尿素アダクト法の鉱油留分に対する応用に関する研究 (I)

揮発油の脱パラフィン*

矢 田 直 樹**

A Study on the Application of Urea Adduct Method on Mineral Oil Fraction (I)

Extraction of Paraffins from Gasoline Fraction

by Naoki Yata

Summary : Urea treatment of Aramco crude gasoline fraction (b.p. 40~225°C ; ASTM) increased its octane number by approximately 10 units. Notable increase in octane number was observed in the high boiling range of this gasoline. Agitation of gasoline during contact with urea will cause considerable loss in gasoline but its loss can be minimized by percolating the gasoline through urea packed column. Increase in the octane number is more efficiently effected by recycling the eluted gasoline instead of a single-pass contact method. The adduct in the urea column was arranged in accordance with the number of carbon atoms of *n*-paraffins, similar in principle to that of elution chromatography.

I. 緒 言

ガソリンから尿素法で *n*-パラフィン成分を抽出除去すれば、当然の結果としてオクタン価は向上する。最近、「分子フルイ」によるガソリンの脱パラフィン法が発表され¹⁾、その有用性が注目されている。25°C では *n*-ヘキサンの尿素アダクトは非常に不安定であり、ガソリン中の *n*-ヘキサン以下の炭素数をもつ *n*-パラフィンを尿素アダクトとして抽出することは、ほとんど不可能であるが、「分子フルイ 5 A型」は吸着孔の大きさが尿素アダクトのトンネルの内径 (約 4.9 Å) にほぼ等しく、*n*-パラフィンを容易に収着し、この種合成ゼオライトは、尿素の水素結合によって生成したアダクトのトンネルよりも、熱的に安定であり、室温下 *n*-ペンタンも容易に収着される。したがって揮発油の脱パラフィンに関する限り、尿素法は、効果において「分子フルイ」法に対抗できないように思われる。

しかしながら、尿素法で抽出される *n*-パラフィンを比較的多量に含むガソリン、たとえばアラムコ系ガソリン留分に対しては、尿素法は有効な脱パラフィン法として応用できるもので

ある。著者は、尿素充テン塔を用いるパーコレーションで、能率よく脱パラフィンが行なわれることを見いだした²⁾。本報では、普通の尿素処理法による効果を検討するとともに、尿素充テン塔法について比較したのでまとめて報告する。

II. 試 料

原油ガソリンはアラムコ系の b.p. 46~225°C 留分である。これの性状は表 1 にまとめた。尿素は市販品を 50%水溶液から再結晶した m.p. 132~133°C のものである。メタノールは市販の特級品を 2 回蒸留して用いた。

III. 実験方法

(a) 普通の尿素処理法

ガソリン 1,500 cc に対し、平均 100 メッシュの粉末尿素を、それぞれ 135, 270, 405, 540 および 675 g と、メタノールを尿素に対して 10%ずつ加え、0~5°C に保ちつつときどきかきまぜ、2 hr 後、冷却下に吸引口過する。ろ液は水洗して、アニリン点、屈折率およびオクタン価を測定し、アダクト部は温水分解し、*n*-パラフィン分を分離した。

(b) 尿素充テン塔法

内径 5 cm, 高さ 150 cm のガラス管に尿素 (平均 70 メッシュ) 約 600 g を充テンし、メタノール、アセトン、水などを活性化剤として、尿素層上部から添加して潤おし、1,000 cc のガソリンを 100 cc/30 min の流下速度で流下すると、尿素層上部の結晶がしだいに光沢を失い、アダクトの生成を認める。

流下が終了すれば、カラム底部からゆるやかに吸引して残留油分をできるだけ流出させる。循環法ではこの流下油分をさらにカラム上層から流下させることを繰り返した。各流出油は水洗して、(a) と同様に処理し、カラム内のアダクトは直接温湯を通過させて分解し、*n*-パラフィン分を分離した。このアダクト分解は、80°C でベンゼンまたはトルエンを通過させても可

表 1 原料ガソリンの性状

比 重 (d_4^{20})	0.750
屈 折 率 (n_D^{20})	1.4170
アニリン点 (°C)	55.8
オクタン価 (リサーチ法)	35.8 (単味)
分 留 性 状 (ASTM)	
初 留	46°C
10 %	50°C
20 %	62°C
50 %	108°C
90 %	197°C
最 終	225°C

* 昭和36年2月7日受理

** 日本鉱業株式会社 Nippon Mining Co., Ltd.

能である。

尿素カラムによる *n*-パラフィンの分布試験では、内径 2 cm、長さ 70 cm のガラス管に尿素を充填し、1 滴のメタノールを上層にしみ込ませてから、ガソリンを徐々に流下し、ガソリンがカラム底部に至れば流下を中止して、そのまま 2 hr 放置する。次に底部から吸引して、アダクトを作らなかった油分を流出させ、カラムを 10 cm ごとに切断して各部を温水にとかし、分離パラフィン分の屈折率を測定する。

