



Title	尿素付加化合物生成による直鎖炭化水素の分離
Author(s)	大塚, 博; Ohtsuka, Hiroshi; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 40, 125-137
Issue Date	1966-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40785
Type	departmental bulletin paper
File Information	40_125-138.pdf



尿素付加化合物生成による直鎖炭化水素の分離

大 塚 博
青 村 和 夫
武 者 孝 典

Separation of Straight-Chain Hydrocarbons from Petroleum Fractions by Means of Urea-Adduct Formation

Hiroshi OHTSUKA, Kazuo AOMURA and Takanori MUSHA

Abstract

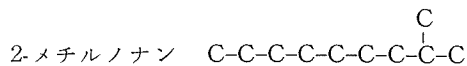
Behavior of normal heptane, normal hexane and a mixture of normal heptane and iso octane in urea adduct formation were observed under various reaction conditions.

The results obtained were successfully applied to the separation of straight chain components from the kerosene fractions.

1. 緒 言

尿素とある種の長鎖状の有機化合物とが、結晶性の付加化合物(アダクト)を生成することはドイツの Bengen¹⁾ によって発見され、また、チオ尿素も選択的に類似のアダクトを生成することが知られている²⁾。尿素とアダクトを生成し易い炭化水素は鎖状で分枝の少ないものである。常温常圧において置換基または置換原子がなにもない場合、尿素アダクト生成には少なくとも炭素数6の鎖状部が必要である。分子に側鎖があったり、環状構造が含まれると鎖状部をさらに長くしないとアダクトを生成しない。

アダクト生成の容易さと生成したアダクトの安定性はいかなる同族系列でも炭素鎖の長さが増すほど良くなっている。次に示すようなメチル側鎖でもアダクト生成を妨害する。



しかし n-デカンのようなアダクト性 n-パラフィンの存在は前記のメチル側鎖パラフィンのアダクト化を助ける。これを誘導効果と呼んでいる³⁾。尿素アダクトの結晶構造は、Hermann および Smith により X 線を用いて研究された⁴⁾。それによるとすべてのアダクトは非常に類似した構

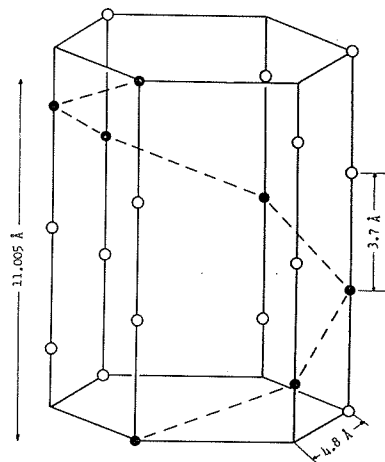


Fig. 1. The lattice arrangement of the hexagonal channel of urea molecule.

造を有し、この結晶は Fig. 1 に示すように六方晶系で尿素分子は N-H \cdots O 水素結合でラセン状に連なり c 軸に平行な六角の柱を作っている。この柱は中空でそのトンネルの直径は約 5 Å あるので直鎖炭化水素の分子が入れるだけの広さになっている。

近年、石油化学工業の進展に伴ない、高純度の直鎖状炭化水素が要求されつつある。合成洗剤におけるソフト型アルキルベンゼンの原料である n -ドデセンなどがこの顕著な例である。 n -ドデセンは合成により得られたものは非常に高価であり、蒸留による分離も満足な結果が得られない。したがって石油からの抽出法が有利である。

本研究は石油系炭化水素から直鎖状炭化水素を分離するための基礎実験として、比較的低級の炭化水素を用いて尿素とアダクトを生成させることによりその分離能を検討し、さらに灯油留分に適用して分離能を検討することを目的としたものである。

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置

恒温槽中のエーレンマイヤーフラスコ (100~200 cc) に尿素、試料および賦活剤を入れ、水銀シールをほどこした攪拌機によりモーターで攪拌する。

2.2 実験方法

一定時間反応後、ブフナー漏斗により固相のアダクト部と液相の非アダクト部とに沪別する。アダクト部 (沪層) には蒸留水を加え必要に応じて加温し、炭化水素と尿素水溶液とに分解する。非アダクト部 (沪液) を蒸留水で洗浄して賦活剤を除去し、さらに炭化水素と水溶液とに分離し炭化水素相には金属ナトリウムを加えて脱水後分析する。成分分析は主としてガスクロマトグラフィーによった。

