



Title	脱蠟に関するパラフィンの二三の性質について
Author(s)	石田, 貞
Citation	低温科学, 1, 141-147
Issue Date	1944-12-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/17390
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_p141-147.pdf



脱蠟に関するパラフィンの二三の性質について

石 田 貞*

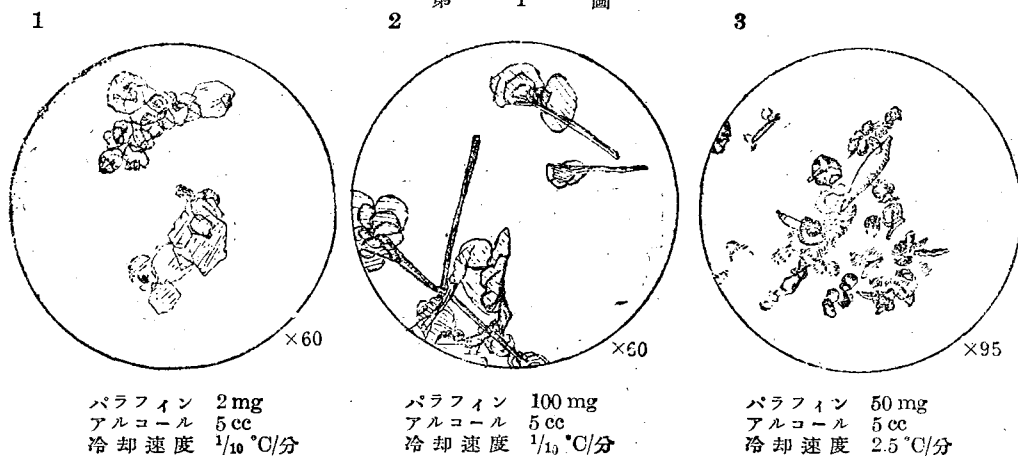
脱蠟操作を実施するにあつて参考とすべく、パラフィンの性質を二三実験したものを報告する。

§ 1. パラフィンの結晶

溶剤脱蠟法にて石油中に含有されてゐるパラフィンを析出する時、パラフィンは無定形となる場合と、結晶する場合とがある。析出パラフィンが無定形となるのは、石油中にアスファルト、樹脂状物質等が含まれてゐるためであると言はれ⁽¹⁾⁽²⁾、又結晶には針状結晶と板状結晶とがあり、Ferris⁽³⁾ や Padgett⁽⁴⁾ に依れば結晶形はパラフィンの種類によつて決定されるが、田中⁽⁵⁾ に依れば冷却速度及び溶液の粘度によつて同一パラフィンも針状となり或は板状となる。而して脱蠟操作中析出パラフィンを濾過する場合、壓搾濾過には板状結晶である方が好都合であると言はれてゐる。それらの點に關聯して、パラフィンの結晶形を決定する條件を、先づ純粹パラフィンの場合について調べた。

試料は融點 $+46\sim+48^{\circ}\text{C}$ の市販の純粹パラフィンを用ひた。試験管中に種々の濃度のアルコール溶液を作り、約 $+60^{\circ}\text{C}$ から種々の速さで冷却し、パラフィンを析出させて、その一滴をガラス板上に取つて顯微鏡で見た。觀察時の温度は室温である。

第 1 圖

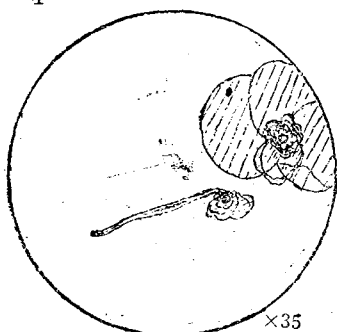


* 北大低温科學研究所報告. No. 13.

三菱石油株式會社川崎製油所研究部.

