

始
→

18
16
14
12
10
8
6
4
3
2
1
60
50
40
30
20
10

臺灣總督府工業研究所報告

第二十七號

(工業化學雜誌第44編第515號別冊)



臺灣產石油の溶剤抽出に関する研究

(第16報) 脂肪族低級アルコール又はその含水物と輕質油分
との共溶溫度

(第17報) 出礦坑產石油輕質分のメタノールに依る選擇的抽出

庄野信司

Sinzi Syôno:

Studies on the Solvent Extraction of Formosan Petroleum Oils (XVI~XVII)

Report No. 27

THE INSTITUTE OF RESEARCH ON CHEMICAL INDUSTRY,

GOVERNMENT-GENERAL OF TAIWAN, JAPAN.

(Reprinted from the Journal of the Society of Chemical Industry, Japan, Vol. 44, No. 515, 1941)

臺灣總督府工業研究所

昭和十六年一月

(臺灣總督府工業研究所) (昭和 15 年 9 月 14 日受理)

臺灣産石油の溶剤抽出に関する研究 (第 16~17 報)

庄野信司

(第 16 報) 脂肪族低級アルコール又はその含水物と軽質油分との共溶温度

緒 言

脂肪族低級アルコールは一般に石油の沸點の上昇、即ち分子量の増大に連れてその溶解度減少するを以て (S. W. Ferris, *The Science of Petr.*, 1938, Oxford Univ. Press, Vol. III, 1887), この性質を利用し、低級アルコールを用ひる粗織の脱油又は精製に關する特許甚だ多し(例: V. A. Kalichevsky 及び B. A. Stagner, *The Chem. Refg. of Petr.*, 1933; Amer. Chem. Monog. Ser., 248; foot note, No. 80 等)。この石油炭化水素の物理性状に對する選擇性と共に、アルコール類は又化學構造に對する選擇的溶剤性をも具備す。譬へば H. Stüger (*Helv. Chim. Acta*, 1923, 6, 893~900) は潤滑油中の不飽和又は環狀化合物の選擇的溶解にメタノールを用ひ、又 H. Frasch (U. S. P., 951272, 1910)、荻原・木村氏(農化, 昭和 2, 3, 221~24; 日化總, II, 昭和 5, 1, 386) はアルコール類を煤煙多きランプ油の除煙即ち脱芳香族に用ひたり。

メタノールの石油性各族炭化水素の略同沸點混合に対する溶解度は一般にパラフィン→ナフテン→不饱和→芳香族炭化水素の順に増加し、同じパラフィン族の間にありては正同族列より側鎖を有するものに對し、より多く溶解す(D. A. Howes, *J. Inst. Petr. Techn.*, 1933, 19, 341)。譬へばメタノールのヘブタンに對する溶解度は *n*-化學用純品は *n* を混存する工業用より小にして (J. S. S. Bram & T. G. Hunter, *J. Inst. Petr. Techn.*, 1927, 13, 794)。亦共溶温度に於ても *n*-はより此温度高し (J. P. Künen, C., 1912, I, 1290)。斯の如く芳香族化合物とアルコール類とはその共溶温度

低く、從て混溶度高きを以て自動車燃料用ガソリンにメタノール或はエタノール等を加ふる場合の 2 成分に對する媒溶剤としてベンゾール、トルオール等は用ひらる (D. A. Howes, *The. Sci. of Petr.*, ed. by Dunstan, 1939, IV, 2823~24; Raymond Vida', F.P., 537858; C., 1922 IV, 1188; 田中・桑田・青木氏、本誌、昭和 13, 41, 441)。然るに既報に屢々述べたる如く出磺坑原油より得たる直溶發油又は燈油分は芳香族炭化水素の含量甚多くため種種の溶剤との共溶温度低くアルコール類との間に於ても同様此温度低きは容易に首肯を得る處なり併して同じ揮發油又は燈油に對する之等脂肪族低級アルコールの種類と共溶温度との關係は第 1 表の文獻例の如く、炭素数の小なるアルコール程一般に共溶温度高く、例へば常温に於て市販ガソリンと無水エタノールとは混溶するも無水メタノールとは混溶せざるものあるが如し。

