HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	メタノール水溶液に依る低温タールの溶剤精製
Author(s)	西田, 正; Nishida, Tadashi
Citation	北海道大學工學部彙報, 6, 171-176
Issue Date	1952-09-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40498
Type	departmental bulletin paper
File Information	6_171-176.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

メタノール水溶液に依る低温タールの溶剤精製

西　田　　正

(昭和27年2月29日受理)

Solvent refining of low temperature tar with methanol-water-solution

Tadashi NISHIDA

As to solvent refining of low temperature tar, various organic solvents including glycerine, ethylenglycol, triethanol amine, phenol-solution and some alcohol-solutions have been proposed.

Among them methanol-water soultion seems to be superior to the others in view of good separating efficiency.

In this experiment, solvent refining by methanol-water solution were carried out systematically on 11 kind of tar oils having different contents of acidic oils respectively. The results obtained here are summarized as follows:—

1) The content of acidic oil in the tar oil and the concentration of methanol in solvent were higher, higher were the purity of acidic oil and the yield of oils transtfered into the solvent as well.
2) The concentration of methanol in solvent is higher, greater was the loss of neutral oils obtainable in cases where the equal quantity of acidic oils were extracted from any definite tar throughout the experiments.

要　　旨

低温タールから酸性油を分離することは低温タールの工業的利用の見地から重要な問題で，古くから苛性ソーダ水溶液による抽出法，各種の有機溶剤による抽出法，或は特殊な處理法として高温高壓水[2),6),10)]に依る抽出法が研究されている．

有機溶剤に依る抽出法としては，グリセリン[3)]・エチレングリコール[7)]・トリエタノールアミン[7)]・含水アセトン[1)]・含水蟻酸[1)]・含水フェノール[9)]・含水アルコール[4),7),8),11),5)]等を溶剤とする研究が行はれたが，著者の見解では，此等の中でメタノール水溶液が比較的抽出効果が良く，又入手し易い點で他の溶剤よりも優れてゐると思はれる．

メタノール水溶液による抽出に就いての既報の研究[4),7),8),11)]には，タールの酸性油含有率が異る試料に就いて系統的に行つた實驗の報告がないので，此の點に關して實驗を行つた．此の外溶剤比*の變化に依る影響のデーターを補足した．

尙ほ本報告はメタノール水溶液を用ひて，充塡塔に依るタール酸性油の連續向流抽出を行ふための準備階段として行つたものである．

* メタノール水溶液(cc)：試料タール(cc)

實 驗 の 部

本研究に用ひた試料油は富士製鐵室蘭製鐵所製の粗低溫タールを蒸溜して得たもので，常壓沸點範圍 180～300°C の中油分である．その性狀の概略は，比重 (d_4^{16}=) 0.934，蒸溜性狀は 10% 溜出點 200°C，50% 點 237°C，90% 點 290°C で，組成は中性油 65.5 vol%，酸性油 32.0 vol%，鹽基性油 2.5 vol% である．酸性油・鹽基性油は夫々 10% 苛性ソーダ，10% 硫酸に對する吸收減量に依つて定量した．酸性油は比重 (d_4^{16}=) 1.03，10% 溜出點 200°C，50% 點 222°C である．上記の試料油の外に種々の酸性油含有率の試料油を調製して用ひたが，其等は中油分に酸性油のみを添加したり，或は適當量の 10% 苛性ソーダに依つて酸性油の一部を除去した後水洗したものである．添加した酸性油は中油分を 10% 苛性ソーダで抽出して得られるタール酸ソーダに 10% 硫酸を殆ど中性になる迄加へて遊離する酸性油を水洗したものである．

溶劑は市販のメタノールに水を加へ，メタノール濃度 90% (d_4^{15}=0.824)，80% (d_4^{15}=0.850)，70% (d_4^{15}=0.875)，60% (d_4^{15}=0.899) の水溶液を調製して用ひた．

實驗は，上記の試料油を分液漏斗に 50 cc とり所望の溶劑比で 10 分間振盪した後靜置し，精製層，抽出層の 2 層を分離して夫々 100～110°C まで蒸溜し，溶劑を除去した得た精製油及び抽出油の秤量分析を行つた．