第 1 圖

4



×35

パラフィン 30 mg
アルコール 5 cc
冷却速度 $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}/\text{分}$

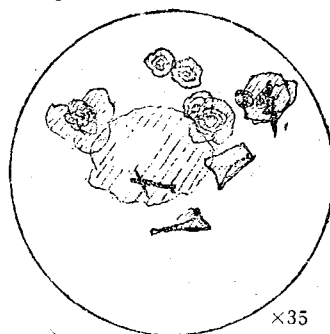
5



×170

パラフィン 10 mg
アルコール 5 cc
冷却速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$

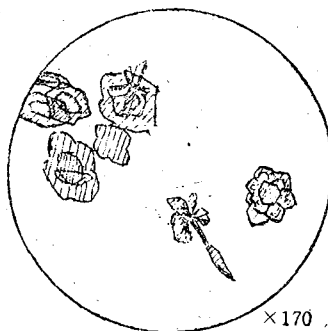
6



×35

パラフィン 15 mg
アルコール 5 cc
冷却速度 $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}/\text{分}$

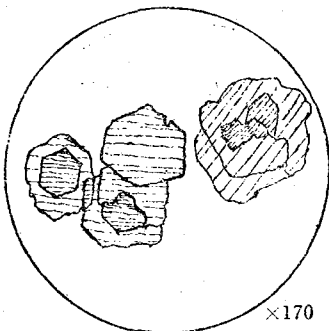
7



×170

パラフィン 5 mg
アルコール 5 cc
冷却速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$

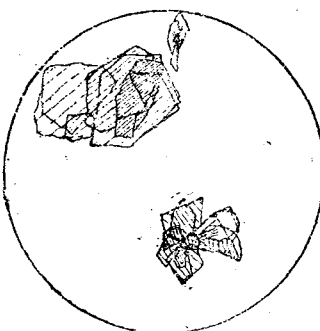
8



×170

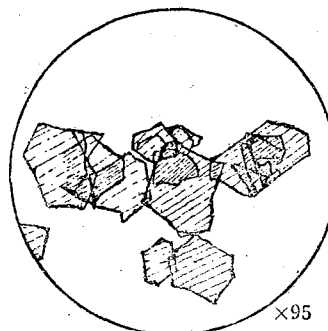
パラフィン 2.5 mg
アルコール 5 cc
冷却速度 $\frac{1}{3}^{\circ}\text{C}/\text{分}$

9



パラフィン 40 mg
アセトン 5 cc
冷却速度 $\frac{1}{5}^{\circ}\text{C}/\text{分}$

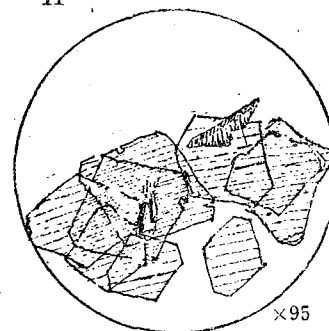
10



×95

パラフィン 10 mg
アセトン 5 cc
冷却速度 $\frac{1}{5}^{\circ}\text{C}/\text{分}$

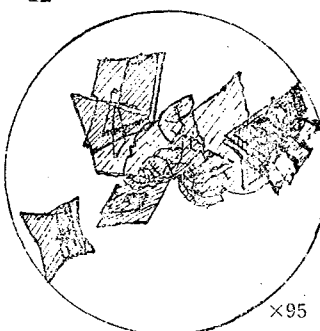
11



×95

パラフィン 50 mg
アセトン 4 cc
ベンゼン 1 cc
冷却速度 $\frac{1}{5}^{\circ}\text{C}/\text{分}$

12



×95

パラフィン 50 mg
アセトン 2.5 cc
ベンゼン 2.5 cc
冷却速度 $\frac{1}{5}^{\circ}\text{C}/\text{分}$

その結果、冷却速度のみでは結晶形を變へる事は出来なかつたが、同じパラフィンを用ひて、濃度を變へる事によつて、針狀結晶になつたり、板狀結晶になつたりする事を確めた。第 1 圖 1

