報 文

尿素脱ロウ法に関する研究 (第 2 報)

古 賀 雄 造*・長 谷 川 恵 之*

On the Urea Extraction Method. II.

Yūzō Koga and K. Hasegawa

1. 緒 言

前報において尿素脱ロウを行う場合、固体尿素あるいは水溶液の代りに尿素-KCl-H₂O 混合物を用いることが工業的な連続操作上便利であることを述べ、かつこの方法の応用によるアラビア原油を原料とするトランスホマー油製造に関する実験結果を例示した。筆者らはこの方法により引き続いてトランスホマー油よりも多少粘度の高い留分について脱ロウ実験を行った。その場合に尿素-KCl-H₂O 系脱ロウ法がいかなる結果をもたらすかについて検討した。

2. 実 験

2.1 試料油

東亜燃料の清水および和歌山工場で蒸留したアラビア産原油からの潤滑油留分で、大体の性状は次表のようなものである。いずれも寒冷時 (0~5°C) 室温浮遊するロウ分を除去してある。ただし以上の実験においてこのロウ分除去の影響を見るため除去しないままで使用した場合も多々ある。

表-1 原料油性状

試料番号	引 火 点	粘度, sec	凝 固 点
	COC °C	R 50°C	°C
A	194	62.9	-2.5
B	204	90.6	-2.5
C	—	98.2	-2.5

これらの原料油はそのままで、尿素あるいは尿素混合物との間に 3 hr のかくはんでは反応を起さなかった。この原因はいくつか考えられるがまず反応阻害物質の存在を考えなければならない。すでに Zimmerschied らは燈油中に反応阻害物質の存在を認め、これがイオウを含む物質であることを明らかにしたが、筆者らはきわめて多くの物質が本反応を阻害することを認めている。鉱油中に存在するこれらの阻害物質は重質の鉱油における

ほど多くかつ除去しにくいように見受けられる。

2.2 試料 A の脱ロウ

試料 A, B, C ともに上記のようにそのままでは 3 hr かくはんでは反応を起さなかった。筆者らはこの原因が反応阻害物質にあるものと考えて、それを除去する手段と思われる種々の試料油前処理を行つて見た。また反応に影響をおよぼすと考えられるいくつかの因子について検討した。まず試料 A についてここに述べる。

a) 反応阻害物質を除去するための原料油前処理および尿素付加物添加の効果

原料油の前処理としては下記表示のような方法をとった。処理条件について多少説明をする。白土接触口過は乾燥白土を添加し室温で接触口過を行う。硫酸使用の処理方法では原料油に対し 1 % (vol) の工業用 98 % 硫酸を使用してかくはんを行う。ソーダ使用の場合は 15°Be のものを 2 % (vol) 使用している。同一処理条件での列記はその処理順序で行うことを示す。なお尿素付加物添加による方法とは原料油にあらかじめ尿素付加物を添加しておいて反応を行わせるものである。

反応時間はいずれも 3 hr である。収率にバラツキの大きい原因は粘りような反応物であるため、たとえばブフナー吸引口過における水圧の変化、吸引時間の多少の差異なども影響しているものと考ええる。

以上のように原料油の前処理法としては、白土接触口過法により最も良好に反応阻害物質が除去される。13, 14, 16 の各々によるものは反応を起さなかった。これは硫酸処理、アルカリ洗浄などの前処理を行うと白土により除去されにくい形のものになるように考えられる。トランスホマー油においては第 1 報のように単に尿素混合物とかくはんさせるだけで反応が順調に進行することを考えれば、40 sec 粘度の留分が 60 sec 粘度台に重質になっただけで反応阻害作用がいちじるしく大きくなることがわかる。表-2 により白土処理が反応促進に有効なことがわかるが白土接触口過の場合の使用白土量によつては処理油が時日の経過とともに再び反応性を失うことを見出し、その確認のために行つた実験結果を表-3 に示す。接触口過は室温で行つた。

* 東亜燃料工業株式会社研究所 (静岡県庵原郡袖師町嶺) Tōa Nenryō Kōgyō Co. Ltd., Research Lab.