アルコールの含水度は揮發油又は燈油との共溶温度に大なる影響を及ぼし之等 3 成分の平衡關係は第 13 報(本誌、昭和 14, 42, 372~374) の混合溶剤の分類法に從へば抽出型と、非選擇的溶剤との組合せなれば、アルコール中の水分の増加に連れ共溶温度は上昇すべし。この 3 成分の相互溶解の關係は發動機用燃料ガソリンに含水アルコールを添加する時最も問題となり (O. C. Bridgeman, *Ind. Eng. Chem.*, 1933, 25, 523~25; W. R. Ormandy, T. M. Pond 及び W. R. Davies, *J. Inst. Petr. Techn.*, 1934, 20, 308~38)。エテル及び *n*-プロピルアルコールを用ひ O. C. Bridgeman 及び E. W. Aldrich (*J. Res. Natl. Bur. of Stand.*, 1938, 20, 1~16) は 23 種の市販ガソリンに就き種々の配合量に於て試験し、 $C_1 \sim C_3$ アルコールに於けるガソリンとの溶解度は C 数の多き程水分の許容度を増加することを認めたり。

本報文に於てはアルコール類又はその含水物と出磺坑產輕質油分との種々の配合量に於ける共溶温度を測定して以上の諸現象を觀察すると同時に、抽出を行ひ得る温度の限界及び溶剤添加の量的

閾界を定め、以て報文の研究の豫備的實驗データを得んとする。

實 驗

供試直溜輕質油分は既報と同様出磺坑 R₇ 号の井戸元原油 (d_4^{20} 0.8412) を常温蒸溜して得たるものにして、揮發油分は沸點 $\rightarrow 175^{\circ}\text{C}$, d_4^{20} 0.7960, n_D^{20} 1.4500; A. P. 法に依り定量せる各族炭化水素(%)、芳香族 54.9、ナフタレン 8.9、パラフィン族 36.2 にして又燈油分は沸點 $\rightarrow 175\sim275^{\circ}\text{C}$, d_4^{20} 0.8480, n_D^{20} 1.4797, 98.7% H_2SO_4 による容積減少 35.0%、A. P. 35.6°C なり。實驗装置及び操作法は第 8 報(庄野、本誌、昭和 13, 41, 463) と全く同一なるにより省略す。

供試アルコール中無水メチル及びエチルアルコールは夫々小島製薬所製鹿児島品及び臺灣專賣局製無水品を常法に依り精製し、他のアルコールはカルバム社又はメルク社製にして試料の少きため其確実性に供す。之等アルコールの含水物(wt%)を作らるには先づ供試 100% アルコールを一定量秤量し、之に必要な水量をその時の室温を考慮に入れビュレットより添加せしむ。之等アルコール又はその含水物と供試油との配合法は第 8 報に準ず。混合物の混潤點は C 数の増加につれ明瞭を缺き易く C₄ に於て稍不明瞭、C₅ に於てその度更に顯著なり。之等測定の結果を一括表示するに第 1 表の如し。

實驗結果に対する考察

C₁～C₅ 中の 11 種の脂肪族アルコール又はその含水物と出磺坑石油の輕質油分との間の種々の配合量に於ける共溶温度を約 0～70°C 間にて測定せるに次の諸現象を認めたり(略字、第 1 表の註に同じ)。

(1) 無水アルコールの種類と共溶温度 無水アルコール中、揮發油又は燈油との間に共溶温度を有するは C₁ のみにして C 数の増加は一般に共溶温度を低下せしむ(pr-i-C₄ 例外)。

(2) アルコールの含水度と共溶温度 同一供試油に對する共溶温度はアルコールの含水度の増加に比例して上昇す。

同じ含水度のアルコールにては C 数の大なるもの程、一般に此温度低く、從て(油・アルコール)系の溶解度に於ける水分の許容度を増大す(但し C₄ 中に多少の例外あり)。

