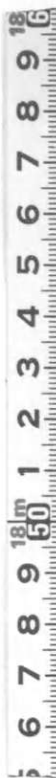


始



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)



臺灣産石油の溶劑抽出に關する研究

(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) 出礦坑産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点の上昇、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), 此の性質を利用し、低級アルコールを用ひる粗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)。此の石油炭化水素の物理性狀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解性をも具備す。譬へば H. Stäger (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), 森原・木村氏 (農化, 昭和 2, 3, 321~24; 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炭化水素の略同沸點成分に對する溶解度は一般にパラフィン系→ナフテン系→不飽和→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, 301)。譬へばメタノールのヘプタンに對する溶解度は n -化學用純品は n -を混入する工業用より小にして (J. S. S. Brame 及び T. G. Hunter, J. Inst. Petr. Techn., 1927, 13, 704), 亦共溶温度に於ても n -は i -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、從て溶解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 成分に對する共溶劑としてベンゼン、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炭坑原油より得たる直溜揮發油又は燈油分は芳香族炭化水素の含量甚だ多きため種種の溶劑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し得る處なり。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、炭素數の小なるアルコール類一般に共溶温度高く、例へば常溫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。

アルコールの含水量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) の混合溶劑の分類法に従へば抽出型と、非選擇的溶劑との組合せなれば、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, 388~389), エタノール及び n -プロピルアルコールを用ひ O. C. Bridgeman 及び E. W. Aldrich (J. Res. Nat. 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 ~ C_8 アルコールに於けるガソリンとの溶解度は C 數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炭坑産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劑添加の量的

第 1 表

共 溶 温 度 °C

アルコール名 及び 構 造 式	同 略記號	原料及 び品位	アルコ ール度 wt%	混合物中の アルコール wt% (注)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	備 考 及 び 文 獻	
メチル, CH_3OH	C_1	小島, 鹿印, 純	100	G K	m i	2.5	4.7	8.2	8.0	3.8	m		35.0	アルコール度 80 は G, K 共に全部はベンゾ ール, 29°(B-C); ヘキサ ン, 34°(F); n-ブタン, 17°(K); n-ヘキサン, 20.7°(B-G); テタロ キサン, 15.1°(B-G)	
			97.5	G K	i i	40.9	42.7	42.5	41.9	41.1	37.2	26.5	3.5		61.9
			95	G K	i i						60.5	48.5	27.6		m
			90	G K	i i										37.7
エチル, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	C_2	臺灣專 賣局, 無水	97.5	G K	m i	74.0	72.0	70.0	63.0	65.5	56.5	43.5	15.0	アルコール度 80 は G, K 共に全部はベン ゾール, m(B-C); n-ペン タン, 30°(K); n-ブタン , 37.5°(K); ヘキサン 或はテタロヘキサン或は ベンゾール, m(S)	
			95	G K	i i			40.8	35.0	28.3	21.2	11.8	ca-14		m
			90	G K	i i			67.5	64.5	56.0	47.3	38.3	22.7		—
n-プロピル, $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	C_3	メルク	95	G K	m m	31.0	m							アルコール度 80 は G, K 共に全部はベン ゾール, m(B-C); n-ペン タン, 30°(K); n-ブタン , 37.5°(K); ヘキサン 或はテタロヘキサン或は ベンゾール, m(S)	
			90	G K	m i	27.0	30.5	20.0	4.0	m					m
i-プロピル, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	C_3	メルク	90	G K	i i	30.5	12.8	m						アルコール度 80 は G, K 共に全部はベン ゾール, m(B-C); n-ペン タン, 30°(K); n-ブタン , 37.5°(K); ヘキサン 或はテタロヘキサン或は ベンゾール, m(S)	
			80	G K	i i	66.5	46.8	30.3	23.3	15.5	8.2	2.5	m		m
n-ブチル, $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	C_4	メルク 科学用	95	G K	i i	22	m							アルコール度 80 は G, K 共に全部はベン ゾール, m(B-C); n-ペン タン, 30°(K); n-ブタン , 37.5°(K); ヘキサン 或はテタロヘキサン或は ベンゾール, m(S)	
			90	G K	i i	30	m								m
i-ブチル, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	C_4	カール バム, 純	100	G K	m i	54	60	58	48	29	10	m		アルコール度 80 は G, K 共に全部はベン ゾール, m(B-C); n-ペン タン, 30°(K); n-ブタン , 37.5°(K); ヘキサン 或はテタロヘキサン或は ベンゾール, m(S)	
			97.5	G K	i i	55	65	60	45	20	m				m
			95	G K	i i	57	65	61	54	50	44	m			m
第2級ブチル, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$	C_4	カール バム	97.5	G K	m i	45	5	m						アルコール度 80 は G, K 共に全部はベン ゾール, m(B-C); n-ペン タン, 30°(K); n-ブタン , 37.5°(K); ヘキサン 或はテタロヘキサン或は ベンゾール, m(S)	
			95	G K	i i	39	43	47	41	m					m
第3級ブチル, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{OH}$	C_4	カール バム	97.5	G K	m i	54	48	41	m					アルコール度 80 は G, K 共に全部はベン ゾール, m(B-C); n-ペン タン, 30°(K); n-ブタン , 37.5°(K); ヘキサン 或はテタロヘキサン或は ベンゾール, m(S)	
			95	G K	i i	56	51	38	m						m
第1級イソミル, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	C_4	カール バム	97.5	G K	m i	ca19	m							アルコール度 80 は G, K 共に全部はベン ゾール, m(B-C); n-ペン タン, 30°(K); n-ブタン , 37.5°(K); ヘキサン 或はテタロヘキサン或は ベンゾール, m(S)	
				G K	i i	ca20	?	m							m
第2級イソミル, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$	C_4	カール バム	97.5	G K	m i	ca22	?	m						アルコール度 80 は G, K 共に全部はベン ゾール, m(B-C); n-ペン タン, 30°(K); n-ブタン , 37.5°(K); ヘキサン 或はテタロヘキサン或は ベンゾール, m(S)	
				G K	i i	ca24	m								m
第3級イソミル, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$	C_4	カール バム	97.5	G K	m i	ca20	m							アルコール度 80 は G, K 共に全部はベン ゾール, m(B-C); n-ペン タン, 30°(K); n-ブタン , 37.5°(K); ヘキサン 或はテタロヘキサン或は ベンゾール, m(S)	
				G K	i i	ca31	?	m							m