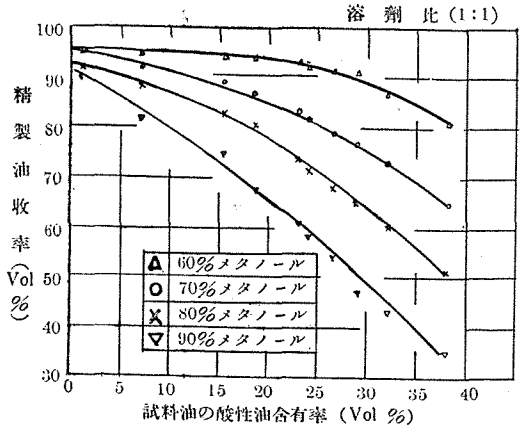
抽出溫度は 18～20°C である．尙ほ試料油中の鹽基性油はその量が少いので，實驗データーには鹽基性油を中性油に含めた．

溶劑比 1:1 で，各種の酸性油含有率の調製試料油に就いて行つた實驗結果を第 1 表及び第 1，2，3 圖に示した．

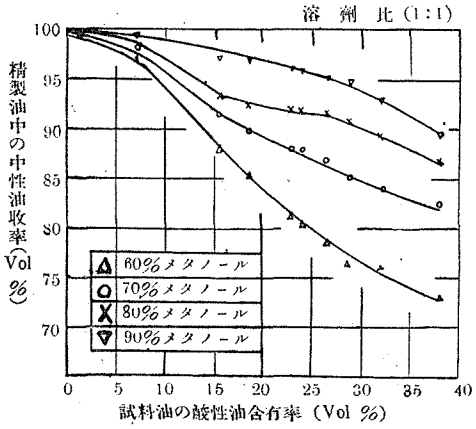
第 1 表 供試油の酸性油含有率の影響 (溶劑比 1:1)

アルコール濃度 (%)	收率 (vol%)		精製油成分 (vol%)		抽出油成分 (vol%)	
	精製油	抽出油	中性油	酸性油	中性油	酸性油
Series 1 (供試油の酸性油含有率：38.0 vol%)						
90	35.0	65.0	89.5	10.5	47.0	53.0
80	51.0	49.0	87.0	13.0	36.0	64.0
70	65.0	35.0	82.5	17.5	24.0	76.0
60	81.0	19.0	73.0	27.0	15.0	85.0
Series 2 (供試油の酸性油含有率：32.0 vol%)						
90	43.0	57.0	93.0	7.0	49.0	51.0
80	60.0	40.0	89.5	10.5	35.0	65.0
70	73.0	27.0	84.0	16.0	25.0	75.0
60	87.0	13.0	76.0	24.0	14.5	85.5
Series 3 (供試油の酸性油含有率：28.8 vol%)						
90	47.0	53.0	95.0	5.0	50.0	50.0
80	65.0	35.0	91.0	9.0	34.5	65.5
70	77.0	23.0	85.0	15.0	25.0	75.0
60	91.0	9.0	76.5	23.5	18.0	82.0

アルコール濃度 (%)	収率 (vol%)		精製油成分 (vol%)		抽出油成分 (vol%)	
	精製油	抽出油	中性油	酸性油	中性油	酸性油
Series 4 (供試油の酸性油含有率：26.4 vol%)						
90	54.0	46.0	95.5	4.5	49.5	50.5
80	68.0	32.0	92.0	8.0	34.5	65.5
70	79.0	21.0	87.0	13.0	23.0	77.0
60	91.5	8.5	78.5	21.5	19.0	81.0
Series 5 (供試油の酸性油含有率：24.0 vol%)						
90	58.5	41.5	96.0	4.0	49.0	51.0
80	71.5	28.5	92.0	8.0	35.0	65.0
70	82.0	18.0	88.0	12.0	22.0	78.0
60	92.0	8.0	80.5	19.5	25.0	75.0
Series 6 (供試油の酸性油含有率：22.8 vol%)						
90	61.0	39.0	96.0	4.0	48.0	52.0
80	74.0	26.0	92.0	8.0	35.0	65.0
70	83.5	16.5	88.0	12.0	22.5	77.5
60	93.0	7.0	81.5	18.5	25.0	75.0
Series 7 (供試油の酸性油含有率：18.4 vol%)						
90	68.0	32.0	97.0	3.0	49.0	51.0
80	81.0	19.0	92.5	7.5	35.0	65.0
70	87.0	13.0	90.0	10.0	27.0	73.0
60	94.0	6.0	85.5	14.5	25.0	75.0
Series 8 (供試油の酸性油含有率：15.6 vol%)						
90	75.0	25.0	97.0	3.0	47.0	53.0
80	83.0	17.0	93.5	6.5	37.5	62.5
70	89.5	10.5	91.5	8.5	30.0	70.0
60	94.0	6.0	88.0	12.0	28.0	72.0
Series 9 (供試油の酸性油含有率：7.12 vol%)						
90	82.0	18.0	99.5	0.5	62.5	37.5
80	88.0	12.0	99.5	0.5	43.0	57.0
70	92.0	8.0	98.5	1.5	38.0	62.0
60	94.5	5.5	97.0	3.0	35.0	65.0
Series 10 (供試油の酸性油含有率：1.0 vol%)						
90	90.0	10.0	100.0	0	90.0	10.0
80	92.0	10.0	100.0	0	87.5	12.5
70	95.0	5.0	100.0	0	80.0	20.0
60	95.0	5.0	100.0	0	80.0	20.0
Series 11 (供試油の酸性油含有率：0 vol%)						
90	91.0	9.0	100.0	0	100.0	0
80	92.5	7.5	100.0	0	100.0	0
70	95.5	4.5	100.0	0	100.0	0
60	96.5	3.5	100.0	0	100.0	0