表-2 処理条件と反応性の関係

実験 番号	処 理 条 件	残 留 油		
		収率 %	曇り点 ℃	凝固点 ℃
2	そのまま	75	—	—
7	付加物 8% 添加	77	-17.5	-17.5
8	" 5% "	66	-17.5	-20
9	白土 2% 接触口過	72	-12.5	-15
10	" 5% "	63	-20	-20
11	" 10% "	65	-20	-20
12	" 20% "	76	-20	-20
13	硫酸 1%, 白土 2% 接触口過	—	—	—
14	硫酸 1%, カセイソーダ 2%, 水洗	—	—	—
15	硫酸 1%, カセイソーダ 2%, 水洗, 白土 2% 接触口過	72	-20	-20
16	接触口過カセイソーダ 2% 白土 2% 接触口過	—	—	—

註) 反応温度はいずれの場合も 23~25℃ の間にある。
 尿素はいずれの場合も原料油に対して 60% (wt)
 であり尿素付加物添加のときも同じである。

表-3 処理後の放置日数の影響

使用白土 量 %(wt)	処理後 の日数	尿 素 量 % (wt)			尿素材 水分%
		60	70	80	
2	0	反応す	反応す	反応す	18
2	2	せ ず	せ ず	せ ず	18
2	2	"	"	"	15
2	3	"	"	"	15
5	0	反応す	反応す	反応す	18
5	2	"	"	"	18
5	2	"	"	"	15
5	3	せ ず	せ ず	せ ず	15

註) 右欄の数値は使用した尿素混合物の尿素 100, KCl 10 に混合する水の重量割合である。

この結果から見て常温白土処理の場合使用白土量が少いほど処理油は早期に反応性を失つてくることがわかる。しかしながら白土口過のようなめんどろなことをしなくとも上記表-2(7,8) のように尿素反応付加物を添加すればよいことがわかる。尿素付加物が反応を促進することはすでに文献に知られ、また特許の多くが燈油との付加物を使用することを勧めている。しかし筆者らの実験の範囲ではいずれの反応生成物であつても大差なく、その意味からは目的の油との間にできた付加物の方が便利ではないかと思われる。また付加物はその生成時期の新旧は問わないようである。

尿素付加物の添加が反応を促進する際の機構は明らかではないが、付加物を油に添加し充分かくはんした後口

過した原料油が反応性を取りもどすことも見出している
 ので、付加物表面における阻害物質の吸着があることは
 ほぼ推定できると思われる。付加物による口過油に尿素
 反応を起こさせた脱口過油のデータを表-4 に示す。た
 だしこれに使用した原料油は粘度 90.6 sec の B 試料で
 ある。付加物は原料油とはほぼ同量使用している。この方
 法による場合は付加物を添加したままで反応を進める場

表-4 尿素付加物による処理原料油の反応

脱口過油	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
曇り点℃	-17.5	-15	-15	-15
凝固点℃	-17.5	-15	-15	-15

註) No. 1 は原料油を白土接触口過して反応させた。No.
 2 は No. 1 の反応付加物を使用し以下同様に前回の
 付加物により原料油を処理して反応を行わせた。

表-5 反応生成物の形状と条件

実験 番号	白土 処理 %	尿素材		反応, 性状	残 留 油		
		水分 %	使用 量%		収率 %	曇り点 ℃	凝固点 ℃
17	2	18	70	60 粒→細粒	68	-15	-17.5
18	2	18	80	20 "	72	-27.5	-27.5
19	5	18	70	20 "	62	-25	-25
20	5	18	80	10 粒→塊状	71	-25	-25
21	5	20	60	60 "	69	-20	-20
22	5	17	60	30 細粒	69	-25	-25
23	5	17	80	25 粒→塊状	71	-20	-20
24	5	15	60	30 細粒	71	-20	-20
25	5	15	70	15 "	67	-20	-22.5
26	5	15	80	10 粒→塊状	74	-22.5	-25
27	5	15	85	15 "	71	-27.5	-27.5
28	5	13	60	15 乳→細粒	67	-20	-22.5
29	5	13	70	10 細粒	73	-22.5	-22.5
30	5	13	80	15 乳化	64	-25	-25
31	5	13	85	— 塊状	—	—	—

