

超音波照射による原油のロウ化防止に関する研究

その他（別言語等） のタイトル	Studies of the Prevention of Parafin-wax Precipitation from Crude Petroleum Oil on Ultrasonic Waves
著者	清水 崇, 原 弘, 竹内 隆男
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	6
号	2
ページ	569-574
発行年	1968-07-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/3441

超音波照射による原油のロウ化 防止に関する研究

清水 崇・原 弘・竹内隆男

Studies of the Prevention of Parafin-wax Precipitation from Crude Petroleum Oil on Ultrasonic Waves

Takashi Shimizu, Hiroshi Hara and Takao Takeuchi

Abstract

We turned our attention to various actions (chemical action, mechanical action, etc) generated by applying the ultrasonic waves, and applied then to the crude petroleum oil.

By its cavitation energy and the likes we tested to prevent the precipitation of the parafin-wax contained in oil which has troubled in the cold nothern district. From the results obtained, the applying is the useful method to prevent the parafin-wax precipitation.

This is the results of dispersion by the cavitation. It became apparent that this prevention is effected with increasing the power and is not affected by its frequncies. It seemed to us that this prevention divides parafin-wax into fragment of small particles applying the waves.

I. 緒 言

寒冷地の石油精製工業では、気温低下に共ない石油中のロウ分が、原油貯槽タンク内に析出沈積し、蒸留等の精製工程に支障をきたしている。(これを原油のロウ化と称している)この防止対策として従来スチーム加温により、ロウ化を防止する方法が用いられていた。著者等はロウ化防止の一法として、超音波を照射することによって生ずる種々の作用、(化学作用、機械作用)を原油中のロウ分の溶解、分散等に利用することを追求せんとしたものである。

超音波の化学への利用は、最近非常な発展をとげている。高分子の解裂に関しては、秋谷等¹⁾が、強力超音波を高分子溶液に照射して、高分子重合度の均一なものを得ている。しかし原油に関しては、佐多等²⁾が、重油の凝固点降下の目的で、超音波を照射したにすぎず、超音波の利用によるロウ分の分解について試みたものは少ない。

著者等は超音波の化学工業への応用³⁾の一つとして、本研究においては、超音波のキャビテーション作用によって生ずる解重合力と、温度上昇によるロウ分の分子解裂作用に着目し、超音波照射による原油中のロウ分、分解の可能性を周波数、出力、照射時間等の条件を変化せしめて検討を加えた。

II. 実験方法

1. 試料原油

本研究に使用した原油は、A社より提供された *Zubair* 原油であり、その性状は次に示す通りである。

比重 [15/4°C]	0.856
粘度 [cst]	10 (20°C)

蒸留試験の結果は図-1に示す通りであり、図の曲線中

0~143°C	常圧蒸留
141~214°C	絶対圧 88~86 mmHg
211~257°C	絶対圧 20~19 mmHg

2. 分析法⁴⁾

原油に含まれるロウ分には、硬ロウと軟ロウがあり、前者は融点が高くよく結晶し、溶剤に対する溶解度が小さく、定量において比較的再現性がある。後者は、融点が低く、油分と性状が近似し、溶解度が大きいために、分離が悪く再現性が得がたいといわれている。

これらを合わせて分析するには、*Holde* 法、*Zalojeichi* 法、*Schwarz* 法、*Grafe* 法、*Wyant* 法、などがあるが、著者等はこの中で最も精度が良いと言われる *Holde* 法を用いた。

この方法は、試料原油 5~10 g を精秤し、これに無水アルコールエーテルとの等混合物を 5 倍量加え、十分に攪拌した後に、-20°C に冷却する。これを冷却瀘過し、同温の溶剤にて洗滌した後、残渣を温ベンゼンに溶解する。その後温ベンゼンを蒸発せしめ、105°C で 15 分間乾燥した後秤量する。この分析法の大きな欠点は冷却温度によってその再現性に大きな影響を与えることである。著者等はこの点について検討を加えるために冷却温度を -16°C~-24°C まで変化させて原油中のロウ分の分析を行なった。その結果は図-2に示す通りである。