(3) 油及びアルコールの配合量と共溶温度 供試油中の無水又は含水アルコールの配合量の増加は、臨界温度を有するもの以外は、共溶温度を低下す。

(4) 臨界共溶温度 油と溶剤の種々の配合量に於て最高の共溶温度を示す臨界共溶温度(C.S.T.) (第 8 報、前出、p.465) は、第 1 表の結果を、共溶温度及びアルコール配合度を兩軸とするグラフより求めるに第 2 表の如し。但し大部分のアルコールは(3) の型に屬す。併して此型はアルコールの含水度、C 数又は油と溶剤の配合量等との間に關連せる規則的關係を見出しえず。

(5) 軽質油分の種類と共溶温度 同じ無水又は含水アルコールに對する共溶温度は分子量の大なる燈油は之の小なる揮發油より共溶温度高し。

(6) C₁～C₅ アルコール中 C₄ のみは他の同じ含水度のアルコールが共溶温度 70°C を超す場合あるに比し、70°C 以下にて共溶するもの多し。C₄ 中(アルコール度 97.5～100) には油・アルコール混合物中のアルコール配合量漸次増加して混溶する點

の前に於て燈油よりも揮發油の方が共溶温度高き時あるも、此關係は他のアルコールに全くなし。又 C₅～C₆ アルコールの化學構造と共溶温度との間には何等一般的の關係なきが如し。

(第 17 報) 出磺坑產石油輕質油分のメタノールに依る選擇的抽出

緒 言

ガソリン・メタノールの 2 成分或は之に水の加はりたる 3 成分系の相互溶解度の關係は之が自動車用燃料と關聯して學者の注目する處となりたれど、メタノールは完全に無水の狀態にありても市販ガソリンと總ての配合量に於て混溶する場合少く (L. de Brottekerre 及び A. Gillet, Bull. soc. chim., Belg., 1935, 44, 473～503; C. Z., 1936, I, 2779), 從てエタノールが此方面に實用されるに反しメタノールは殆ど用ひられず(D. A. Howes, The Sci. of Petr., ed. by Dunstan, 1939, IV, 2822). 特に微量の水分の存在に於て顯著に混溶の機會を小ならしむ。低級脂肪族アルコール類は一般に石油馏分の内高沸點部に對する程、溶解度減少する以て、此性質を利用してメタノールを脱水用溶剤として用ふ(Fritz Seidensticker, F. P., 1922, 532494; C. Z., 1922, IV, 283; E. B. Hjelpe 及び W. A. Gruse, U.S.P., 1936, 2042995; J. Inst. Petr. Techn., 1936, 22, 406A; ref. C. Ellis, The Chem. of Pure Hydrocarbons, 1937, II, 495). 同様の意味に於て R. K. Stratford 及び O. S. Pokorny (Can. P., 1935, 45486; C. A., 1935, 29, 8322) はメタノールとベンゼンとの混合物に依り重油分を除去し、I. G. Farbenind (E. P., 255905; C. Z., 1926, II, 2864) は芳香族又はヒドロ芳香族化合物とメタノールとの混合物を同様の目的に使用し、A. Zweigal (Öl u. Kohle/Erdöl u. Teer, 1935, 11, 608; J. Inst. Petr. Techn., 1935, 21, 401A) は同じく C₁～C₅ の各種ノルマルアルコールに依る同様の目的に就き研究せり。以上は石油炭化水素の物理的性状に對するものからも、化學構造に對する選擇的溶解性に就きては前報緒言の Stäcker, Howes, Brane-Hunter, 木村・萩原氏等(前報出)及び著者の前報に於ける研究にて認めし如く H/C の小なるものに對する程一般に溶解度大にして、伊木氏(特公、昭和 13 年 11 月 25 日; 日化緒、昭和 14, 13, 61) はメタノール・エタノール又はその混合物に依り揮發油を處理して芳香族炭化水素を選択的に抽出し、高オクタン價又は高ニチネン效用の揮發油を得たり。從て石油炭化水素中の芳香族化合物は市販ガソリンにメタノールを混入せしむる時に用ひらる(Howes, 前出 p. 2823～24; Raymond Vidal, F.P., 537858; C. Z., 1922, IV, 1188)。又 S. Ruhemann (Ber., 1922, 54, 2565～68; C. Z., 1922, II, 347) は中油中の硫黄及び酸素化合物を之に依り除去す。M. Aubert 及び R. Duchene (Chaleur et Ind., 1934, 15 (109), 1614; C. A., 1934, 28, 7505) に依ればガソリンにメタノールを混入すればガソリンにアンチノック性を與ふ。

