)、メチル及びエチルサルフォート (Taylor, *Ind. Eng. Chem.*, 1927, **19**, 76)、又は之等の内のあるものの混合物等あり。抽出用溶劑としては選擇的溶解性の大なること必要なるも、此の外化學的に化合せざること、分離設備なること即ち各相間の比重の差大なること、各相に混入せる溶劑の回收の容易なること等の條件を必要とす。又臨界共溶温度の餘りに低き時は冷却其他の裝置及び操作を複雑ならしむる處あり。溶劑抽出の方法としては一般に (1) 批分法 (a batch process)、(2) 多重法 (multiple process)、(3) 逆流法 (countercurrent process) の 3 種あり。本報告に於ては先づ (1) を試み、其成績可畏のものに引續き (2) に就き行はんとす。

次に溶劑抽出に供せる試料油は臺灣凍子脚及び出礦坑産のものにして、本報に於ては之等の蒸留蒸溜及び其の半製品の得量、性質、又之等半製品部分の溶劑抽出法と従来の濃硫酸法とを比較するため、硫酸處理に依る芳香族炭化水素の抽出法を試みたり。臺灣産原油の蒸溜に依り得たる揮發油及び燈油部分は、既に片山氏

水田氏(文獻前出)等の認められたる如く、多きは50%に近い芳香族炭化水素を含有するものにして、内地又は外国産の夫れに比しその含有量甚だ大なるを以て是等ベンゼン、トルエン、キシロール等の大部分を本法に依り有利に抽出するを得ば、炭素油の新利用方面を開き得る意味に於て甚だ興味ある問題なり。

実験

(I) 供試凍子脚及び出礦坑原油の蒸留、半製品の得量、性質等

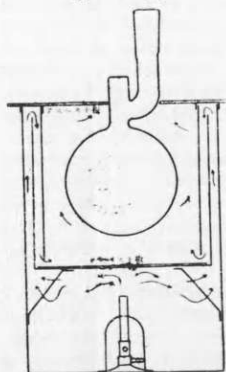
供試凍子脚原油の1つは凍子脚 R₁ 號産のものにして、昭和11年3月15日深度585.1mにてガスと共に自噴せる油なり。自噴の當初は日産10石餘なりしも1ヶ月にして1石餘となり、現在は更に掘り下り作業を繼續中のものなり。此の原油は蒸留に現産する唯一且つ代表的な出礦坑産の原油に比し色相稍濃きも、内地産原油の夫れに比すれば遙かに淡色にして粘度又低し。供試油の2は出礦坑 R₂ 號井産の原油にして、昭和10年4月19日深度987.5mにて自噴せるものなり。自噴の當初は日産28石餘、現在は17石餘なり。出礦坑産の原油の一般性質に就ては、水田氏(本誌、昭和6、1931、34、551)が R₁₂, 13, 29, 30, 31, 40, 42 號井産の各原油につき報告されたり。又田崎、山本兩氏(石油時報 No. 615; 炭素研究工報、昭和5、1930、39)は凍子脚水 R₄ 號井のガス採取の際ガスと共に噴出せる石油分のエンゲラー氏法測定値を比較し、供試に供せる出礦坑 R₁₃ 號井の蒸留成績の報告あり。

上記2種の原油の諸恒数次の如し。但し測定は酸化カルシウム上に於て脱水、燻過せり。

	d_4^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}
凍子脚原油	—	0.8525	1.4770
出礦坑原油	±0	0.8412	1.4785

之等の原油は常壓及び減壓(10mm)に於て夫々蒸留部に附せり。蒸留にはクライゼン氏の内容積約800ccのフラスコに G. Widmer 氏(Helvetia, 1924, 7, 60, Fig. 1)と同型の高さ35cmの精留管を附し、之に特製に考案製作せる第1圖の如き直火式の爐を用ひたり。

第1圖



此の爐は上記精留管を附し、沸點300°C附近迄の温度を容易に且つ微細に加減するを得るを以て、石油の如き高沸點を有する液體の蒸留には、油浴又はメタル浴を用ふるに比し甚だ好都合なりと認めたり。蒸留の切替温度、半製品の名稱及び其の温度範圍等は、水田氏(本誌、昭和6、1931、34、550)に於て行へり。常壓の蒸留に於ては800ccの試料を採り、之を3回繰り返して各對應する部分に混合、次にフラス

コ残留物を集めて此の内より600ccを採り10mmの減壓下に蒸留を行へり、之等の結果は第1表の如し。但し(A)は凍子脚原油について、(B)又は出礦坑原油についての諸値とす。

第1表 凍子脚(A)、出礦坑(B)