- 註(1) この実験においては原料油は室温で白土口過して
 後ただちに使用したので白土量のみを掲げた。
 白土はいずれも市販活性白土である。
- (2) 表中水分とあるのは尿素材組成を尿素 100 : KCl
 10 としこれに対する水分比のみを変化したのでこ
 の比を掲げた。
- (3) 反応の開始はバラバラの尿素粒が乳濁状となり肉
 眼的にもはつきりとわかるのでこれによつた。
- (4) 反応生成物の形態中塊状とあるものは径 5~15
 mm の球状の塊でその内部は未反応の尿素や油が
 入っており、これによつて反応の円滑な進行が防
 止されかつかくはん動力の異状も起りやすい。粒
 とあるのはこれより以下 1~2 mm の径までのも
 ので以下同様に肉眼的に大体の判定を行つた。
- (5) 残留油収率のバラツキは反応進行の程度にもよ
 るが反応生成物の粘ちようさ、塊状化なども影響す
 る。

合よりもはるかに大量の付加物を必要とする。

表-4 に見る ように付加物 による処理は 5% 量の白土 処理に劣るとはいえ反応性を生ずる。また尿素付加物の 添加は反応を促進するけれども、生成した残留油の凝固 点がほかの方法で反応させた場合に比して特に低いとい うことはない。

b) 尿素材の使用量および水分

尿素混合物の使用した割合および組成 (水分含有量) により反応中に内容物が乳状、微粒状、粒状、塊状の ような種々の形状をとり、これが反応と反応操作上大なる 影響をあたえるので一応その外観的な程度を判定するた めつぎの試験を行つた。

表-5 の結果を見ると一般的に本試料油については尿素 材の水分が 13~20 の範囲において反応進行上はあまり 差異が認められないように考えられる。これはトランス ホーマー油の場合と同様に使用尿素量が多いためと考え られるし、尿素量が過大になれば反応物が塊状になつて 以後の操作に不都合となることも類似している。試料油 が比較的軽質であるから口過操作上も水分比は低目、尿 素量は 70% の方が安定性があり 80% を使用しない方が よいように考えられる。この試料油はトランスホーマー 材に比してワックス含有量が多いと推定されるので 60% 以下の尿素使用量による実験はあまり行わなかつた。

c) 反応時間の影響

以上の実験では反応時間はすべて 3 hr として行つて きたがこれは前報の結果および肉眼的には 3 hr で充分 反応が完了したように見受けられたからである。今回は 本試料油における脱ロウの限界を考える上からも必要な ので反応時間の影響を確かめて見た。試料油はやはり室 温口過を行つたものを用いた。

表-6 でわかるように白土処理原料については 3 hr 反

表-6 反応時間の影響

実験 番号	尿 素 材		残 留 油			反 応 時 間 hr
	水分 %	使用 %	収率 %	曇り点 ℃	凝固点 ℃	
25	15	70	67	-20	-22.5	3
32	15	70	62	-27.5	-27.5	5
33	15	70	58	-27.5	-27.5	6
52	15	75	—	-27.5	-27.5	6
29	13	70	73	-22.5	-25	3
40	13	75	64	-25	-25	5
41	13	75	69	-25	-25	6
42	13	75	59	-27.5	-27.5	7
30	13	80	64	-25	-25	3
43	13	80	65	-27.5	-27.5	5
44	13	80	55	-30	-30	6
45	13	80	35	-30	-30	7