第1圖 (Series 1～11)

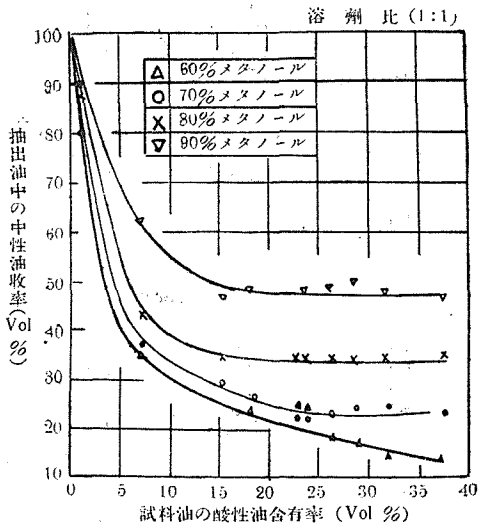


第2圖 (Series 1～11)

第1圖に依れば試料タールの酸性油含有率が高い程，又溶劑濃度が大きい程精製油量は少く，抽出油量は多い．

第2圖に依れば試料タールの酸性油含有率が高い程，又溶劑濃度が小さい程精製油中の中性油收率が少く，酸性油が多く殘る．

第3圖に依ると，抽出油中の中性油は溶劑濃度が大きい程多い．又試料タール中の酸性油含有率が略々 15～30% を越えると夫々の溶劑濃度に就いて抽出油中の中性油混入率は大略一定値に近くなる．併し試料タールの酸性油含有率が 38% (筆者の實驗範圍) よりも遙に大きい場合には當然零に近くなることは豫想される．



第3圖 (Series 1～11)

又實驗結果によると，同一試料油から同一量の酸性油を抽出する場合，濃度の高い溶劑を用ふれば抽出回數が少くてすむが抽出油中の中性油混入率が多くなり，從つて精製油の損失が大きい．濃度の小さい溶劑では其の逆になつて精製油損失が少い．從つてタール酸性油をメタノール水溶液で溶劑抽出する場合には，其の目的に應じて溶劑濃度を選定すべきである．

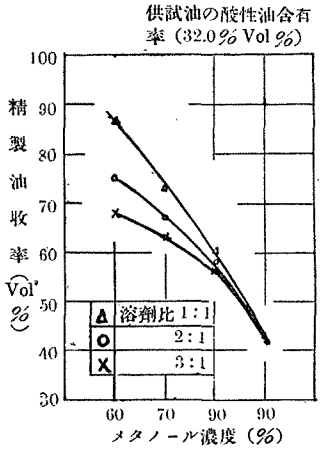
次に溶劑比を變化させた場合の實驗結果を第2表，第4，5，6圖に示した．試料タールは第1表 Series 2 (酸性油含有率 32.0%) の實驗と同一のものである．

第4圖に依れば，溶劑比の變化によつて生ずる精製油收率の變化は溶劑濃度が小さい場合程顯著であつて，溶劑濃度が大きい場合 (90% メタノール) には溶劑比の變化による精製油收率の差は殆ど無くなつてゐる．

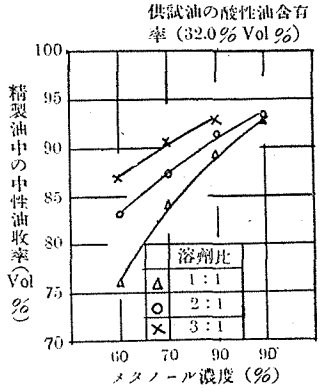
第5圖に依ると，精製油中の中性油收率は溶劑比が大きい場合程多いが，此の傾向は溶劑濃度