3. n -ヘプタンの付加化合物生成に関する実験結果および考察

飽和炭化水素のアダクト生成については、 n -ヘキサン以上が室温で可能とされている⁹⁾。

したがって n -ヘプタンは比較的アダクトを生成しにくい部類に属する。本実験においてはまず n -ヘプタンを使用してアダクト生成能に影響する諸因子、すなわち、反応温度、反応時間、賦活剤の種類とその量、 n -ヘプタンと尿素との相対量等を検討した。

3.1 反応時間および賦活剤の付加物生成量に及ぼす影響

固体尿素によるアダクト生成の反応過程は次の三つの部分に区別される。まず誘導期間で、この間では付加反応は生起しない。次の期間にアダクトの生成が急激に行なわれる。その後は収量が一定になる期間である。しかし、反応系に水、アルコール等の賦活剤を添加することによって誘導期間を短縮させることが可能であった。反応時間は反応容器の形状、反応物質の量および攪拌形式などの条件の相異により変化する。本実験の結果によると Fig. 2 に示すように、約 30 分でほぼ一定収率となることが認められた。この場合、アダクトの生成が起こる瞬

間より尿素の周辺が全体に膨脹し、それまで半透明であった溶液相が急激に不透明白色になり、一旦アダクト生成が始まると反応は加速度的に進行する。反応時間中に占める誘導期間の割合は前述の実験結果からのみでは明らかではないが、n-ヘプタンと尿素とを反応温度 0°C で接触させておき、ここにメチルアルコールあるいは水を滴下した場合、これらの賦活剤と尿素との接触面にアダクトの生成が瞬間的に生じ始める。

この実験結果からメチルアルコール、水等の添加により誘導期間の短縮が可能であることが認められる。したがって賦活剤の添加量も収率に影響することは明らかである。

Fig. 3 に示されるように、尿素-ヘプタン-水系の混合物にメチルアルコールを添加してゆくと収率が減少してゆくことが認められる。この理由は次のように考えられる。すなわちこの反応系は尿素の過飽和水溶液で水がすでに賦活作用を有している。これにさらにメチルアルコールを賦活剤として添加しても、メチルアルコールが尿素に対し親和性があるとともに反応系中の n-ヘプタンをも溶解する作用をもつために、添加量の増加とともに収率はかえって減少するものである。しかし、反応物質が非常にアダクトを生成し易い場合には、アダクトの沈殿により攪拌がきわめて困難となる。このような場合には稀釈作用をもかねた賦活剤の量を決定することが必要である。

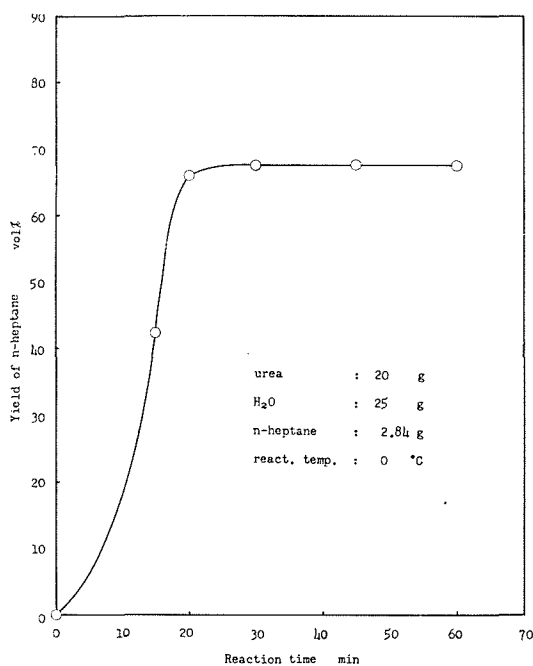


Fig. 2. Relation between the reaction time and the yield of n-heptane adducts.

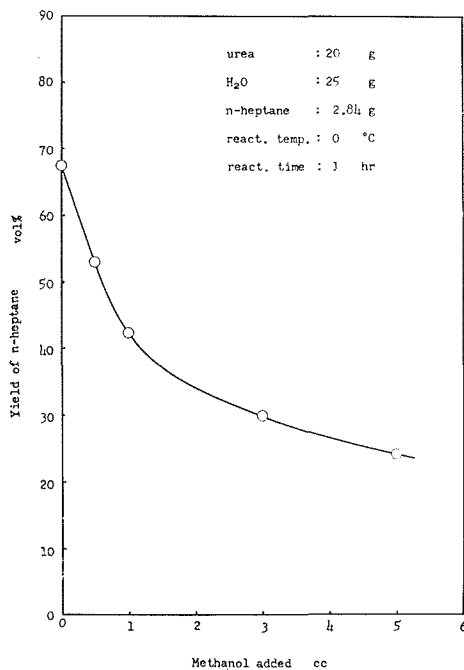


Fig. 3. Relation between the amount of methanol addition and the yield of adducts.

