論文

尿素による重油の脱ロウ*

矢 田 直 樹**

Urea Dewaxing of Residual Oil

by Naoki Yata*

Summary : Residual oil from Yabase (Japan) crude was dewaxed with urea using the methanol-benzene solvent mixture. Filterability of adduct and adductibility itself was found to be reduced considerably when the benzene content of the solvent mix exceeded 90 vol%. The temperature ranging from 30~50°C does not affect the adductibility, while the filterability improves with an increase in temperatures. Treatment of the residual oil with MEK-Urea adduct improved both the adductibility and filterability under the room temperature. The distillation under vacuum (5 mmHg) of urea-dewaxed oil (pour point -29°C) and solvent-dewaxed oil using MEK-toluene (pour point -27.5°C) indicated that the pour point of each distillate fraction does not differ much with the solvent-dewaxed oil, but increases as the fraction becomes heavier with the urea-dewaxed oil.

1 緒 言

一般に鉱油中のアスファルテンとかレジン成分は、尿素アダクトの生成を著しく妨害する^{1)~4)}から、これら成分を最も多量に含む重油留分の尿素アダクト生成はきわめて困難である。したがってアダクト生成における溶剤条件、温度などの物理的条件を厳密に選択する必要がある。著者は、メタノールとベンゼンの混液を用いる重油の尿素処理における処理条件を決定するとともに、メチルエチルケトンと尿素との間に生成するアダクトを重油に添加した場合、きわめて良好なアダクト生成を認めたのであわせて報告する。

また、重油をメチルエチルケトン-トルエン混合溶剤を用いて低温下に脱ロウし、その脱ロウ効果を上記尿素脱ロウ油と比較するために、おのおのを減圧蒸留した留出油の性状について検討した。

2 実 験 法

2.1 試 料

実験に使用した重油は八橋原油(秋田)から得たもので、比重(d_{4}^{20})=0.930、流動点 20°C である。

尿素(m.p. 131°C)は市販品そのもの、メチルエチルケトン(これを MEK とする)(b.p. 78~80°C)、ベンゼン(b.p. 79~80°C)、メタノール(b.p. 64~65°C)は使用前に2回蒸留した。

2.2 *n*-パラフィン量の決定

重油 100 g に対して尿素を 20, 40, 60, 80, 100 g 作用し、メタノール 10~25 cc とベンゼン 50~200 cc を加えて 1 hr 激しくかきまぜる。つぎにアダクト部を吸引口過、使用尿素量に対し 5 倍量のベンゼンを用いて洗浄後減圧乾燥してからヒョウ

量し、使用尿素量から差し引いて *n*-パラフィン付加量とした。ロ液からは溶剤を留去し、その流動点を測定した。

2.3 メタノール-ベンゼン混液を溶剤とするアダクト生成

重油 100 g を三ツ口フラスコにとり、80 g の尿素を作用する。つぎにメタノールとベンゼンの混液(B/M とする)で、ベンゼンが 70~98 vol% のものを作用し、逆流コンデンサーを付け、30~60°C に保ちつつ 1 hr 激しくかくはんし、内径 5 cm の吸引ロートを用いて減圧口過する。真空ポンプと吸引フラスコ間に連結した圧力計が常圧になるまでの時間をもって口過時間とし、アダクト部は 500 cc のベンゼンで洗浄、減圧乾燥してヒョウ量、2.2 と同様にして付加パラフィン量を求める。

2.4 MEK アダクターによるアダクト生成

600 cc の MEK (メチルエチルケトン) をビーカーにとり、20°C 以下に保ちつつゆるやかなかくはん下 400 g の尿素(水分を 1% 内外含む)を徐々に加える。添加が終了すれば、さらに 30 min 放置して MEK アダクトの生成を完結させる。添加した尿素はアダクト生成によって増量し、結晶構造の変化に伴って尿素結晶に特有の光沢を失う。この MEK アダクトをアダクターとする。アダクターとは、「おきかわり」アダクト生成法^{1), 5), 6)}における低分子量反応体によるアダクトのことである。

上記 MEK アダクターを室温(24.5°C)にて 465 g の重油に加え、約 1.5 hr かきまぜ、吸引口過して約 2 l のベンゼンでアダクト部を洗浄し、ロ液からはベンゼンと MEK を留去して脱ロウ油とした。

2.5 溶剤脱ロウ

MEK とトルエンの 1:1 (vol) 混液を重油に対して 3 倍容量加え、-30~-32°C に約 1 hr 保ってから、その温度で吸引口過する。ロート上に析出した黒色ワックス成分は、その温度

* 昭和 39 年 9 月 4 日受理

** 日本鉱業株式会社水島製油所 Mizushima Refinery, Nippon Mining Co.

に冷却した上記混液で徐々に洗浄し、洗液はロ液に合し、溶剤を留去して脱ロウ重油とした。

3 実験結果と考察

3.1 *n*-パラフィン含有量

重油の一定量に対し、尿素量を変化させて加えた結果を表1に示す。これによると、尿素 80 g の使用で付加パラフィン量 16.1 g, 100 g で付加パラフィン量 15.7 g で、本実験に使用した重油中の *n*-パラフィンは、ほぼ 16% であるといえる。尿素/*n*-パラフィンの重量比でアダクトの組成をあらわせばだいたい 3.5~3.8 になる⁹⁾から、図1のように尿素量-付加パラフィン量関係をプロットすると、*n*-パラフィン含有量が明確化する。