部分番号	沸點(°C)	得量(wt%)		d_4^{20}		n_D^{20}	
		A	B	A	B	A	B
1	~50	—	—	—	—	—	—
2	70~75	0.2	0.5	—	0.6815	—	1.3912
3	75~100	0.2	5.9	0.7626	0.7488	1.4229	1.4280
4	100~125	0.4	11.1	0.7862	0.7863	1.4432	1.4490
5	125~150	1.3	11.6	0.8111	0.8001	1.4504	1.4450
6	150~175	2.9	8.2	0.8276	0.8038	1.4519	1.4550
7	175~200	4.0	6.0	0.8290	0.8073	1.4560	1.4562
8	200~225	9.5	7.3	0.8316	0.8288	1.4682	1.4606
9	225~250	12.7	9.1	0.8534	0.8577	1.4840	1.4869
10	250~275	15.0	8.5	0.8929	0.8762	1.4871	1.4973
11	残 渣	50.1	26.4	—	—	—	—
12	~170	10.0	8.3	0.8827	0.8855	1.4882	1.5032
13	170~195	16.1	6.6	0.8611	0.8918	1.4800	1.5085
14	195~220	12.7	4.1	—	—	—	—
15	220~245	6.2	3.6	—	—	—	—
16	245~270	—	2.0	—	—	—	—
17	残 渣	2.2	1.6	—	—	—	—

凍子脚(A)及出礦坑(B)兩原油の蒸留結果を比較するに、凍子脚油は揮發油分に乏しく(A 5.0%, B 41.2%)。揮發油に相當(A 30.9%, B 41.2%)にして、輕油分は共に約10%、輕機油分は出礦坑油の方豊富(A 10.7%, B 28.8%)なり。又各部分に相當する物理恒数は兩者何れも甚だ近似し、兩油田の起源の同一ならんとを想起せしむ。

(II) 供試凍子脚及び出礦坑原油より製せる直溜揮發油及び燈油分の濃硫酸處理

直溜油中の芳香族炭化水素の抽出を、最も普通に行はるる濃硫酸處理の場合と、溶劑處理に依る場合とを比較するため先づ本法を行へり。此の硫酸に依る石油炭化水素中の芳香族炭化水素の分離は始め Armstrong and Miller (Journ. Chem. Soc., 1884, 45, 148; *ibid.*, 1886, 49, 74)が行ひ、其の後 Mulany and Watson (Journ. Soc. Chem. Ind., 1924, 43, 310T; *ibid.*, 1924, 43, 102B)がアルマナラ油につき又 Carpenter (Journ. Inst. Petr. Techn., 1926, 12, 518; Brit. Chem. Abs. B. 1927, 673)は同じアルマナラ油につき芳香族炭化水素の定量に應用せり。本法は濃硫酸にて芳香族炭化水素のスルホン酸を造り、之を過熱水蒸氣に依り分解するものにして、本邦にありては Iimori and Kikuchi (Bull. Ind. Phys. Chem. Res. Tokyo, 1929, 8, 984)も此の方法に依る研究を行ひ又田崎、山本兩氏(本誌、昭和5、1930、34、698~706)は本法に依り出礦坑原油の廢液より33%の芳香族化合物を得たり。

前記(I)の操作に依り得る揮發油及燈油半製品を夫々3倍

容量の硫酸(比重1.84)と共に充分振盪後分液、硫酸に吸収されたる油分は過熱水蒸氣を以て芳香族炭化水素を分離、常法に依り稀苛性ソーダ液にて洗滌、水洗、乾燥の處理を行ひ、又吸収されざる油分即ちパラフィン、ナフテン兩族に屬すべき炭化水素も又同様の處理をなせり(第2表)。

第2表 凍子脚(A)、出礦坑(B)

油の種類	沸點(°C)	得量(wt%)		d_4^{20}		n_D^{20}	
		A	B	A	B	A	B
揮發油	~97	—	—	—	—	—	—
非揮發油	97~125	1.4	20.3	—	0.8538	1.4923	1.4885
非揮發油	125~150	51.0	50.8	0.8554	0.8563	1.4945	1.4915
非揮發油	150~175	26.4	20.9	0.8632	0.8617	1.4980	1.4925
非揮發油	175~200	11.2	—	0.8721	—	1.5030	—
非揮發油	200~225	3.6	—	0.9413	—	1.5520	—
残 渣	225~250	3.4	6.8	0.9764	0.9631	1.5739	1.5208

硫酸に依る芳香族炭化水素の得量は、燈油分に於ては凍子脚油(A)に比し約倍に達せりとも揮發油分には兩者略々同量なり。本法に依る損耗は10~17%にして、此の損耗の大部分は硫酸可溶分の水蒸氣蒸溜の際の樹脂化又は炭化に因るものとす。例へば凍子脚油の場合の損耗10.9%の内譯を見るに、硫酸にて蒸留、分液直後の硫酸不溶性油の重量より計算せる吸収油及び非吸収油の割合は21.8%、78.2%なるが、非吸収油は洗滌、乾燥、燻過等の處理に依る損耗は僅かに約1.7%に過ぎず、殘餘の損耗は吸収油の水蒸氣蒸溜に際して起りたるものなり。第2表に於て吸収油の得量多きもの損耗の大なるは、之に起因すると見るを得。即ち芳香族炭化水素の抽出を目的とする場合硫酸に依れば、芳香族炭化水素の回收は水蒸氣蒸溜に依る時は甚だ不満足なる成績を呈するものなり。