註) 上表の試料油は白土 5% で処理してある。

応では充分でなく大体 6~7 hr を要するものと見られる。そして完全に抽出が行われれば凝固点は -30°C 以下に 達するものと考えられる。この場合収率が 表-5 の結果 に比して 13~19% 減少している。この ような反応の 遅延は反応する炭化水素分子の大きさの問題とその粘度 の増大との二つの原因が考えらるがおそらく後者の方が 大きいのであろう。したがって工業化の場合には希釈の 問題が起つてくるが、これは装置の形式および経済性に 大きな影響がある。この反応の遅延を促進する方法とし て、尿素混合物 (この場合には尿素 100 : KCl 10 とし水 分のみを変更した点、前の表と変らない) 中にメタノール を 1~2% 添加して実験をして見たがその促進効果は 認められなかつた。なお尿素混合物中の KCl の量の影響 を見るために尿素 100 : H_2O 17 として KCl の含有量を 10~15 の間に変化させて実験を行つて見たが、いづれ も残留油の曇り点および凝固点 -25°C を示しこの範囲 ではその影響は認められなかつた。

d) 留分の変化による影響

上記の試料油を再蒸留し 10% ごとの留分を取り、こ れを再調合してほとんど同様の粘度 ($R\ 50^{\circ}\text{C}$, 60 sec) としたものをを用いて尿素抽出を行い留分の広さの影響 を見た。

実験番号	試料油の 留分範囲	口 過 残 留 油		
		収 率 %	曇 り 点 ℃	凝 固 点 ℃
61	30~80	71	-17.5	-17.5
62	40~70	71	-20	-20
63	10~90	66	-20	-20

使用した尿素混合物は尿素 100 : KCl 10 : H_2O 13 のも ので尿素として 70%, 反応時間は 3 hr である。以上の 結果からは留分の広さによる影響は認められない。ただ しこれよりも粘度の低い留分の例 (未発表) では明らかに 狭い留分の脱ロウ効果が優れている例があるのでこの 場合は一般的な結果とはいいいにくい。

表-7 ロウ分を口過しない原料油の反応性

実験 番号	試料油 処 理	尿 素 量 %	反応開始 に至るま での時間 min	口 過 残 留 油		
				収率 %	曇り点 ℃	凝固点 ℃
35	せ ず	50	30	54	-20	-20
36	せ ず	60	25	53	-20	-20
37	せ ず	70	50	45	-25	-25
38	白土 5	60	25	54	-22.5	-22.5
39	白土 5	70	10	53	-25	-25

註) 上表の実験では白土処理の効果について見るととき 実験中は 2.1 の場合と異なり室温が高く (約 15°C) ワックスは析出していないので口過処理に際 するワックス分の減少を考慮する必要はないと思 われる。

e) ロウ分を除去(室温口過)しない原料油の反応性以上の結果は室温口過(0~5°C)によりロウ分の一部を除去した留分についての実験であつたが、口過しないものとの留出油を用いた結果を以下に示す。ただし用いた尿素混合物の組成は尿素 100 : KCl 10 : H₂O 15 のものである。なお反応時間は3 hr である。

以上の結果から本試料油は留出油を白土口過その他の前処理なしに反応させることがわかる。その原因は少量の結晶しやすいパラフィン分がまず速かに反応を起し、これが動機となつて反応が円滑に進行するものと思われる。そして一度生成した付加物が別に付加物を添加した場合と同様に作用するであろうことはいふまでもない。

残留油の曇り点や凝固点は大体今までの結果と一致しているが収率はいちじるしく減少して約 50% 付近である。これは増加したパラフィン分により生成した付加物の量が多くなつた反応生成物の粘ちようさなどの変化によりその中に残存する母液の量が増加したことがおもな原因と見られる。

2.3 試料B(粘度 R 50°C, 90.6 sec)の脱ロウ

つぎに試料油Bそのもの、およぼロウ分を室温口過しない凝固点約 +17.5°C の留出油そのままのものについて行つた実験結果を述べる。抽出に用いた尿素材組成は尿素 100 : KCl 10 : H₂O 15 のものである。反応は3 hr 行い、かくはん中の温度上昇が激しいので 25°C の水浴中で行つた。