3.2 反応温度のアダクト収率に及ぼす影響

尿素を飽和水溶液に保ち n-ヘプタンの一定量を加えた場合の反応温度とアダクト収率との関係を Fig. 4 に示す。n-ヘプタンは図より明らかなように 15°C 以上では付加物を作らない。炭化水素と尿素によるアダクト生成反応は平衡発熱反応と考えられる。したがって反応温度は低いほうが望ましいわけである。n-ヘプタンのように沸点が低いもの場合には低温反応が望ましいが、しかし、当然反応速度が遅くなるので実験結果より 0°C が最も適当と考えられる。

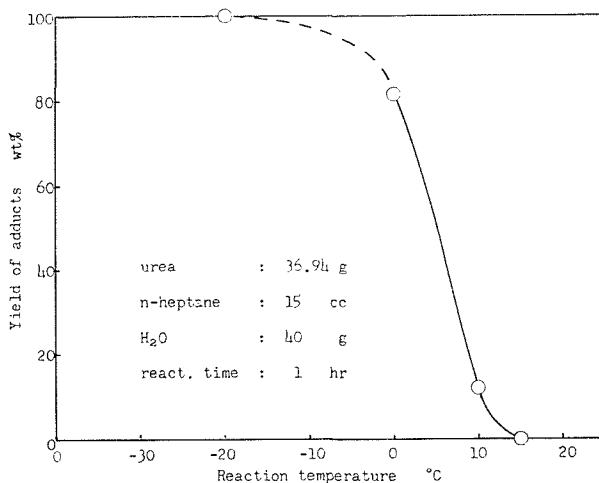


Fig. 4. Relation between the reaction temperature and the yield of adducts.

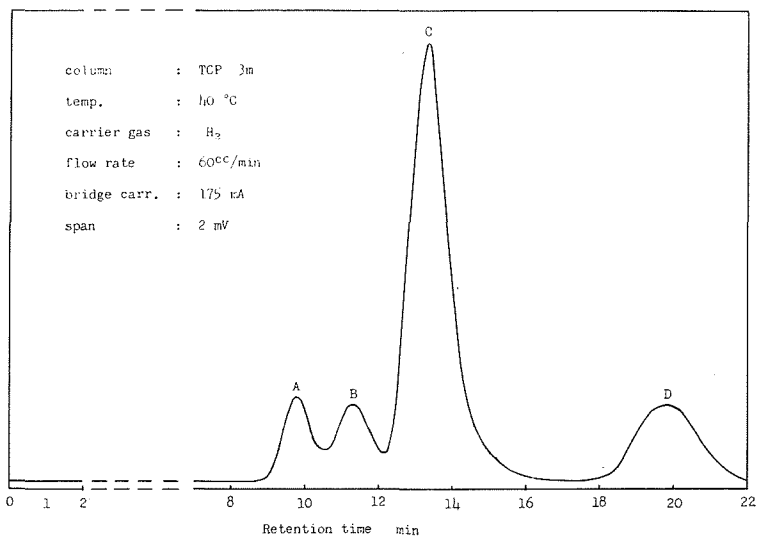


Fig. 5. Gaschromatogram of the n-hexane fraction.

4. ヘキサン留分のアダクト生成に関する実験結果および考察

4.1 試料ヘキサン留分の性状および組成

n-ヘキサンは炭素鎖の長さからみて最もアダクトを作りにくい炭化水素である。したがって最も付加物を生成し易い反応条件を選択すると同時に生成物の分解が起こらぬうちにアダクト部と非アダクト部に分離する必要がある。本実験に供したヘキサン (市販一級, d_4^{20} 0.6767, n_D^{20} 1.3798) をガスクロマトグラフィーにより分析したところ Fig. 5 に示されるように, 少なくともほかに3成分含まれていることが認められた。C成分がn-ヘキサンであることは明らかである。試料は b.p. 67°~75°C のものが95%以上を占め, 硫酸処理されているのでオレフィン は存在しない。パラフィン炭化水素についてガスクロカラムに T.C.P. を使用すると retention time はほぼ沸点順に現われる。D成分については標準メチルシクロペンタンの retention time と完全に一致したことから, および分取したD成分の赤外線吸収スペクトルよりメチルシクロペンタンであることが明らかである。すなわち, 977 cm^{-1} 付近の吸収が試料および非アダクト部に見られ, アダクト部には見られなかった。Marrison⁶⁾ によるとこの 977 cm^{-1} の吸収はシクロペンタン誘導体の特性吸収であると報告されている。

A, B成分は沸点および retention time よりそれぞれ 2-メチルペンタン, 3-メチルペンタンである。以上より求められた各成分の組成は Tab. 1 のとおりである。

Table 1.