本溶剂は既報の溶剤に比し沸點及び比重甚だ低く、前者の性質は特に燈油の場合油・溶剤の混合物の分離に甚だ有利にして、又後者の性質は後述の如く燈油にありては平衡時比重大なる芳香族化合物がメタノールに選擇されて上層部に存すると云ふ興味ある現象を起さしむ。

第 1 表
共溶 温 度 °C

アルコール名 及び 構造式 略記號	同 原 料 及 び 品 位	アル コ ー ル 度 wt%	混 合 物 中 の アルコール wt%	第 1 表 共溶 温 度 °C									備考 及 び 文 献		
				10	20	30	40	50	60	70	80	90			
メチル、 CH ₃ OH	C ₁ 小島、 鹿児島、 純	100	G K	m	2.5	4.7	8.2	8.0	3.8	m*	35.0	アルコール度 80 は G, K 共に m, 97.5 G 40.9 42.7 42.5 41.9 41.1 37.2 26.5 3.5 m K i→ 61.9 G i→ 60.5 48.5 27.6 m K i→ 20.7 (B-G); ナクロヘキサン, 15.1 (B-G)			
		97.5	G K	i→	40.9 42.7 42.5 41.9 41.1 37.2 26.5 3.5 m K i→ 61.9										
		95	G K	i→		67.5 64.5 56.0 47.3 38.3 22.7 —									
		90	G K	i→											
エチル、 C ₂ H ₅ OH	C ₂ 臺灣專賣局、 無水	97.5	G K	m*	74.0 72.0 70.0 63.0 65.5 56.5 43.5 15.0										
		95	G K	i→	40.8 35.0 28.3 21.2 11.8 ca-14 m										
		90	G K	i→											
		80	G K	i→	27.0 30.5 20.0 4.0 m*										
n-ブロピル、 n-C ₃ H ₇ OH	C ₃ メルク	95	G K	m*	55.0 50.5 45.0 34.0 27.5 17.5 ca-10 m										
		90	G K	i→											
		80	G K	i→	60.5 46.8 30.3 23.3 15.5 8.2 2.5 m										
		70	G K	i→											
n-ブタノール、 n-C ₄ H ₉ OH	C ₄ メルク	95	G K	m*	54.5 60 58 48 29 10 m*										
		90	G K	i→	39 43 47 41 m*										
		80	G K	i→											
		70	G K	i→	51 54 48 m*										
n-ブチル、 n-C ₄ H ₁₀ OH	C ₄ メルク	95	G K	m*	54 60 58 48 29 10 m*										
		90	G K	i→	65 60 58 45 20 m*										
		80	G K	i→	66 68 58 45 41 m*										
		70	G K	i→	54 53 50 45 38 31 — — —										
第 2 級ブチル、 C ₄ H ₉ CH ₂ OH・sec-C ₄ ベム	C ₄ ベム	97.5	G K	m*	45 5 m*										
		95	G K	i→	47 m*										
		90	G K	i→	39 43 47 41 m*										
		80	G K	i→	44 51 54 48 m*										
第 3 級ブチル、 C ₄ H ₉ C ₂ O ₂ ベム	C ₄ ベム	97.5	G K	m*	54 48 41 m*										
		95	G K	i→	56 51 38 m*										
		90	G K	i→	43 48 55 64 m*										
		80	G K	i→	51 65 72 (80g±) m*										
第 1 級 i-アミル、 (CH ₃) ₂ CH ₂ OH	C ₁ カール	97.5	G K	ca19	m*										
		95	G K	ca20	? m*										
		90	G K	ca21	m*										
		80	G K	ca22	? m*										
第 2 級 i-アミル、 (CH ₃) ₂ C ₂ O ₂ sec-i-C ₄ ベム	C ₂ カール	97.5	G K	ca24	m*										
		95	G K	ca25	m*										
		90	G K	ca26	m*										
		80	G K	ca27	m*										
第 3 級 i-アミル、 (CH ₃) ₂ C ₂ O ₂ ter-i-C ₄ ベム	C ₃ カール	97.5	G K	ca20	m*										
		95	G K	ca21	m*										
		90	G K	ca22	m*										
		80	G K	ca23	m*										
(註) G 握發油, K 燈油, m 混溶(0～70°), i 不溶(0～70), * アルコール度 100 は G, K 共に m。 文献欄の温度は單一化合物(50%)と無水アルコール(50%)との間の共溶温度を示す。又此欄の略字は B-C Boutaric, A. 及び Corbet, G., C. r. 1927, 184, 1446～67; C. Z., 1927, II, 1326 F. Freed, M., C. Z., 1934, I, 2387; K. Kuinen, J. P., C. Z., 1912, I, 1290; B-G, Bronekere, Le de 及 Gillet, A., Bull. soc. chim., Belg., 1935, 44, 473～503; C. Z., 1936, I, 2779; S. 庄野, 本誌, 昭和 13, 41, 466															
第 2 表 階界共溶温度															
擇 蘭 油 の 種 類															
アルコールの種類															
C ₁ C ₁ C ₂ C ₂ C ₃ C ₃ C ₄															
アルコール度															
100	97.5	90	10.0	97.5	95	90	100	97.5	95	95	95	95	95		
階界共溶温度 (C.S.T.)	8.3	43.5	31.5	61	66	48	55.5	66	68	65	65	65	65		
C.S.T. に相当する溶剂量, w-%	41.5	35.0	16.5	22	18	28	16	18	18	18	18	18	18		