図1 尿素量と付加パラフィン量との関係
(点線は尿素/パラフィン重量比を3.8と見なした標準曲線)

表1 重油の *n*-パラフィン含有量

重油 (g)	尿 素 (g)	メタノール (cc)	ベンゼン (cc)	洗 淨 ベンゼン (cc)	アダクト (g)	付加パラフィン (g)	ロ液の流動点 (°C)
100	20	12.0	30	100	26.3	6.3	-1
"	40	12.0	50	200	50.5	10.5	-10
"	60	12.5	70	300	73.0	13.0	-15.5
"	80	22.5	80	400	96.1	16.1	-29.5
"	100	23.0	100	500	115.7	15.7	-29.0

3.2 メタノール-ベンゼン混液を使用する尿素脱ロウ

3.2.1 ベンゼン濃度の影響

メタノールとベンゼンの混液を活性化剤および希釈剤として使用した結果を表2にまとめた。B/M 溶剤中のベンゼン量が多くなると口過が困難になり、かつアダクトの収率は低下する。重油のようにアスファルテン成分を比較的多量に含む場合には、生成アダクトの口過が一般に困難となるが、メタノールの量が増加すればアダクト生成量も多くなり、生成アダクトの粒子が口過助剤的な作用をして口過を容易とさせるか、あるいはメタノールがアスファルテン成分を油中に分散させるためとも考えられる。

表2によれば、B/M 溶剤中のベンゼンの濃度 98 vol% ではアダクト生成量が極端に少なく、90 vol% 以下が最適条件であ

表2 B/M 溶剤の組成の影響

重油 (g)	B/M 溶剤		尿 素 (g)	温 度 (°C)	口過時間 (min)	付加パラフィン (g)
	ベンゼン濃度 (vol%)	添加量 (cc)				
100	70	70	80	40	3.5	16.1
"	75	"	"	"	2.0	15.8
"	80	"	"	"	2.5	16.0
"	90	"	"	"	5.5	15.1
"	95	"	"	"	7.0	10.5
"	98	"	"	"	13.5	5.7

表3 温度の影響

重油 (g)	B/M 溶剤		尿 素 (g)	温 度 (°C)	口過時間 (min)	付加パラフィン (g)
	ベンゼン濃度 (vol%)	添加量 (cc)				
100	80	70	80	30	9.5	15.5
"	"	"	"	40	3.0	15.8
"	"	"	"	50	2.5	16.0
"	"	"	"	55	2.5	15.8

るといえる。

3.2.2 温度の影響

尿素アダクトの熱安定性は、一般に系内にベンゼン等の芳香族溶剤が共存する時に著しく低下する。また、*n*-パラフィンアダクトの熱安定性は、その炭素数の増大に伴って向上する。本実験に使用した重油中の *n*-パラフィンは $C_{20} \sim C_{40}$ の炭素数に相当するものと推定され、これのアダクトの熱安定性は大きく、表3によると、30~55°C の範囲内で実験したところでは、アダクトしたパラフィンの収率にほとんど変化がない。口過時間は温度上昇とともに短縮される。

3.2.3 溶剤添加量の影響

B/M 溶剤の添加量は、この溶剤中のベンゼン濃度が 90 vol% 以下である限り、口過効率およびパラフィン収率に対して大きな影響を与えない。表4によるとベンゼン濃度 80 vol% で、重油に対し 30~100 vol% 添加の範囲内では、結果に明確な相違が見られない。

表4 混合溶剤の影響

重油 (g)	B/M 溶剤		尿 素 (g)	温 度 (°C)	口過時間 (min)	付加パラフィン (g)
	ベンゼン濃度 (vol%)	添加量 (cc)				
100	80	30	80	40	3.0	15.9
"	"	60	"	"	2.0	16.2
"	"	90	"	"	3.5	15.6
"	"	100	"	"	4.0	15.8

以上の結果から、B/M 溶剤中のベンゼン混合量が増加すると、口過効率およびアダクト生成能が同時に低下するが、ベンゼン量が 90 vol% 以下になると、溶剤使用量の多少にかかわらず口過効率およびパラフィン収率に与える影響は大きくないといえる。

4 MEK アダクターによる脱ロウ

MEK アダクターを室温下にて重油に作用した結果を表5に示した。この場合、かくはんは比較的容易であり、1.5 hr 後もアダクターの外観には変化はないが、表5からもわかるように、*n*-パラフィンの収率は約 16% で、表2~4 におけると同様に、ほぼ完全な脱ロウが行なわれている。