	成分名	組成 (%)	沸点 (°C)
A	2-メチルペンタン	10.6	60.2
B	3-メチルペンタン	8.8	63.2
C	n-ヘキサン	61.9	68.8
D	メチルシクロペンタン	18.7	71.8

4.2 ヘキサン留分の分離

n-ヘキサン留分の一定量に対し, 尿素量を種々変えて 0°C, 1時間反応させた結果, 尿素量の増加に伴ない, アダクトの収率は増加するが, 尿素量がモル比で約4倍以上でアダクトの収率は一定となることが認められた。

この場合, n-ヘキサンはほかの3成分と比較して最も優先的に反応する。他の3成分は少量アダクト中に含まれるが, (Tab. 2の試料組成参照) これらは尿素とアダクトを作ったものか, 過剰が不完全なためにアダクトに付着したものか明らかではない。尿素が過剰に存在すると n-ヘキサン以外の他の成分の付加が考えられる。しかし尿素の不足の場合にはアダクトの収率が非常に低く, n-ヘキサンに対する尿素のモル比が2の場合には約10%である。つぎに以上の

実験で得られたアダクト部を試料とし、その 20.3 g に尿素 42.5 g (C_6H_{14} として計算した値の 3 倍量) を加え $0^{\circ}C$, 1 時間反応を行なわせた。

試料の組成および実験結果は Tab. 2 のとおりである。

Table. 2.

試料組成 (%)	2-メチルペンタン	3-メチルペンタン	n-ヘキサン	メチルシクロペンタン
	6.43	5.77	80.20	7.60

	収量 (g)	組成 (%)			
		2-メチルペンタン	3-メチルペンタン	n-ヘキサン	メチルシクロペンタン
アダクト部	11.9	2.62	2.20	91.0	4.18
非アダクト部	2.0	9.74	7.82	69.8	12.64

明らかのように尿素付加反応により n-ヘキサン約 60% を含む試料を 90% 以上の濃度に濃縮できたわけで、反応をさらに反復させることによって、より収率を高めることが可能である。

5. n-ヘプタン, 2,2,4-トリメチルペンタン混合物の分離に関する実験結果および考察

2,2,4-トリメチルペンタン (以下イソオクタンと略記する) は比較的 low molecular weight であるうえに分枝が多いため単独での尿素付加は不可能である。また、n-ヘプタンの沸点が $98.4^{\circ}C$, イソオクタンが $99.3^{\circ}C$ と類似しているため精密分留による分離もかなり困難である。それゆえこの 2 成分混合液を尿素の選択的付加を利用する分離を目的とし、賦活剤としてメチルアルコールを添加した場合の効果、反応時間によるアダクト中の組成の依存度と収量、試料液の組成変化とアダクト生成量およびその組成について検討した。n-ヘプタンおよびイソオクタンはガスクロマトグラフィーによりそれぞれ純度 100% であることを確かめ、以下の実験を行なった。また混合物の定量にあたっては両混合物標準液によりガスクロマトグラフィーで検量線を作成し使用した。

5.1 賦活剤量の分離に及ぼす影響

水がアダクト生成反応の賦活剤となることはこれまでの実験結果より明らかであるが、水が多量に存在すると尿素の溶解度が増加するために好ましくない。したがって本実験においてはメチルアルコールを賦活剤として使用した。イソオクタンのみの場合には $0^{\circ}C$, 1 時間でメチルアルコールを添加してもアダクトは生成せず、また、混合液系ではメチルアルコールの添加なしにはアダクトは生成しない。反応系で固相が支配的であるか液相が支配的であるかという点がアダクトの収率に大きな影響を及ぼすことは明らかである。すなわち尿素量が n-ヘプタン

の3~6倍量必要であるために、試料中のn-ヘプタンの占める割合が多くなるほど尿素は多量に必要であり、極端な場合には尿素(固相)に対し、n-ヘプタン、イソオクタン(液相)が吸収されつくしてしまう場合がみられる。このような場合には賦活剤としてのメチルアルコールの添加量を調節することにより液相を保ち攪拌を均一にし、汙過しやすくすることが可能である。このような場合には、アダクト収率および分離能が変化することは当然考えられる。したがってこの点に注目して尿素量、n-ヘプタン、イソオクタン量を一定にしてメチルアルコール添加量とアダクトの収率、およびアダクトを分解して得られた油層中のn-ヘプタンの占めている割合との関係を表わした結果がFig. 6である。メチルアルコールを添加しなければ、アダクトは生成せず、また、アダクト生成量はメチルアルコールの添加とともに増加するがある点を境にして減少する。しかし、アダクト中のn-ヘプタンの含有量はほぼ一定であり、したがってメチル