(注) G 揮発油, 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。
文獻欄の温度は単一化合物(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 Bontarie, 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. Künen, J. P., C. Z., 1912, I, 1290; B-G, Bronckere, Le de 及び
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 臨 界 共 溶 温 度

揮 発 油	揮 発 油	揮 発 油	揮 発 油	揮 発 油	揮 発 油	揮 発 油	揮 発 油	揮 発 油	揮 発 油
アルコールの種類	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9
アルコール度	100	97.5	90	100	97.5	95	90	100	97.5
臨界共溶温度 (C.S.T.)	8.3	43.5	31.5	61	66	48	55.5	66	68
C.S.T.に相當する溶剤量, wt%	41.5	35.0	16.5	22	18	28	16	18	18

境界を定め、以て該報の研究の豫備的實驗データを得んとす。

實 驗

供試直滴輕質油分は既報と同様出礦坑 R₁₀ 號の井戸元原油 (d₄²⁰ 0.8412) を常壓蒸溜して得たるものにして、揮発油分は沸點 → 175°C, d₄²⁰ 0.7960, n_D²⁰ 1.4500; A. P. 法に依り定量せる各族炭化水素(%), 芳香族 54.9, ナフテン族 8.9, パラフィン族 36.2 にして又燈油分は沸點 175~275°C, d₄²⁰ 0.8489, n_D²⁰ 1.4797, 98.7% H₂SO₄ に依る容積減少度 35.0%, A. P., 35.6°C なり。實驗裝置及び操作法は第 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藥所製印普通品及び臺灣專賣局製無水品を常法に依り精製し、其他のアルコールはカールバム社又はメルク社製にして試料の少きため他種實驗に供す。之等アルコールの含水量 (wt%) を作るには先づ供試 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り。之等アルコール又はその含水量と供試油との配合法は第 8 報に準ず。混合物の混濁點は C 數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~C₉ 中の 11 種の脂肪族アルコール又はその含水量と出礦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 間に於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、揮発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 數の増加は一般に共溶温度を低下せしむ (pri-i-C₄ 例外)。

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

同じ含水量のアルコールにては C 數の大なるもの程、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 油と溶劑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むるに第 2 表の如し。但し大部分のアルコールは (3) の型に屬す。併して此點はアルコールの含水量、C 數又は油と溶劑の配合量等との間に關聯せる規則的關係を見出し得ず。

(5) 輕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さな揮発油より共溶温度高し。

(6) C₁~C₉ アルコール中 C₄ のみは他の同じ含水量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 以下に於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発油の方が共溶温度高き時もあるも、此關係は他のアルコールに全くなし。又 C₅~C₉ 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關係なきが如し。

(第 17 報) 出礦坑産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べての配合量に於て混溶する場合少く (L. de Brouckère 及び A. Gillet, Bull. soc. chim., Belg., 1935, 44, 473~503; C. Z., 1936, I, 2779), 從てメタノールが此方面に實用するに反しメタノールは略ど用ひられず (D. A. Howes, The Sol. 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炭化水素の内高沸點部に対する程、溶解度減少するを以て、此性質を利用してメタノールを脱脂用溶劑として用ふ (Fritz Seidenshaur, F. P., 1922, 532494; C. Z., 1922, IV, 283; E. B. Hjerpe 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, 453486; C. A., 1935, 29, 832) はメタノールとベンジン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. Zwengal (Öl u. Kohle/Erzähl. u. Teer, 1935, 11, 608; J. Inst. Petr. Techn., 1935, 21, 401A) は同じく C₁~C₉ 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性狀に對するものなるも、化學構造に對する選擇的溶解性に就きては前報 (Howes, Brame-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 H₂O 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; 日化總, 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発油を處理して芳香族炭化水素を選擇的に抽出し、高オクタン價又は高メチル鉛効果の揮発油を得たり。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) は中油の中の硫黄及び酸素化合物を之に依り除去せり。M. Aubert 及び R. Duchene (Chaleur et Ind., 1934, 15 (169), 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。

本溶劑は既報の溶劑に比し沸點及び比重が低く、前者の性質は特に燈油の場合油・溶劑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溶解されて上層部に存在すると云ふ興味ある現象を起さしむ。

終