は板狀結晶の一例である。これは溶液より析出させる場合に生じ、田中⁶⁾に従つて斜方晶系に屬する結晶と考へられる。これに反して、アルコールに +60°C に於いても猶未溶解部分のある程多量のパラフィンを加へ、白濁するまで振盪して冷却すると針狀結晶が出來た。第 1 圖 2 は、緩くり冷却して結晶を充分發達させた針狀結晶である。多くは針狀の管の一方が漏斗狀に開いてゐる。この現象は溶液中に浮游するパラフィンの微粒子から結晶する場合には、結晶主軸の方向に結晶が發達し、微粒子が少くなると漏斗狀に開いて板狀に近くなることを示唆する。針狀結晶には常に板狀結晶が混在するが、これは針狀結晶析出後、溶液から析出されたものであらう。次に第 1 圖 3~8 は、冷却速度を變へて比較したものである。3, 5, 7, は 2°C/分 の急冷を、4, 6, 8, は $\frac{1}{10}$ °C/分 の緩冷をした場合である。そして、3~6 は飽和量以上にパラフィンを加へた場合で冷却速度に拘らず針狀結晶を含んでゐる。3 は小針狀結晶とほとんど圓に近い板狀結晶とより成る。4 は大きな針狀結晶と板狀結晶を示す。5 には完全な針狀結晶は見られず、深皿形、コップ形の結晶となつたのは、結晶主軸の方向に充分發達するだけのパラフィン微粒子がなかつたためであらう。6 は左右に二ケづつある短い黒線が針狀結晶である。7, 8 はパラフィンの完全なアルコール溶液より析出させた場合で共に板狀結晶のみである。7 中の線條は針狀結晶のやうに見えるが、實は板狀結晶を斜に見たものである。第 1 圖 9~12 は、溶劑を變へて觀察した例である。9 はパラフィン 40 mg, アセトン 5 c.c. の場合で、未溶解部分があり、従つて右下の如きコップ狀の結晶が出來た。10~12 はパラフィンが全部溶解した場合で、板狀結晶のみが生じた。以上の如く純粋なパラフィンをとかけた時、例へば針狀結晶の場合に急激に冷却すると、結晶は小さくなり、完全な針狀とならず或はコップ狀となつたりするが、結晶形は冷却速度によつて本質的な變化はしない。(石油中のパラフィンの結晶形については § 3 にて記す。)

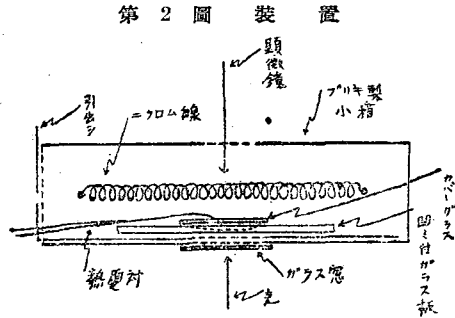
§ 2. パラフィンの析出溫度、溶解溫度

石油中にあるパラフィンが冷却により析出した場合、溫度を析出溫度より少し位は上げてても再び溶解しないと考へられる。この溫度範圍が判れば、脱蠟操作中何らかの理由で少し溫度が上昇してもその儘操作をつづけ得られるし、或は故意に溫度を上昇させ、少しでも粘度を下げた操作を容易にする事が出来る。問題は冷却の最終溫度に於いて析出したパラフィンが再び溶解する溫度を測定する事であるが、これは觀測が困難であるから、冷却中に析出し始める溫度と、析出後再び加熱して全部溶解し終る溫度とを測定し、その差を求めた。試料油は Osage Wide Cut Lub. Dist. で、溶劑はアセトンとベンゾールとを用ひた。

試料油をそのまま溶劑に溶かして顯微鏡で見ると、+50°C 附近に於いても溶解せざる固形物があるのが見られた。これはその時までには溶解し終つたものと異り、塵と思はれたから次のやうにして取り除いた。即ち室溫にて、試料油を充分のベンゾールに溶かし濾紙にて濾過する。その濾液より減壓蒸溜でベンゾールを追ひ出したものを試料として用ひることとした。此の時塵と一緒に一部のアスファルトとパラフィンとが濾別されて、凝固點が 3°C 降下して +18°C となつ