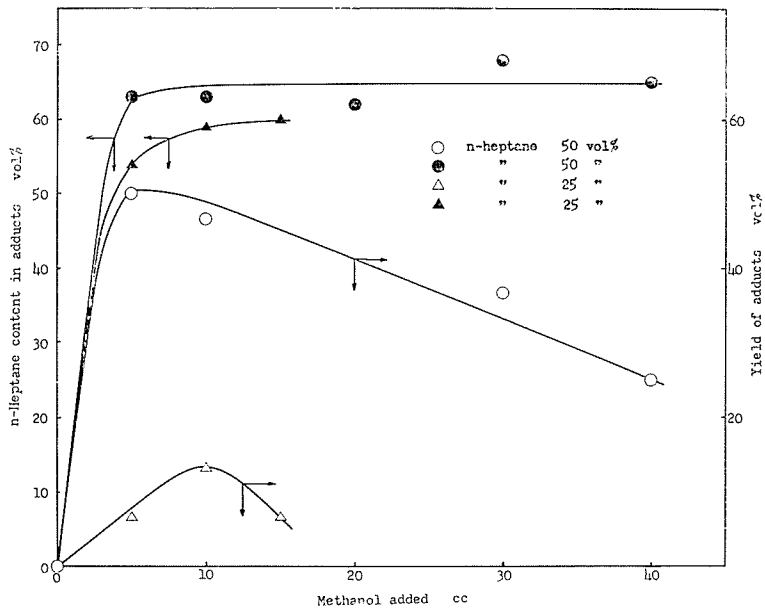


Fig. 6. The effect of the methanol addition to the n-heptane-iso-octane mixture.

アルコールは多量に必要としない。これらの実験結果からアダクト収率を増し、しかもn-ヘプタン、イソオクタンの分離を良くするためには混合液50 ccに対し、メチルアルコール5~10 ccで充分であることが知られる。しかし賦活作用に対して充分であっても、反応系がほとんど固相の場合には当然攪拌が不均一になることも同時に考慮しなければならない。また、メチルアルコール添加量が増加するとかえってアダクト収率が減少するのは尿素のメチルアルコールに対する溶解度が増加するため、反応に関与する尿素量が減少することが最大の原因と考えられる。

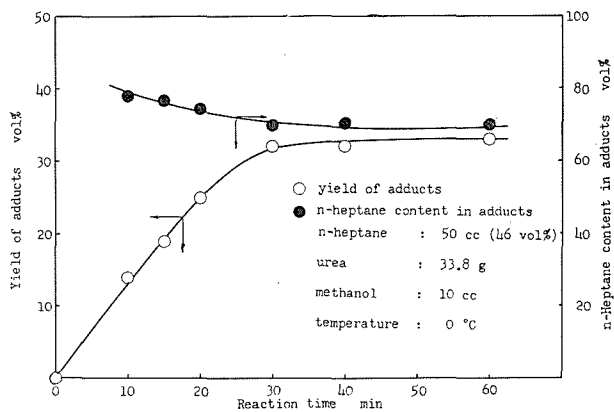


Fig. 7. Relation among the reaction time, the yield of adducts and the n-heptane content in adducts.

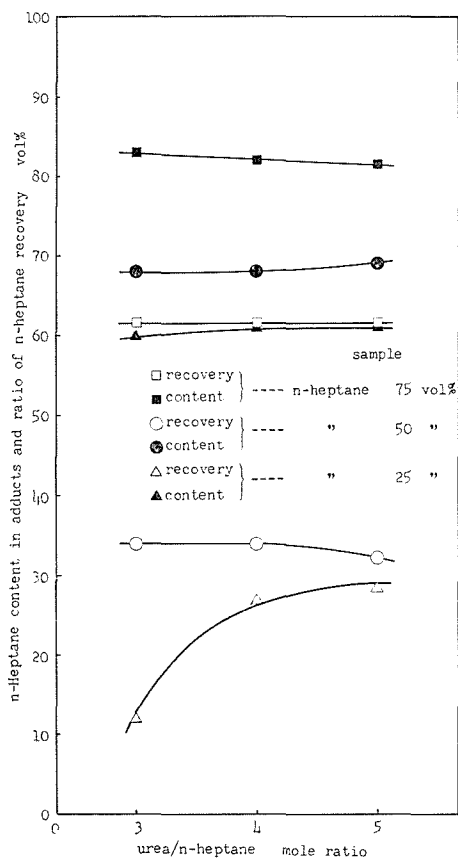


Fig. 8. Relation between the urea/n-heptane mole ratio and the n-heptane content.