この図からも明らかな通り、冷却温度によってロウ分の分析値が異なりほぼ一定な値をとる -20°C 付近が最も再現性があり、以後の実験で冷却温度を

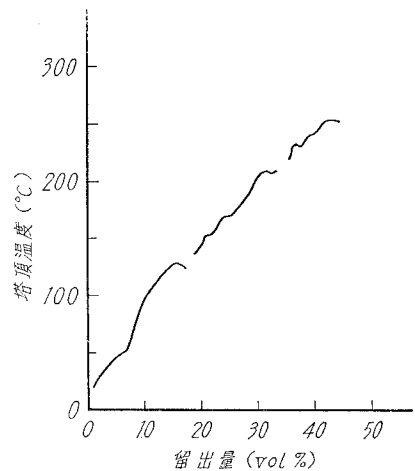


図-1 原油蒸留曲線

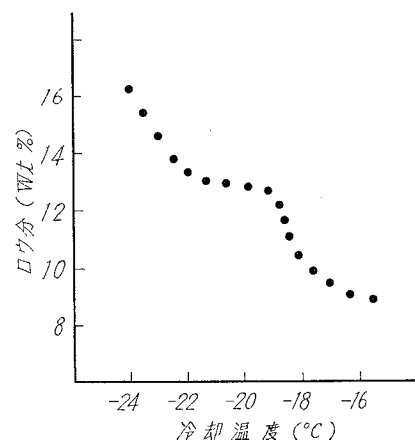
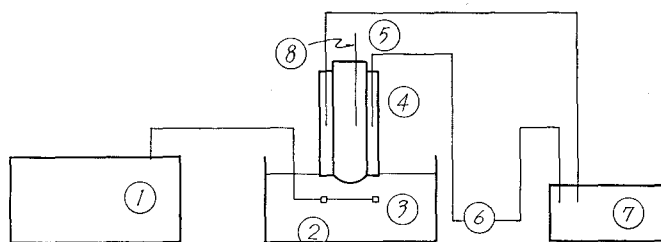


図-2 冷却温度とロウ分の関係



1.超音波発生装置 2.水槽 3.振動子 4.照射管 5.熱電対温度計
6.ポンプ 7.恒温水槽

図-3 超音波照射装置図

正確に -20°C に保つよう心がけた。

3. 実験装置と方法

使用した実験装置は 図-3, 図-4 に示す通りである。本体である照射管と超音波発生, 装置振動子等からなっている。

周波数 $20\text{kc} \sim 2000\text{kc}$ の広域超音波発生装置を用い, 周波数に応じてニッケルフェライト, チタン酸バリウムの電子歪振動子を振動入力 150W で駆動する電子管発振器を用いて超音波を原油に照射した。

照射管は 図-4 に示した通りで肉厚 1.5mm のガラス管を用い, 上部試料注入口の部分, 熱電対, サンプリング部分をそなえたゴム栓によってふたが出来るようになっている。又試料液体の高さで定常液が出来たり出来なかつたりしエネルギーの吸収に差異が生ずるために照射管は丸底の肉厚ガラスでその外側を恒温水を通る二重円筒管である。1回の照射に対して, 試料原油 50cc とし, 恒温水で原油温度を一定に保つよう心がけた。又超音波発生用水槽には常に水道水を流し振動子及びそれによる温度上昇をふせいだ。