たが、石油中のパラフィンの一般的性質を見る爲めには差支へないと考へられる。

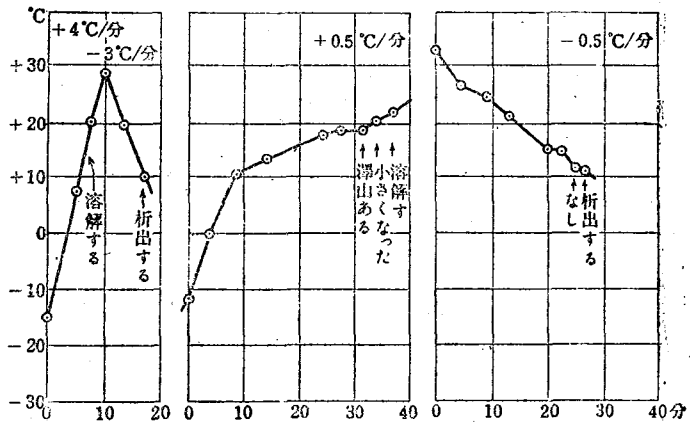
実験装置、(第2圖)「引出」付ブリキ製の小箱(10×5×3.5cm)を作り、上下に穴を開ける。上の穴より顕微鏡を入れ、ガラスを付けた下の穴より照明する。この中にニクロム線の電熱線を入れ、スライダックで加熱を調節する。冷却は-30°Cの低温室で実験を行つたから、その室温を利用した。直径1.5cm、深さ2mm程の窪みのあるガラス板に細溝を付けて銅コンスタンタン熱電對を差し入れ、この窪みに資料を二三滴入れてその温度を測る。勿論資料の上にはカバーガラスを掛ける。このガラス板を「引出」



に載せて小箱に出し入れする。

第3圖 析出、溶解温度測定実験の例
組成：試油 20 析出温度 +11°C
アセトン 20 溶解温度 +22°C
ベンゼン 60

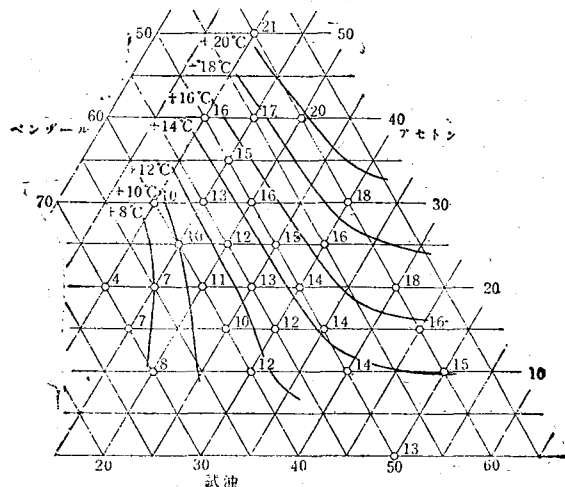
結果、最初 +35°C 附近まで加熱し、所要の速さで冷却する。パラフィンが析出する場合は、微細な粒子の出現を認めてより 1°C と降下しないうちに顕微鏡の視野一杯に、判然と認め得る程に生長した結晶が見られる。併し加熱溶解する場合は、溶解温度前 3~2°C



から析出物は小さくなり次第に消失するので、溶解温度の決定に困難を感じる場合もあつた。又析出及び溶解の温度は、冷却、加熱速度が 5°C/分以下に緩ければ、速度によつて変化することはなかつた。一例を第3圖に示す。

第4圖 析出温度圖

工業上に於けるアセトン・ベンゼン脱蠟法の三者の混合割合は、第4圖に於けるアセトン 15%、25% の二線と試油 20%、30% の二線との間である⁽⁶⁾から、それを中心として実験した。結果は第4、5、6圖である。工