表-8 試料油B類の抽出

試料油 処理法	尿素量 %	反応状態	口 過 残 留 油		
			収率 %	曇り点 °C	凝固点 °C
Bそのまま	70	—	—	—	—
そのまま	70	50 min 後反応	41	-10	-12.5
"	80	"	44	—	-12.5
5%付加物	70	添加後反応	46	-15	-17.5
2% "	70	18 min 後反応	38	-14	-15
"	80	8 min 後反応	60	-15	-17.5

註) 反応中の上昇温度は 25°C の外浴により抑えられて最高 30~32°C であつた。なお、表中の試料のうち第一行目だけがB試料であり、それ以下のは室温口過を行わない試料である。

今までの結果と同様析出しやすいワックスを含んだままのものが反応性がありまた反応中に少量の付加物を添加するのが反応促進上最も有効な手段のようである。活性白土による口過の効果も同様である。尿素混合物を80%以上(尿素換算値)用いることは反応物を塊状化しかくはんを困難にする。以上の結果から見てこの留分に対しては尿素混合物量を70~80%(尿素換算)で凝固点-17.5~-20°C のものが期待できる。収率は直接口過

油の部分はかなり低い溶剤で口層(反応生成物)を洗えば、なお相当量(20~30%)が洗浄液から期待できるので、これを加えれば70~80%に達するものと思われる。いずれにしてもこの粘度の油ではもはや溶剤による希釈あるいは洗浄は不可欠のものと思われる。反応生成物がいちじるしく粘ちようでかくはん動力を多く要する点および発熱の激しい点も考慮されなければならない。

2.4 試料C(粘度 R 50°C 98.2 sec)の脱ロウ

同様に試料Cについて尿素混合物による抽出実験を行つた。その結果を要約するとつぎのようになる。尿素材組成は尿素 100 : KCl 10 : H₂O 15 を用い使用量を原料油に対して70%(wt)とした。原料を前処理することなく尿素付加物を15%添加することにより反応は円滑に進行する。脱ロウ油の収率は直接口過のみでは6回の平均が37.5%に過ぎないが、生成した付加物を揮発油で洗浄した洗浄油からさらに平均33.8%得られた。反応は室温で3 hr 行つた。抽出油の平均曇り点は-15°C、凝固点は-17.5°C であつた。反応の状況と収率などから希釈または生成物の洗浄が必要であることは前記試料Bの場合と同様である。

試料Cよりも重質の潤滑油留分についても二三の実験を行つたが上記の結果と特に異なつた所は見られず、いずれもいくらかの付加物の添加により円滑に反応は進行した。粘度の増大とともに反応物が粘ちようとなりかくはんの困難は増し直接口過の収率は減少するが付加物を洗浄した洗浄油からの収率を加えれば抽出油の収率は70~80%で差はない。曇り点および凝固点は漸次上昇し粘度R50°C 380 sec 程度のもものでは-10~-12.5°C になる。図-1はこの粘度と尿素抽出によつて到達が可能だと思われる凝固点との関係を示したものである。

図-1 原料油粘度と脱ロウ油の凝固点

アラビア原油にあつては重質留分においてもそのロウは主として直鎖状ないしそれに近い構造を有する炭化水素よりなるのでブライトストックにおいてさえも尿素抽出法が有効である。ただしこのような重質の部分において本法がほかの脱ロウ法に比して有利なのか否かは不明

である。

脱ロウ後の油は抽出または硫酸洗浄などいずれの処理を行うにしても一たん水洗または湯洗を行つてからすることが必要である。油中に残存する尿素あるいはアンモニアのようなアルカリ性物質が後の処理の妨害をし特に乳化の原因となりやすいからである。硫酸洗浄によつて脱ロウ油の凝固点が上昇することはほとんど認められない。