實 驗

供試揮發油及び燈油の諸性質は前報と全く同様にして抽出の操作、装置等も既報と全く同様なる故省略す。供試メタノールは小島製薬所製(密度 d_4^{20} 0.7855, n_{D}^{20} 1.3256)にして、特に精製せざり使用せり。

(I) 共溶温度 無水メタノールと出雲抗產石油輕質油分との間の種々の配合率に於ける共溶温度に就きては前報に於て吟味せる處にして(第 16 報第 1 表、メチルアルコールのアルコール度 100 の行)、本試油中に芳香族化合物を多く含むため市販のガソリン又は燈油が $0 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 間に全く共溶温度を有せざる場合多きに比しその温度低く、何れの配合量に於ても揮發油は 10°C 以下、燈油はメタノールの配合率 90% に於て 25°C 、それ以下に於ては何れも共溶せざる。從て抽出温度は揮發油の場合は 10°C 以下、燈油の場合は 35°C 以下なれば抽出を行ひ得べし。

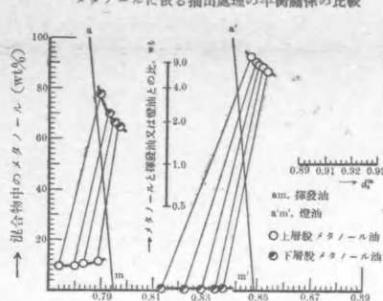
(II) 抽出温度及び溶剤添加量の影響と油及び溶剤の移行状態及び再生油の性状 抽出の操作及び装置等總べて既報に倣ふ。上下各層へ分配せられたる(油・溶剤)混合物の重量を分比及び各層中の油又は溶剤量等の百分率は操作に依る減耗を何れも除外せらる値なり。之等の關係を揮發油及び燈油の各々に就き一括表示するに第 1 表の如し。抽出温度の影響は $10^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ の間に於て

は燈油に就き見るに殆ど認められず、溶剤添加量の影響は甚だ顯著なり。同じメタノールに對し揮發油と燈油とは平衡時の分層關係に於て今迄の溶解に當て見ざる興味ある運動を示す。メタノールは著者の分類法(本誌、昭和 12, 42, 379~374)に従へば揮發油に對しては一般の抽出型溶剤と同じなれど、燈油に對しては平衡時溶剤の大部が上層に集結する點は恰も析出型の作用を呈し、而も供試油中の比重大なる部分が上層部に移行す。これはメタノールの比重が既報の抽出型溶剤に比し著しく小にして又供試油よりも小なる爲なるべく、而も芳香族系油の品質、得量共に相當優秀にして油:溶剤混合物の各成分への分離法も後述の如く比較的容易なる故、之等の點よりメタノールは此目的には注目すべき溶剤と云ふを得。 $-20 \sim -25^{\circ}\text{C}$ に於ける揮發油及び燈油の之等の割合すべき平衡關係を、分離度の尺度の恒数として比重を採り(庄野、本誌、昭和 13, 41, 208)に従ひ比較圖示するに第 1 圖の如し。