次に之等硫酸處理油を、次に行ふべき溶劑抽出法の結果と比較に資せんがため夫々蒸留部に附せり。此の場合の温度の切換へは(1)の例に準ず(第3表a及びb)。

第3表を通常するに、兩油田の揮發油及び燈油の硫酸處理油は何れも第1表の場合と同様吸収油及び非吸収油共に各對應する部分に性質甚だ近似せり。又凍子脚揮發油分は第1表の蒸留率に依るも尚175°C以上の部分の稍多量に殘存するを示せり。

總 括

(1) 溶劑抽出に關する種々の文獻を參考し、抽出法に用ひらるべき溶劑と條件等に就き述ぶ。

(2) 第2報以下の溶劑抽出に供せる試料油、凍子脚 R₁ 號井及び出礦坑 R₂ 號井原油の一般性質を檢す(第1表)。揮發油分の原油の得量は甚だ近似し、凍子脚(A)5.0%、出礦坑(B)41.2%なる結果を得たり。燈油分は30~40%、輕油分は共に約10%にして、輕機油分はA 10.7%、B 28.8%となり相當得量の差あり。又各部分に相當する物理恒数は兩者概然近似す。

第3表(a) 凍子脚(A)、出礦坑(B)
揮發油部分硫酸處理油の常壓蒸溜

部分番号	沸點(°C)	得量(wt%)		d_4^{20}		n_D^{20}	
		A	B	A	B	A	B
1	~97	—	—	—	—	—	—
2	97~125	1.4	20.3	—	0.8538	1.4923	1.4885
3	125~150	51.0	50.8	0.8554	0.8563	1.4945	1.4915
4	150~175	26.4	20.9	0.8632	0.8617	1.4980	1.4925
5	175~200	11.2	—	0.8721	—	1.5030	—
6	200~225	3.6	—	0.9413	—	1.5520	—
7	225~250	3.4	6.8	0.9764	0.9631	1.5739	1.5208

部分番号	沸點(°C)	得量(wt%)		d_4^{20}		n_D^{20}	
		A	B	A	B	A	B
1	~97	3.3	20.3	0.7221	0.7126	1.4115	1.4020
2	97~125	5.8	23.1	0.7325	0.7260	1.4140	1.4060
3	125~150	17.5	20.9	0.7357	0.7308	1.4139	1.4082
4	150~175	33.3	20.4	0.7322	0.7419	1.4220	1.4149
5	175~200	18.2	9.4	0.7653	0.7544	1.4300	1.4212
6	200~225	12.2	—	0.7866	—	1.4405	—
7	残 渣	6.5	5.1	0.8150	0.7818	1.4540	1.4300

第3表(b) 凍子脚(A)、出礦坑(B)
燈油部分硫酸處理油の常壓蒸溜

部分番号	沸點(°C)	得量(wt%)		d_4^{20}		n_D^{20}	
		A	B	A	B	A	B
1	~175	10.4	—	0.8823	—	1.4980	—
2	175~200	15.6	32.4	0.8660	0.8664	1.5010	1.4948
3	200~225	10.8	22.6	0.8934	0.9191	1.5190	1.5340
4	225~250	19.8	39.5	0.9464	0.9646	1.5580	1.5710
5	250~275	31.8	24.9	0.9708	0.9756	1.5773	1.5814
6	残 渣	7.2	8.1	0.9924	0.9971	1.5750	1.5900

部分番号	沸點(°C)	得量(wt%)		d_4^{20}		n_D^{20}	
		A	B	A	B	A	B
1	~175	3.7	6.7	0.7668	0.7581	1.4318	1.4242
2	175~200	3.5	17.7	0.7801	0.7703	1.4381	1.4300
3	200~225	25.8	30.9	0.7964	0.7818	1.4463	1.4395
4	225~250	32.0	29.7	0.8148	0.8069	1.4568	1.4495
5	250~275	25.3	6.1	0.8256	0.8190	1.4610	1.4550
6	残 渣	7.0	6.4	0.8307	0.8203	1.4620	1.4562

(3) 揮發油及び燈油分の硫酸處理を行ひ(第2表)、之等の處理油を夫々蒸溜してその一般性質を檢べり(第3表)。硫酸法に依る損耗は、揮發油及び燈油分には試料に對し10~17%なるも、之等の損耗の大部分は吸収油の水蒸氣蒸溜に因るものなる故、之等揮發油及び燈油分中の吸収油に就て考慮すれば揮發油にありては20~30%、燈油にありては50~60%の損耗となる。硫酸處理の吸収及び非吸収油を夫々蒸溜して得たる各部分の物理恒数は原油の場合に認められたると同様、凍子脚、出礦坑共に甚だ近似す。

附記 試料の凍子脚原油は炭素油株式會社、出礦坑原油は日本石油株式會社炭素油研究所の御厚意に依り寄附せられたり。厚く感謝の意を表す。

昭和 12 年 10 月 28 日印刷
昭和 12 年 10 月 30 日發行

臺灣總督府中央研究所

(臺北市市町)

編 譯 人 顯 川 首

臺北市大正町二丁目三十七番地

發 行 所 株式會社 臺灣日日新報社

臺北市國府町丁三十二番地

終