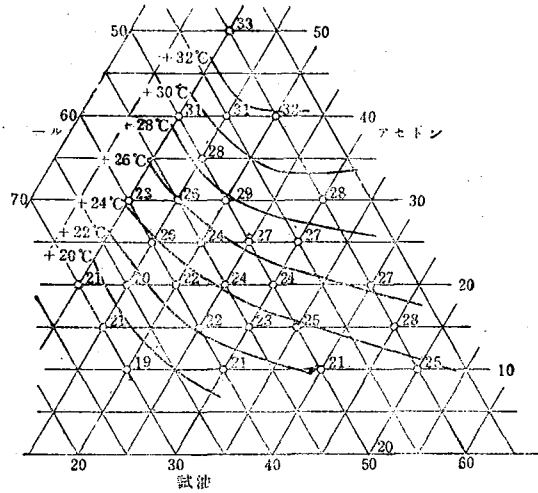


業上使用する範圍に於いては析出温度は平均 +12°C, 溶解温度平均 +24°C 差は 12°C であつた. 一般に析出, 溶解の兩温度は, ベンゾールが少くなり試油が多くなるに従つて高くなり, 又試油少くベンゾール多い所と試油多くアセトン少き所とに兩温度の差の大きくなる所が出来た.

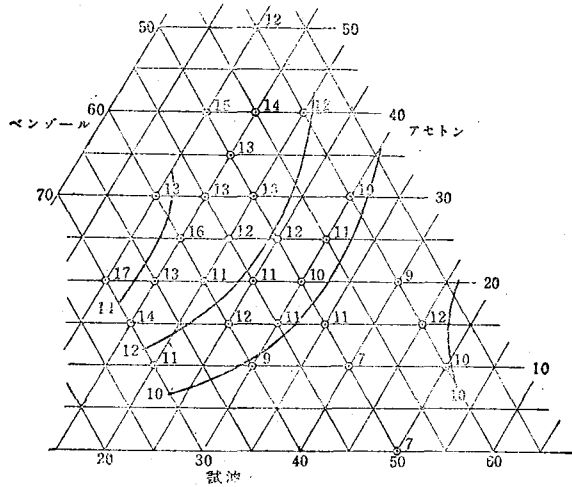
§ 3. 石油中のパラフィンの結晶

§ 2 に述べた實驗即ち石油中のパラフィンの析出に於いても, 冷却速度は結晶形に影響を與へず, 常に第7圖 1 の如き圓形に近い板狀であつた. 併し塵を除かぬ油の場合には除塵試油の場合と同じ割合にて溶劑に溶解させても, 針狀と板狀との結晶が混在してゐた. そして試油が多量になるに従つて針狀結晶の数が多くなつた. 第7圖 2 は板狀結晶が比較的多かつたので板狀結晶のみを撮つたものである. 3, 4 の場合はほとんど針狀結晶ばかりであつた. 塵を取除いた試油は一緒にアスファルト分まで取除かれてゐるに反し

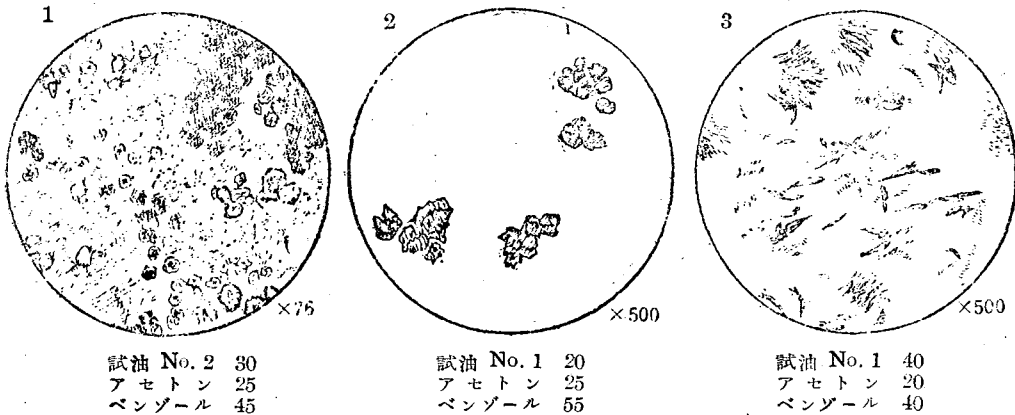
第 5 圖 溶解温度圖



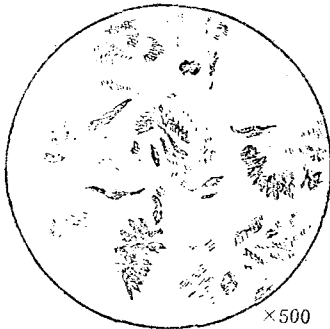
第 6 圖 溶解, 析出兩温度の差



第 7 圖 註 試油 No.1...除塵せぬ試油, 試油 No.2...除塵した試油.