(III) (油・メタノール) 混合物の酸メタノール 燈油の場合は混合物の兩成分の沸點差大なる故單に蒸溜のみにても、次の第 2 表に示す如く分離の效果相當大にして、蒸溜に依り得たる各層分の酸メタノールを完全に得たため之を再び水洗する結果は第 1 表の脱溶剤油の欄に見る如く水洗前後の恒数は殆ど不變にして燈油の場合は 68°C を切換温度とする單なる分離のみにて實用的に何等差支へなし。揮發油の場合は第 1 表の脱溶剤前の恒数及び第

經質油 の種類	抽出 温 度 $^{\circ}\text{C}$	溶 剤 添加 量 wt%	各層中の(試料油:溶剤)																	
			上層			下層														
			配 分 量 wt%	d_4^{20}	n_{D}^{20}	脫 溶 剤 油	層 中 の 溶 剤	下 層 の 溶 剤												
燈 油	$-20 \sim -25^{\circ}\text{C}$	40	46.0	54.0	0.8030	0.8354	1.3524	1.4700	10.5	0.9352	1.5467	—	84.0	86.3	89.5	0.8372	1.4735	30.0	54.2	0.9
		50	57.0	43.0	0.8019	0.8329	1.3500	1.4681	13.7	0.9361	1.5473	—	84.5	88.0	88.3	0.8340	1.4710	30.4	55.5	0.5
		60	68.3	31.7	0.7938	0.8382	1.3473	1.4650	19.4	0.9328	1.5446	—	83.0	89.9	89.6	0.8288	1.4674	25.5	56.9	0.4
	10	75.8	21.2	0.7974	0.8218	1.3444	1.4614	37.3	0.9234	1.5370	1.5	78.9	90.0	62.7	0.8225	1.4626	24.2	61.9	0.5	
		80	88.2	11.8	0.7944	0.8124	1.3401	1.4538	56.4	0.9200	1.5344	3.0	77.0	92.5	43.6	0.8135	1.4594	22.1	63.1	0.5
		40	47.2	52.8	0.8039	0.8332	1.3531	1.4691	11.8	0.9257	1.5386	0.5	80.0	85.1	88.2	0.8389	1.4739	32.0	52.6	1.0
	20	50.0	41.0	0.8012	0.8322	1.3499	1.4671	17.7	0.9141	1.5391	2.1	75.0	84.9	82.3	0.8352	1.4719	28.6	55.1	0	
		60	70.6	29.4	0.7966	0.8276	1.3457	1.4639	25.0	0.9091	1.5284	6.2	72.4	86.1	75.0	0.8288	1.4667	26.0	57.9	0
		70	80.8	19.1	0.7972	0.8197	1.3449	1.4600	33.0	0.9029	1.5223	12.8	70.0	88.4	67.0	0.8197	1.4617	24.0	61.3	0
	-25	80	90.8	9.2	0.7937	0.8122	1.3399	1.4543	49.2	0.8929	1.5140	22.9	68.8	90.2	50.8	0.8122	1.4560	21.6	64.9	0
		40	43.7	56.3	0.7862	0.7950	1.4438	1.3728	66.2	0.7901	1.4468	23.8	47.5	11.4	33.8	0.8192	1.4678	72.5	—	64.8
		50	28.5	71.5	0.7828	0.7905	1.4400	1.3655	51.8	0.7836	1.4430	28.5	40.0	10.5	48.2	0.8140	1.4648	67.5	—	66.8
	-25	60	17.7	82.3	0.7818	0.7900	1.4330	1.3618	39.3	0.7793	1.4420	34.5	37.5	9.6	60.7	0.8121	1.4638	62.5	—	70.0
		70	8.7	91.3	0.7767	0.7852	1.4335	1.3560	27.6	0.7728	1.4340	40.2	38.7	9.9	72.4	0.8047	1.4573	60.0	—	77.5