表5 MEK アダクターによる脱ロウ

重油 (g)	MEK アダクター (g)	アダクト (g)	<i>n</i> -パラフィン部 (g)	脱ロウ油	
				収得量 (g)	流動点 (°C)
465	485	474	71.8	390	-29

MEK アダクターを使用する方法の特徴は、アダクト部の別けがきわめて容易なことである。表5と同様条件下で、表2~4 におけると同様の口過試験を行なったところ、口過時間は 0.5 min であった。

5 溶剤脱ロウ

表6に溶剤脱ロウの結果を示す。重油ワックスの低温口過は非常に困難であり、口過および洗浄に約3hrを要した。溶剤脱ロウにおいては、口過および洗浄の温度とほぼ同程度の流動点を持つ脱ロウ油が得られ、表6におけるように、 -30°C の脱ロウ温度で得た脱ロウ油の流動点は -27.5°C である。

表6 溶剤脱ロウ

重油 (g)	溶 剤 (cc)	脱ロウ 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	洗浄溶剤 (cc)	ワックス量 (g)	ワックス量 (% 対重油)	取得量 (g)	流動点 ($^{\circ}\text{C}$)
500	1,680	-30	600	71.5	14.3	424	-27.5

* メチルエチルケトン (50 vol%) とトルエン (50 vol%) 混液

6 脱ロウ油の減圧蒸留留分の性質

表5および表6で得た脱ロウ油を減圧蒸留(5 mmHg)して得た各留分の性質を表7にまとめた。これによると、各脱ロウ重油のうちで尿素脱ロウしたものは、その低沸点部分が特に流動点が低く、高沸点になるにしたがって流動点の上昇が認められる。すなわち、この重油中に含まれる高流動点成分には、 n -パラフィン以外のものが多量に存在することがわかる。一方、溶剤脱ロウにおいては、冷却晶出によるワックス分離を応用するのであるから、高流動点成分の大部分が析出するはずであり、脱ロウにあたっての冷却温度とほぼ同程度の流動点を各留分が示すといえる。表7によると、C留分が -31°C である以外は $-20\sim -25^{\circ}\text{C}$ 流動点であり、もとの脱ロウ重油の流動点が -27.5°C であることを考慮すると、尿素脱ロウ重油からの各留分ほどの流動点の差は無い。

表7の各留分の沸点範囲は、尿素脱ロウしたものと、溶剤脱ロウからのものとで多少異なるが、

図2 減圧蒸留各留分の流動点

表7 減圧蒸留留分の性状

沸点範囲 ($^{\circ}\text{C}$, 5 mmHg)	記 号	留出量 (vol%)	比 重 (d_4^{15})	屈折率 (n_D^{20})	流 動 点 ($^{\circ}\text{C}$)
(1) 尿素脱ロウ油					
88~155	A	20	0.875	1.4800	<-60
155~213	B	"	0.907	1.5050	-36
213~281	C	"	0.928	1.5180	-13
281~350	D	"	0.954	1.5320	-2
(2) 溶剤脱ロウ油					
86~146	A	20	0.845	1.4710	-25
146~199	B	"	0.896	1.4980	-22
199~252	C	"	0.928	1.5147	-31
252~348	D	"	0.954	1.5319	-20

これらを、それぞれ A, B, C, D の各留分として、留分-流動点曲線を描くと、図2のようになる。図2におけるそれぞれの曲線は著者が潤滑油留分について検討した結果と良好に対応し⁷⁾、重質成分中に含まれる高融点成分中には原油の種類を問わず、 n -パラフィンが少ないことは Gopalan⁹⁾ の実験結果とあわせて考えると興味がある。

7 総 括

メタノール-ベンゼン混液を溶剤とする重油の尿素脱ロウを行なうとき、温度上昇に伴ってアダクト口過が容易となるが、 $40\sim 55^{\circ}\text{C}$ の範囲ではアダクト生成能に与える影響は少ない。また混液中のベンゼン濃度が90 vol%を越えようと口過時間が延長され、しかもアダクト生成能も低下する。

MEK アダクトをアダクターとして重油に作用すると、室温下で効率よい脱ロウが行なわれ、アダクトの口過はきわめて容易となる。

尿素および溶剤による脱ロウで得た脱ロウ重油の流動点がほぼ等しくても、これを減圧蒸留して得られる分留成分の流動点は尿素脱ロウ油では重質になるにしたがって高くなるが、溶剤脱ロウ油では各留分ともに流動点に大差がない。

参 考 文 献

- 1) 矢田, 石油誌, 3, (4), 306 (1960).
- 2) 矢田, 石油誌, 2, (4), 369 (1959).
- 3) 矢田, 工化, 59, 1411 (1956).
- 4) 矢田, 工化, 60, 1143 (1957).
- 5) 赤井, 矢田, 工化, 58, 747 (1955).
- 6) 赤井, 矢田, 特許(日本鉱業) 224,903 (1956).
- 7) 矢田, 工化, 62, 807 (1959).
- 8) Redlich, O., et al., J. Am. Chem. Soc., 72, 4153 (1950).
- 9) Gopalan, K.V., IVth World Petrol. Congress, Sect. III/B (1955).