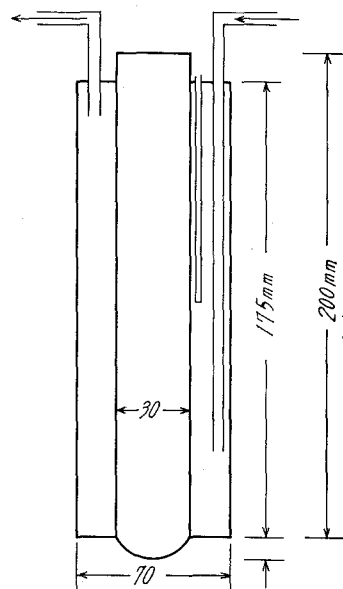


図-4 照射管詳細図

III. 結果および考察

超音波出力 150W , 照射温度 20°C , 60°C で周波数, 照射時間を変化させて, 照射を行なった結果を表-1 に示した。

表-1-a より原油中に含まれるロウ分の減少は周波数に影響されないことが知れる。表-1-b には周波数を 200kc と一定に保ち超音波照射を試みたもので, 時間 $0 \sim 2.5$ 時間の間に急激なロウ分の低下が見られる。この原因については今の所明らかでないが, ロウ分の性状相違によってこのような結果が表われると思われ原油中に固形パラフィンを添加してロウ分低下の相違

表-1 超音波照射結果

表-1-a 周波数によるロウ分の変化 (20°C)							表-1-b 温度によるロウ分の変化 (200 kc)			
照射時間 (hr)	周波数 (kc)	ロウ分 (Wt%)					照射時間 (hr)	温度 (°C)		
		28	50	200	400	800		2000	20	60
0		12.40	12.65	12.65	12.50	12.73	12.21	0	12.65	12.26
0.5		11.43	12.49	11.85	12.13	12.25	—	1.0	11.30	10.03
1.0		10.69	11.30	11.30	11.38	11.95	—	2.0	9.00	8.50
1.5		10.22	10.68	10.21	10.98	11.39	11.15	3.0	7.63	6.95
2.0		9.05	8.62	9.00	8.32	8.79	—	4.0	—	6.04
3.0		7.97	7.78	7.63	7.97	8.38	8.10	5.0	—	—
6.0		7.30	6.43	6.73	7.05	6.57	7.64	6.0	6.73	4.61
12.0		6.09	5.27	6.55	5.63	5.27	7.34	12.0	6.55	—

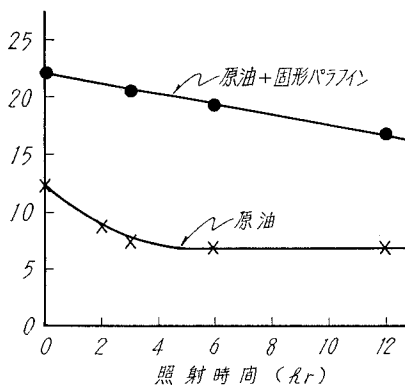


図-5 照射時間によるロウ分の変化 (20°C)

を検討した。その結果は図-5に示す通りである。照射条件は原油に超音波を照射したときと同条件である。

さらに又流動パラフィンに固形パラフィンを分散せしめ、その粒子の状態を顕微鏡で調べた結果を写真-1,2に示した。以上の実験の結果から、原油+固形パラフィン、原油

ではそれぞれロウ分の減少の状態が異なり、顕微鏡写真の結果から、超音波照射によるロウ分の分解よりも分散が起り粒子が小さくなることを知った。原油中のロウ分についても同様の事が言われ、特に硬ロウの分散の程度はかなり大きく、これがロウ分減少に大きな役割を演じていると思われた。