IV. 実験結果と考察

(a) 尿素処理の効果

普通の尿素処理による結果を表 2 にまとめた。これによると、尿素量の増加にともなうパラフィン除去量も多くなり、アニリン点低下、屈折率上昇にしたがって、オクタン価が向上する。No. 4 および No. 5 の処理油を尿素で再処理しても、これらの性状に変化を認めず、これから、本法によって尿素処理すると、最高約 10~11 vol% の *n*-パラフィン分が除去され、オクタン価が約 46 となることがわかる。表 1 の結果と比較すると、オクタン価上昇率は約 10 である。

図 1 は表 2 で得た各パラフィン部を集めて、Podbielniak 精密分留装置で分留した分留曲線である。これによると抽出パラフィン部には *n*-ヘキサン (b.p. 69°C)、*n*-ヘプタン (b.p. 98.5

表 2 尿素処理の効果

No.	原料 ガソリン (cc)	尿素量 (g)	アダクト (g)	<i>n</i> -パラフィン部			脱パラフィン油			オクタン 価* (単位)
				(cc)	n_D^{20}	アニリン 点 (°C)	(cc)	n_D^{20}	アニリン 点 (°C)	
1	1,500	135	169	38	1.4080	75.2	1,320	1.4105	56.4	38.2
2	"	270	324	62	1.4099	75.2	1,250	1.4111	55.7	40.6
3	"	405	486	120	1.4090	74.3	1,130	1.4121	55.2	45.5
4	"	540	654	162	1.4094	73.2	1,050	1.4129	53.9	46.0
5	"	675	790	160	1.4092	73.5	980	1.4128	53.7	45.9

* リサーチ法 オクタン価

図 1 *n*-パラフィン分に分留曲線

図 2 蒸留分割成分の留出量とオクタン価

表 3 分割蒸留分のオクタン価

留 出 量 (vol%)	尿 素 処 理 油		原 料 ガ ソ リ ン	
	沸 点 範 圍 (°C)	オ ク タ ン 価* (単 位)	沸 点 範 圍 (°C)	オ ク タ ン 価* (単 位)
0~20	~67	75.0	~68.5	72.0
20~40	67~95	50.0	68.5~95	46.0
40~60	95~122	40.5	95~130	34.5
60~80	122~150	33.5	130~155	22.0
80~100	150~218	30.8	155~222	15.0

* リサーチ法 オクタン価

°C)、*n*-オクタン (b.p. 125°C)、*n*-ノナン (b.p. 150°C)、*n*-デカン (b.p. 174°C) および *n*-ウンデカン (b.p. 191°C) の存在が明確である。表 1 の分留性状から推察して、*n*-ドデカンの存在も考えられるが、これはきわめて少量であろう。

原料および尿素処理ガソリン (表 2 の No. 5) を 20% 留出ごとに普通の 2 l 蒸留ガマでカットし、各分割留分の沸点範囲とオクタン価を対比すると、表 3 のようになる。これを見ると、低沸点部のオクタン価が高く、高沸点部のオクタン価が低い傾向は、原料ガソリンと尿素処理ガソリンのいずれにも認めるが、高沸点部になるほど、オクタン価に与える尿素処理効果が大きい。すなわち、沸点 120°C 以上の留出分に対しては、10 以上のオクタン価上昇が認められる。これを図 1 とあわせて考えると、この原料ガソリンのオクタン価低下の主要因をなしている *n*-パラフィンは *n*-オクタン以上の炭素数をもつものであるといえる。図 2 は表 3 の関係を図示したもので、尿素処理が、高沸点成分に対して有効であることが明瞭である。

(b) 尿素充填塔を用いる方法

ガソリンの尿素処理では、蒸発損失を防ぎ、かつ生成アダクトの安定性を保持するために、冷却下に行なうか、または、かきまぜを極端に避けるべきである。尿素充填塔によるパーコレーション法は蒸発損失を防げるのみでなく、原料ガソリンの流下速度を調節したり、処理油を再循環することができるから、この点好都合である。