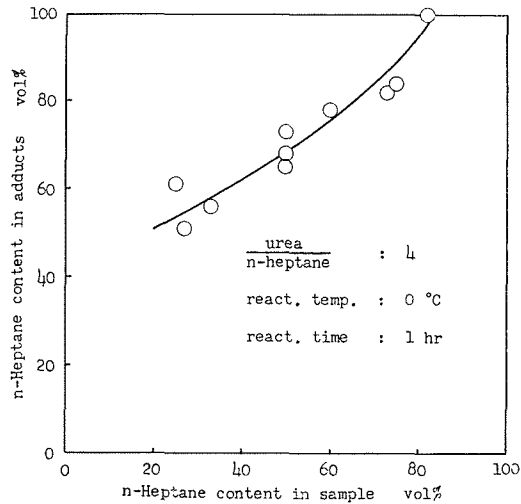


Fig. 9. Relation between the n-heptane content in charging stock and the n-heptane content in adducts.

5.2 反応時間の分離に及ぼす影響

アダクト生成に要する反応時間はアダクト生成に対し大きな影響を与えるものと考えられる。また、イソオクタンが n-ヘプタンと共存している系においては反応時間を短かくすることによりイソオクタンがアダクト中に混入する現象を避けられる可能性がある。Fig. 7 より明らかなように反応時間の増加に伴ってアダクト収率は増加し、これは反応初期に著しい。また、生成アダクト中の n-ヘプタン含有率は反応初期においてやや大きく、反応の進行とともに減少するがそれほど大きな相違は見られない。すなわち、反応時間が増加してもアダクト中の n-ヘプタン含有率には大きな変化は見られない。

5.3 試料中の n-ヘプタン濃度の影響

混合物中よりアダクトを生成しうる成分を尿素アダクトとして分離する場合、多くの場合その混合物の組成が不明のことが多く、したがって添加すべき正確な尿素量の決定は困難である。Fig. 8 は n-ヘプタン-イソオクタンの種々の混合比の試料に対し尿素量を種々変えることによる分離能の変化を表わしたものである。また、試料組成と生成アダクト中の組成との相対的な関係を Fig. 9 に示す。実験結果よりみるとアダクト中に含有される n-ヘプタン量は尿素量にあまり関係せず、ほぼ一定であるが、試料中の n-ヘプタン含有率が少なればアダクト自体の生成率が低いため、当然 n-ヘプタンの回収量が少ない。これはイソオクタンが n-ヘプタンのアダクト生成の際に妨害作用を及ぼしているからと考えられる。また、試料液中の組

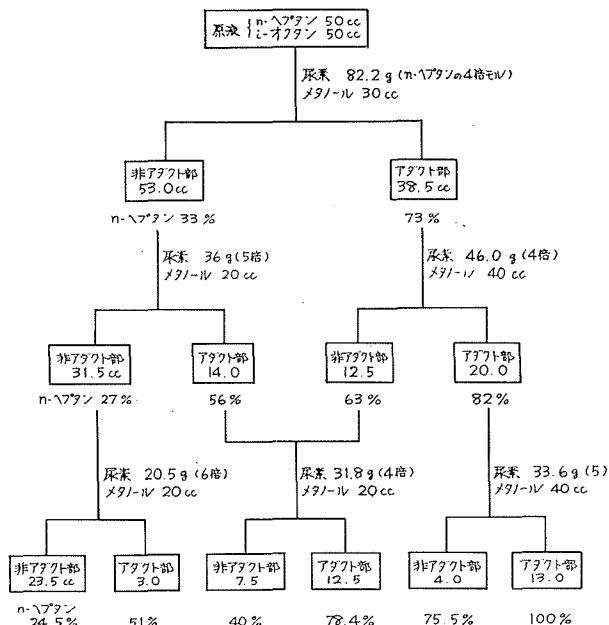


Fig. 10. n-ヘプタン-イソオクタン混合物の分離

成がアダクト中の組成に影響していることも明らかである。これらはいずれもイソオクタンの妨害作用と考えられ、たとえば、試料中の n-ヘプタンが 20% 以下の場合、4 倍量の尿素を使用してもアダクトは生成されないが、n-ヘプタンが 80% 以上の場合 100% の n-ヘプタンの回収が可能である。