3. 結 言

前報に引続きアラビア原油中の潤滑油留分を尿素、塩化カリおよび水の混合物により処理して脱ロウする実験を行つた結果を報告した。その結果本法により到達できる脱ロウ油の凝固点は粘度とともに上昇することを確認した。また反応促進のために尿素付加物を添加することならびに白土口過の有効なることを知つた。さらに粘度の高い原料油を用いるに際しては希釈剤を用いる方がよいことを推定した。(昭和 31 年 6 月 22 日受理)

脂肪酸アミド-*N*-メチルスルホン酸ナトリウム の水溶液の安定度ならびにその耐酸, 耐アルカリ, 耐硬水性について

芳 崎 徳 蔵*

Studies on the Stability, the Acid Resistance, the Alkali
Resistance and the Hard Water Resistance of the Fatty
Amide-*N*-Methyl Sulfonic Acid Sodium Salt Solutions.

Tokuzō Yoshizaki*

脂肪酸アミド-*N*-メチルスルホン酸ナトリウムと脂肪酸アミド-*N*-メチル-*N*-エチルスルホン酸ナトリウムを比較すると、その活性基において前者はアルデヒド誘導体であり後者はグリコール誘導体とみなし得るので、前者が後者より不安定であることは一応考えられる。その程度のいかんによつては実用上重大な問題となる。また界面活性剤の具備しなければならない条件の一つとしてその水溶液の酸、アルカリ、硬水中の塩類に対して安定であることが必要であることはいうまでもない。このような観点から脂肪酸アミド-*N*-メチルスルホン酸ナトリウムの水溶液の安定度およびその耐酸、耐アルカリ、耐硬水性をラウリン酸アミド-*N*-メチルスルホン酸ナトリウムおよびオレイン酸アミド-*N*-メチルスルホン酸ナトリウムについて検討し総括してこれら 2 種の化合物がラウリン酸アミド-*N*-メチル-*N*-エチルスルホン酸ナトリウムおよびオレイン酸アミド-*N*-メチル-*N*-エチルスルホン酸ナトリウムとともにラウリルアルコール硫酸エステルナトリウムおよびオレイルアルコール硫酸エステルナトリウムより優れたものであることを認めたのでその結果について述べる。

実 験 の 部

実験に用いた各試料ならびに原料の分析数値は表-1に示すがその調整はつぎのようにして行つた。

(1) ラウリン酸アミド-*N*-メチルスルホン酸ナトリウム さきに発表した著者の方法¹⁾に準じたもので、表-1に示されているラウリン酸アミド 1 部 (wt) ホルムアルデヒドビスルフィット縮合物 3 部 (wt) の混合物を 180~185°C で 6 hr 反応させて得たものを粉末としアセトン抽出によつて未反応物を完全に除去した後、水から再結晶してホルムアルデヒドビスルフィット縮合物を除いて得た。

(2) オレイン酸アミド-*N*-メチルスルホン酸ナトリウム 表-1に示されているサザンカ油脂肪酸アミドを用い、このものの 1 部 (wt)、ホルムアルデヒドビスルフィット縮合物 3 部 (wt) の混合物を 180~185°C で 6 hr 加熱して得たものを粉末としアセトン抽出によつて未反応物を完全に除去した後、エチルアルコール抽出によつてホルムアルデヒドビスルフィット縮合物を除去した。

(3) ラウリン酸アミド-*N*-メチル-*N*-エチルスルホン酸ナトリウム Guenther 氏の方法²⁾に準じたもので、表-1に示されているラウリン酸と塩化チオニルより得たラウリン酸塩化物 1 mol を-*N*-メチル-*N*-エチルスルホン酸ナトリウム 1 mol の 50% 水溶液に 20°C 以下でかきまぜながら滴下し、ついで 50°C で 30 min 反応を続け後反応内容物を中和し、乾燥後エーテルで未反応物質を充分に抽出し去つた後、エチルアルコールに

* 一方社油脂工業株式会社(大阪市港区三先町3の102)
Ippōsha Oil Industries, Ltd.