表4 パーコレーション法の効果

活性化剤 種類	%対尿素	循環* 回数	脱パラフィン油				n-パラフィン部	
			収率 (vol%)	アニリン 点 (°C)	n_D^{20}	オクタン 価	収率 (vol%)	n_D^{20}
水	4.5	0	88	54.8	1.4105	39.5	10.5	1.4099
"	12.0	5	84	52.8	1.4133	46.0	11.8	1.4091
メタノール	6.3	0	85	54.0	1.4120	45.5	12.0	1.4088
"	6.3	4	87	53.2	1.4130	47.0	11.7	1.4090
エタノール	10.0	0	84	54.0	1.4120	45.7	11.2	1.4098
"	5.0	4	86	53.2	1.4130	47.0	10.9	1.4092
アセトン	20.0	1	83	52.8	1.4128	46.3	11.5	1.4087
"	20.0	2	83	52.0	1.4135	48.5	11.6	1.4097

* 循環回数0としたのは、循環を行わず、1回通過で得られた結果である。

表4は、活性化剤としてメタノール、エタノール、アセトンおよび水を用い、カラム法で得た処理油およびn-パラフィン部の収率と性状を示したものである。これによると循環回数を増加すると、脱パラフィンの進行が著しくなる。活性化剤として水はやや劣るが、循環回数を多くすると、メタノールなどと同様な結果を得る。一般にカラムの上層で最初にできるアダクトが、脱パラフィンの効果（アダクトの生成）を助長しているようにみえる。これはおそらくアダクト結晶種がアダクト生成能の向上に寄与する原理¹⁾と共通なものであろう。

表4の結果を表2と比較すると、活性化剤としてメタノール、またはアセトンを用いてパーコレーションし、循環を行わないものは、オクタン価が45.5、46.5と、表2の結果に近似するが、循環が進行すると、メタノールの4回循環油で47.0、アセトンの2回循環油で48.5と、オクタン価上昇が顕著になる。すなわち普通の尿素処理法（表2）よりも、パーコレーション法のほうが脱パラフィンの効果が良好である。これは尿素相とガソリン相との接触が、より理想的に行なわれ、蒸発損失も少ないことなどにもよるであろうが、それ自身不安定なアダクトを作るパラフィン（たとえば3-メチルヘプタン）も、n-デカンのような安定なアダクトを作る物質と共存すると安定化される²⁾から（共存効果）カラム内で、ゆるやかな接触が行なわれると、このような現象が起きやすいのであろう。

(c) n-パラフィンの分布

尿素カラムによるn-パラフィンの分布試験の結果を表5に示した。これによると、下層に近づくにつれて屈折率が低下し、尿素カラム法が、いわゆる溶出クロマトグラフィー（elution chromatography）と類似した原理で行なわれている

表5 尿素カラム内のn-パラフィン分布

上層	n_D^{20}	推定 n-パラフィン
	1.4165	C ₁₀ +C ₁₁
	1.4160	C ₁₀ +C ₁₁
	1.4089	C ₉ +C ₁₀
	1.4080	C ₉ +C ₁₀
	1.4040	C ₈ +C ₉
	1.4000	C ₈
	1.3902	C ₇ +C ₈
下層		

ことを暗示する。すなわち、カラムの上層部では比較的分子量の大きいn-パラフィンがアダクトを作り、下層に至ればしだいに分子量の小さいもの（比較的安定なアダクトを作るもの）がアダクトとなり、分子量の大きさにしたがってn-パラフィンが分布している。

もし、低分子量のn-パラフィンのアダクトが、それよりも高分子量のn-パラフィンと接触すれば、置換が起り、高分子量n-パラフィンを多く含むアダクトに変化するから³⁾、カラム内でも、このような現象が起るであろう。この現象と(b)で述べた共存効果とが、カラム法によると、ほぼ理想的に行なわれ、したがって循環回数の増加にともなって脱パラフィンの効果が向上すると思われる。

V. 総括

アラムコ系のガソリン留分を尿素処理してn-ヘキサンからn-ウンデカンに至るn-パラフィンを抽出除去し、脱パラフィン油のリサーチオクタン価（単味）を約10だけ上昇させた。この尿素処理の効果は原料ガソリン中の高沸点成分に対して特に顕著に現われる。

尿素カラムを用いるガソリンのパーコレーションでは、処理油の再循環によって普通のバッチ法よりも効果的な脱パラフィンが行なわれ、オクタン価上昇度も約12となる。尿素カラム内で、n-パラフィンアダクトはn-パラフィンの分子量にしたがって逐次的に分布し、溶出クロマトグラフィーと類似した原理によってアダクト生成が段階的に行なわれると考えられる。

参考文献

- 1) W.F. Frantz, et al., *Petrol. Refiner*, **38**, (4), 125 (1959).
- 2) 矢田, 小川, 特許, 219,710 (1956).
- 3) 矢田, 石油誌, **3**, 306 (1960).
- 4) W. Schlenk, Jr., *Ann.*, **565**, 204 (1949).
- 5) 赤井, 矢田, 工化, **58**, 747 (1955).