以上の実験結果から混合物系よりアダクトを作りうる成分のみを回収する場合、一回の反応のみで回収することは不可能で、順次にアダクト生成成分の濃度を上げてゆくほうがよい。Fig. 10 は連続的に反応させて得られた結果である。

6. 灯油留分中より尿素付加反応による直鎖炭化水素の分離

前述の実験結果の適用性を検討するための試料として灯油留分を使用した。灯油留分中にはパラフィン炭化水素のほかにオレフィン、芳香族等の炭化水素も少量含有されている。本実験の試料として使用した灯油は、東亜燃料工業株式会社清水工場から提供されたもので 160~260°C の沸点範囲のものである。この灯油留分から精留により、つぎのような 2 留分を採取した。すなわち、172~176°C 留分 (n-デカン、沸点 174°C を中心とし、直鎖炭化水素を多量に含有すると考えられる) および 180~190°C 留分 (n-ウンデカンの沸点は 195.8°C であるから直鎖性成分はほとんど含有されないと考えられる) で、これらを硫酸洗浄によりオレフィンおよび芳香族等をできるだけ除去したものを試料として使用した。

6.1 灯油留分アダクトの発熱量より必要尿素量の推定

炭化水素が尿素とアダクトを生成する反応は発熱反応であり、この現象を利用すれば、恒温になった点より、反応に必要な尿素量を決定することが可能である。灯油留分のように種々の炭化水素の混合物からなる試料に対しては、この方法を適用することがきわめて有効と考えられる。Fig. 11 は 172~176°C 留分および原試料の灯油留分について行なった実験結果である。尿素添加による温度上昇部と反応終了による恒温部交点より付加しうる反応体の量に対する尿素量を知ることができる。

172~176°C 留分、灯油留分についてそれぞれ必要な尿素量を計算すると

$$172\sim 176^{\circ}\text{C 留分 } 15/(5.4)(0.795) = 3.49$$

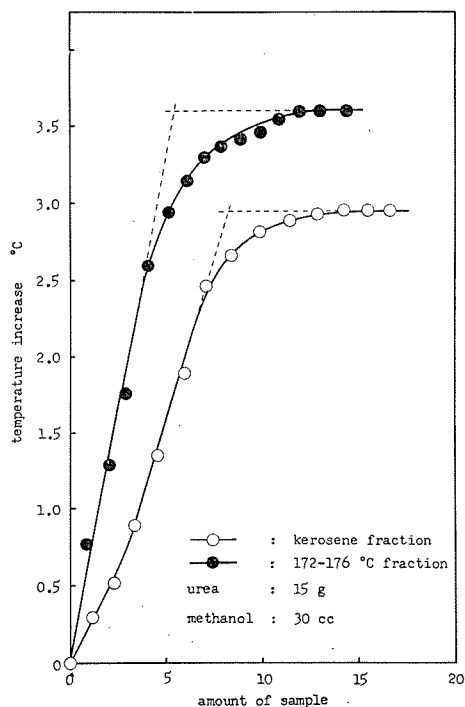


Fig. 11. Relation between the temperature increase and the amount of sample.

灯油留分 $15/(8.2)(0.793) = 2.31$

ただし、尿素使用量 15 g, Fig. 11 より得られた試料量: 5.4 cc および 8.2 cc, 試料比重 0.795, 0.793。

尿素量は前者に対し 3.49 倍, 後者では 2.31 倍必要である。この結果からも 172~176°C 留分は直鎖成分を比較的多く含んでいることがわかる。発熱量はヘキサン, ヘプタンのように比較的アダクトを作り難い成分では非常に低いが室温で付加反応が可能である成分, すなわち n-ノナン以上を多く含む試料に対しては, この方法を用いて必要尿素量を推定することはきわめて有効である。

6・2 灯油留分に対する賦活剤およびその効果

賦活剤として有効と考えられているものにアルコール, ケトンなどがある。

灯油留分に対する賦活作用をみるために反応温度 10°C で灯油 50 cc に対し, 賦活剤を 2 cc (4 vol %) 加え, 尿素 30 g を付加させた場合のアダクト部の収率は次のとおりである。

これらの賦活剤も鎖状部が長くなると炭化水素とともにアダクトを生成するので比較的分子量の小さいものを使用したがそのなかでメチルアルコールの賦活作用が最も大きいという結果が得られた。次にメチルアルコールを賦活剤として使用し 172~176°C 留分, 180~190°C 留分について反応温度と賦活作用との関係を検討した。Fig. 12 より明らかなように 180~190°C 留分はメチルアルコールの添加によって 0°C ではアダクト収率は約 2 倍になるが, 40°C 以上の反応温度ではメチルアルコールを添加してもアダクトは生成しない。