第2表　溶剤比の影響（供試油の酸性油含有率：32.0 vol%）

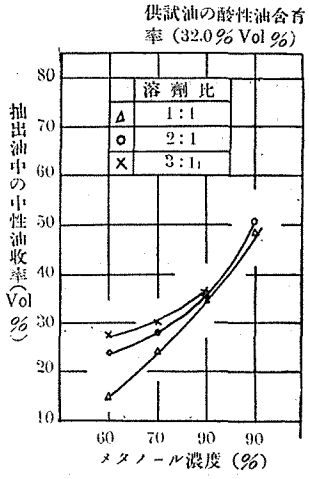
アルコール濃度 (%)	収率 (vol%)		精製油成分 (vol%)		抽出油成分 (vol%)	
	精製油	抽出油	中性油	酸性油	中性油	酸性油
Series 12　(溶剤比 3:1)						
60	—	—	—	—	—	—
80	56.0	44.0	93.0	7.0	36.5	63.5
70	63.0	37.0	90.5	9.5	30.0	70.0
60	68.0	32.0	87.0	13.0	28.0	72.0
Series 13　(溶剤比 2:1)						
90	41.5	58.5	93.5	6.5	50.0	50.0
80	58.0	42.0	91.5	8.5	36.0	64.0
70	67.0	33.0	87.0	13.0	29.5	70.5
60	75.0	25.0	83.0	17.0	24.0	76.0
Series 2　(溶剤比 1:1)						
90	43.0	57.0	93.0	7.0	49.0	51.0
80	60.0	40.0	89.5	10.5	35.0	65.0
70	73.0	27.0	84.0	16.0	25.0	75.0
60	87.0	13.0	76.0	24.0	14.5	85.5



第4圖 (Series 12, 13, 2)



第5圖 (Series 12, 13, 2)



第6圖 (Series 12, 13, 2)

が低い方（60% メタノール）で顕著に現れてゐる．90% メタノールの場合には溶剤比の變化によつて生ずる精製油中の中性油收率の差は少い．從つて，第4，5圖から90% メタノールの様に溶剤濃度が高い場合には溶剤比を大きくしても精製油收率，精製油中の中性油收率は溶剤比1:1の場合と殆ど變らないから溶剤比を大きくしても無意味である．60% メタノールの様に溶剤濃度が低い場合に溶剤比を大きくすると，第5圖に示される様に精製油中の中性油收率が大きくなると云ふ良い結果を得るけれども．第4圖では精製油收率が少くなるので，結局溶剤比を大きくしても精製油中の中性油收率が溶剤比 1:1 の場合よりも多くならない．即ち溶剤濃度が大きい場合も小さい場合も

溶劑比を多くしても無駄である.

第6圖では抽出油中の中性油收率は第3圖の場合と同様溶劑濃度が大きい程多く，又溶劑比が大きい場合程多い．即ち溶劑濃度及び溶劑比が小さい場合の方が酸性油を選擇的に抽出する.

結　　言

1. 單一抽出に依り，メタノール水溶液を抽劑として低溫タールを溶劑精製する場合の精製油と抽出油の關係を試料油の酸性油含有率が異る場合及び溶劑比が異る場合に就いて示した.
2. 試料油の酸性油含有率が高い程，又，溶劑濃度が高い程，抽出油・精製油中の中性油，抽出油中の中性油の收率が多い.
3. 同一試料により同一量の酸性油を抽出する場合，溶劑濃度が高い程抽出油中に中性油が多く入つて來て，精製油の損失が大きい.
4. 溶劑濃度及び溶劑比が小さい場合の方が酸性油抽出の選擇性は優れてゐる.

附記：終りに本研究を御指導下された武谷教授に對し深謝の意を表する.

文　　献

1) G. Agde u. H. Schürenberg: Brenn. Chem., **19**, 457 (1938).
2) F. Fischer: Brenn. Chem., **4**, 226 (1923).
3) Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle, **4**, 216, (1920).
4) C. F. Prutton, 他2名: Ind. Eng. Chem. **42**, 1210 (1950).
5) E. Kápáti: Chem. Ztrbl, II, 670 (1930).
6) 藤尾誓, 他3名: 海燃研究報告, No. 87 (1934).
7) 舟阪渡, 他3名: 工・化, **51**, 27 (1948).
8) 原伸宜, 他2名: 工・化, **51**, 150 (1948).
9) 桑田勉・小野本昌幸: 工・化, **46**, 971 (1943).
10) 宗像英二: 第4回人造石油關係研究懇談會 (1942).
分離 (丸善發行), p. 14 (1951).
11) 渡邊進・森川清: 工・化, **36**, 1419 (1933).