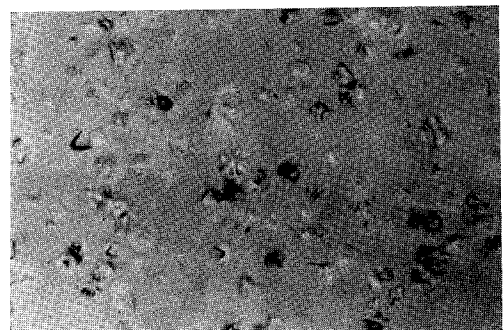


写真-1 超音波照射前の粒子状態

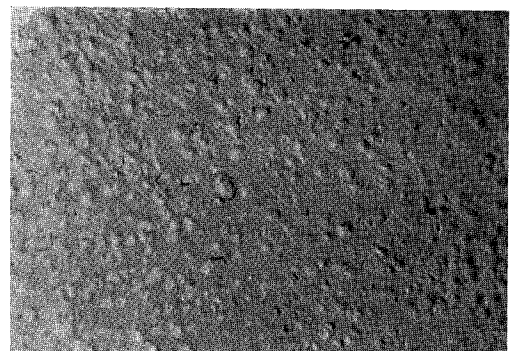


写真-2 超音波照射 1.5 時間後の状態

これは超音波の化学作用の1つである1次効果、即ち、キャビテーションと密接な関係がありこれによって、軟ロウ、硬ロウ、が分散し、その状態が異なるものと思われる。しかし反応速度が超音波の作用のもとでは促進されるという多くの報告⁵⁾(例えばエスエルの加水分解、糖化速度も促進されることが実験的に知られている。)と、平均的温度上昇が 2°C 位(超音波照射6時間後では温度の上昇は 2°C 位であった)でも局部的にはキャビテーションの気泡内では 1000°C 近い温度上昇が考えられるということから、必ずしも分散によってのみロウ分の低下が起るとは考えられない。又超音波解重合の研究等から、高分子鎖がキャビテーションによって切断されることが実験的に知られている現在、ロウ分の減少は高分子鎖が切断されてより分子鎖が小さくなったものとして説明されるが、この機構の解明はまだ充分でなく、ただ、硬ロウ、軟ロウ、等の高分子鎖の鎖状の長短、側鎖がロウ分低下にかなり影響を及ぼしていることは明らかである。(著者等はロウ分の解重合の確認のため、超音波照射後原油中の二重結果の増加の状態を調べたが、増加は認められなかった。)又照射時間3時間以後のロウ分の減少は 20°C ではわずかであり 60°C ではかなり減少することも考えると、温度差による粘度降下と共にキャビテーション強度にかなりの差が表われていると思われる。

又著者等は一たん低下したロウ分の径時変化を調べた。この事は工業面では重要な問題であり、又超音波によるロウ分減少の機構解明の一助と考えられる。この結果を図-6に示した。

図より時間と共にロウ分が増加するが、完全にもとの形にもどらず、超音波照射の効果が表われている。この径時変化によるロウ分の増加は一たん分散したロウ分粒子が再び凝縮したものと思われ、これはロウ分の解裂よりもむしろ分散に近いとする我々の考え方を支持するものである。

ロウ分の分析方法すら確立されていない現在、超音波照射によってロウ分を分散させることが出来るという結果は工業的に大きな価値があると判断される。

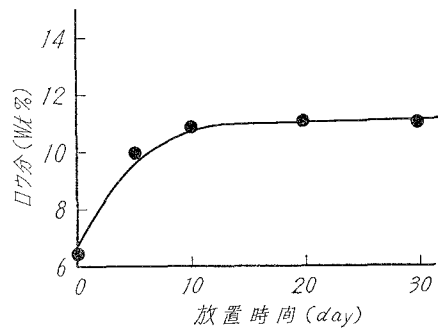


図-6 ロウ分径時変化

IV. 結 言

ロウ分の完全な分析法はまだ確立されていなく、分析方法に多少の不満点はあるが、我々は超音波を照射させることによって、原油中のロウ分をかなりの程度まで減少させることが出来た。この機構については複雑であり明らかに出来なかったが、分解よりもむしろ分散が大きな役割をなしていると考えられる。

最後に本研究に終始，御助言，御指導下された，木村 一教授，安藤公二助教授に深謝致します。

(昭和 43 年 4 月 30 日受理)

参 考 文 献

- 1) 秋谷等：薬学雑誌，**99**, 133 (1949).
- 2) 佐多等：海燃研報告書，1-5 (1944).
- 3) 木村・竹内等：ケミカルエンジニアリング，**12**, 840 (1967).
木村・竹内・清水：日本化学会北海道大会講演要旨集，10 (1966).
木村・竹内：化学工学協会北海道大会（室蘭）講演要旨集，35 (1964).
清水・原・安藤：日本化学会北海道大会（北見）講演要旨集，(1967).
- 4) 飯牟等：石油製品ガイドブック（産業図書）.
- 5) 熊本等：超音波技術便覧（日刊工業社）.