一方 172~176°C 留分に対して同じくメチルアルコール 4 vol% を添加すると 0°C では約 90%, 50°C でも 45% のアダクトを生成する。この二者に大きな差のある理由は

172~176°C 留分は主成分が n-デカン留分であるのに対し, 180~190°C 留分は直鎖成分をほとんど含まぬ留分だからである。しかし直鎖成分をほとんど含まなくてもこのように相当のアダクトを生成していることは明らかである。また, 反応温度が 40°C を越えると 180~190°C 留分は単独ではアダクトを作りえないに対して, これと 172~176°C 留分との 50 vol % 混合試料の反応温度 45°C で得られたアダクト中に, 両留分が含まれているという結果が得られて

賦 活 剤	アダクト収率 vol. (%)
メチルアルコール	72
エチルアルコール	65
イソプロピルアルコール	60
アセトン	61

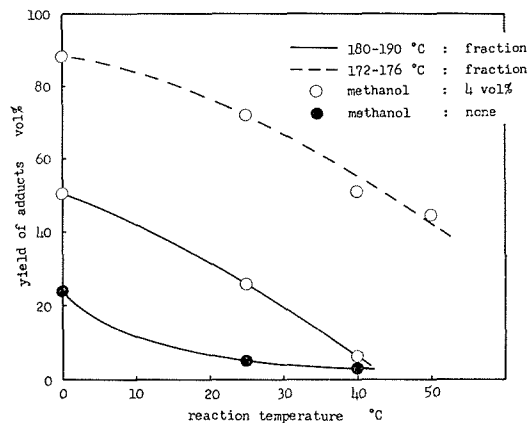


Fig. 12. Relation between the reaction temperature and the yield of adducts.

いる。この原因は誘導現象が非常に大きな影響力をもつからと考えられる。

灯油留分のように種々の炭化水素混合物からなる系に対する尿素の選択的付加を繰返すことによって直鎖成分を分離することは可能である。しかし、前述のような誘導効果のために正確な定量は行なえない。

7. 総 括

尿素アダクト生成には低温ほど望ましいが n-ヘプタン (炭素数 7) は 0°C が最適反応温度であるに対し、n-セタン (炭素数 16) は室温でも賦活剤の存在なしに反応が進行する。

反応時間は両者とも 30 分でほぼ充分であり アダクトが生成されると反応は加速度的に進行する。すなわち賦活剤の少量の添加により収率が增加するとともに反応時間も著しく短縮される。また、反応に必要な尿素量は単一成分に対しては一般式が提出されているが混合物系には直接適用できない。

それゆえ、必要尿素量を知るのに混合物中のアダクト性成分の組成をあらかじめ求めるか尿素量を種々変えて最適量を求めるか、あるいは発熱に伴う温度上昇を利用し間接的に求めることなどが考えられる。アダクト性成分を比較的少量に含有される混合物系では必要尿素量を添加すると固相が支配的になるため適当な稀釈剤が必要である。稀釈剤としては、賦活剤を使用することができるが、多量に使用し過ぎるとかえってアダクト収率が低下する。それゆえ同時に理論量以下の尿素を使用するほうが有効であり、同時に非アダクト性成分の誘導現象がある程度防止する効果のあることが認められた。

一般に試料成分中に含有されるアダクト性成分の組成が大きいほどアダクト中に含まれるアダクト性成分の組成の大きいことは当然であるが試料液中にアダクト性成分があっても少量の場合にアダクトの生成されないことがある。いずれの場合にも一回の処理でアダクト性成分を単離することは難しく、たとえば n-ヘプタン-イソオクタン系では n-ヘプタンが 80 vol% 以上含有されていなければ n-ヘプタンのみを完全に単離することはできないという結果が得られた。この原因として考えられることは非アダクト性成分の沈殿への付着および妨害作用によるものであって、これはとくに非アダクト性成分が多量に存在する場合に顕著である。しかしこの方法を数回反復して適用することによりアダクト性成分の単離が可能であり、また同時にこの時の選択性を利用して炭化水素の構造の概要を推定することのできる事が知られた。

参 考 文 献

- 1) Bengen, F.: *Angew. Chem.*, **63**, 207 (1951).
- 2) Fetterly, R. A.: *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2125 (1951).
- 3) Schlenk, W.: *Ann.*, **573**, 142 (1951).
- 4) Smith, A. E.: *Acta. Cryst.*, **5**, 224 (1952).
- 5) Brooks, B. T. et al.: *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*. volume 1. Reinhold Publishing

Corp.

- 6) Marrison, E.: J. Chem. Soc., 1614 (1951).