經質油 の種類	抽出 温 度 $^{\circ}\text{C}$	溶 剤 添加 量 wt%	切換へ温度 $68^{\circ}\text{C} \rightarrow 68^{\circ}\text{C} = a, 68^{\circ}\text{C} \rightarrow b$							
			上層液(第 1 表参照)			下層液(第 1 表参照)				
			d_4^{20}	n_{D}^{20}	a	d_4^{20}	n_{D}^{20}	b		
燈 油	-20	40	0.7874	0.9343	1.3283	1.5449	—	0.8380	—	1.4736
		50	0.7873	0.9355	1.3284	1.5464	—	0.8340	—	1.4700
		60	0.7872	0.9319	1.3283	1.5430	—	0.8289	—	1.4673
	-25	70	0.7881	0.9231	1.3284	1.5364	—	0.8224	—	1.4621
		80	0.7869	0.9197	1.3280	1.5329	—	0.8134	—	1.4556
		40	0.7781	0.7910	1.3206	1.4462	0.7939	0.8227	1.3522	1.4605
	-25	50	0.7733	0.7857	1.3251	1.4435	0.7869	0.8183	1.3518	1.4658
		60	0.7647	0.7794	1.3250	1.4398	0.7839	0.8152	1.3500	1.4645
		70	0.7605	0.7754	1.3251	1.4355	0.7803	0.8121	1.3465	1.4589

第 1 圖 挥發油及び燈油の $-20 \sim -25^{\circ}\text{C}$ に於ける
メタノールに依る抽出處理の平衡關係の比較

2 表の上層の分離液の恒数より推定される如く、上層部に揮發油中の沸點低く比重小なる部分が移行して化學的構造の選擇性と共に物理的の選擇性をも併有するを示す。揮發油にありても 68°C を以て切換へ温度とすれば第 1 表に示せる之が水洗後の値に附近し。

摘要

無水メタノールに依り出雲抗產石油の直溜揮發油及び燈油分を處理せる結果を要約するに次の如し。

(1) メタノールと揮發油との混合物は 10°C 以上は如何なる

混合率に於ても混溶するを以て抽出は此温度以下なるを要し、燈油との間に於ては最低 35°C (=90% メタノール) なるを以て常温以下なれば任意の溶剤量にて抽出可能なり。

(2) 燈油に於ける溶剤の添加量と抽出効果との關係を脱溶剤油の比重、A.P. 及び濃硫酸に依る容積減少度より推定するに、一般に抽出温度の低き程又は溶剤添加量の少き程芳香族度の高き油を得(最高: $-20 \sim -25^{\circ}\text{C}$, 脱溶剤 40 wt% にて $d 0.935$), 非芳香族系油は温度の影響軽微にして溶剤量の多き程非芳香族度の高き油(最高: $+10^{\circ}\text{C}$, 脱溶剤 80 wt% にて $d 0.819$)を得。

(3) 上と同じ關係を揮發油に就いて見るに非芳香族系油は溶剤量の多き程 ($-20 \sim -25^{\circ}\text{C}$, 70% の時 $d 0.778$) 又芳香族系油は此量少き程 ($-20 \sim -25^{\circ}\text{C}$, 40% の時 $d 0.819$) 品質良し。揮發油、燈油共に脱溶剤油の得量は兩層油共品質の向上に反比例して著しく減少す。抽出温度の影響は観測せざりしも(2)と略同様なるべし。

(4) メタノールの最も特異となる點は平衡時上下に分層せる時の芳香族系油の上層層に於ける存在が、揮發油と燈油とに於ては全然逆にして、揮發油の場合は既報一般的の抽出型溶剤と同じく溶剤と共に下層部に集結するも、燈油の場合は比重大なる芳香族系油が多量の比重小なるメタノールに稀釋されて非芳香族系油の比重より小になりて上層部に移行し、下層部には殆どメタノールを含まず。

(5) 各層中の(油:メタノール)混合物の各成分への分離は揮發油、燈油共に蒸溜に依り 68°C 以下を除けば實用的に脱溶剤の目的を達す。

附記 加藤博士の御懇意なる御指導を謝す。

終