4 第 7 圖



試油 No.1 25
アセトン 25
ベンゼール 50

て、取除かぬ試油はアスファルト分が存在するため此の差異が生ずるのであらう。(1,2) 此のアスファルト分は析出パラフィンの發達を妨げる傾向があつて、冷却速度 $1/10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、測定温度 -25°C にて、前者を用ひた場合は平均 0.03 mm の大きさであるが、後者を用ひると平均 0.007 mm となり $1/5$ 程小さくなる。故に脱アスファルトは充分行はないと實際操作中濾過布の目をつめてしまふやうな事も起るであらう。

§ 4. 冷却速度と結晶の大きさ

§ 2, 3 と同じ實驗装置を用ひ、冷却速度を次の 4 通りに變へて、結晶の大きさとの關係を求めた。

1. 冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で初めから終りまで急冷する。
2. 冷却速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で初めから終りまで緩冷する。
3. パラフィンの析出温度以前は、急冷 ($10^{\circ}\text{C}/\text{分}$) し、それ以後は、緩冷 ($1^{\circ}\text{C}/\text{分}$) する。
4. パラフィンの析出温度以前は、緩冷 ($1^{\circ}\text{C}/\text{分}$) し、それ以後は、急冷 ($10^{\circ}\text{C}/\text{分}$) する。

結果は次の表である。

組	成		$10^{\circ}\text{C}/\text{分}$	$1^{\circ}\text{C}/\text{分}$	$10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ $-1^{\circ}\text{C}/\text{分}$	$1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ $-10^{\circ}\text{C}/\text{分}$
	除蠟試油	アセトン				
25	20	55	0.015 mm	0.022 mm	0.020 mm	0.013 mm
25	15	60	0.010	0.017	0.017	0.012
20	20	60	0.010	0.020	0.017	0.010
30	20	50	0.010	0.019	0.017	0.012

當然豫想される如く、緩り冷却すれば結晶は大きくなり、急に冷却すれば小さくなつたが、又パラフィン析出温度以前の冷却速度は大きさに對して影響なく、その温度以後、緩冷すれば全體緩冷した場合と同じ程の大きさとなり、析出温度以後急冷すれば、以前に緩冷しても小さくなる。故に脱アスファルトを充分行ひ、パラフィンの析出温度以後の冷却速度に注意を拂へば、脱蠟は比較的容易になるであらう。

§ 5. 要約

1. 純粹パラフィンを溶劑より析出させる場合、
 - a). 飽和量以上の多量のパラフィンを加へ、パラフィンの融點以上に熱して振盪白濁せしめてそれから冷却すれば針狀結晶が得られる。
 - b). 溶液から析出せしめた場合、板狀結晶となる。

2. 石油中のパラフィンをアセトン・ベンゾール溶液から析出させる場合、アスファルトの存在は、結晶の發達を阻害し、又針狀結晶にする傾向がある。

3. アセトン・ベンゾール溶液に於いて、パラフィンの析出、溶解兩温度の差は一般に 12°C 前後である。

4. パラフィンの結晶の大きさに關しては、析出しはじめてからの冷却速度が大いに影響する。終りに臨み、この研究は北海道帝國大學附屬低温科學研究所分室に於いて行はれたもので、終始懇篤なる御指導を賜つた中谷宇吉郎教授には深厚なる感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) R. Fu-steig: Refiner, Vol. 16, (1937), 472.
- (2) L. D. Jones and F. E. Blackly: Ind. Eng. Chem., Vol. 21, (1929), 318.
- (3) S. W. Ferris, H. C. Cowles and L. M. Henderson: Ind. Eng. Chem., Vol. 23, (1931), 681.
- (4) F. W. Padgett, D. A. Hefley and A. Henrikson: Ind. Eng. Chem., Vol. 18, (1926), 832.
- (5) 田中芳雄: 工業化學雜誌, 卅一編, 954, 961.
- (6) The Science of Petroleum, (1938) p. 1964.