オレフィンの重合に関する研究 (第2報)

中間規模実験

—昭和24年9月10日受理—

大阪大学産業科学研究所 徳 永 敏 一

要旨 東京都足立区島根町, 平野油脂化学工業株式会社足立工場に於て, 昭和19年9月より同20年7月の間に, 著者の方法に依つて潤滑油月産能力約1 tonの中間試験装置を設置し, 同工場に於てトウィッセル氏分解法に依つて製造した椰子油脂脂肪酸に就て, 実験を行つた結果, 中間規模に於ても基礎実験結果と略々一致する結果を収め得ることを確かめた。

(I) 製造法及び設備の概要

著者の方法に依る脂肪酸より潤滑油製造工程順序は次に示す如くである。

使用建物 建物は既設の間口5間, 奥行8.5間, 建坪42.5坪の平屋木造建のものを使用した。同建物内に於ける全設備の配置平面図は第1図に示す如くである。

第1図 設備配置図

AT ₁ ~ ₂	原料貯槽	O.D.	粗製オレフィン
f ₁ ~ ₁₂	原料予熱槽	D	蒸溜装置
d ₁ ~ ₁₂	反応管	M	中間槽
r ₁ ~ ₁₂	粗製オレフィン	O.P.	オレフィン重合槽
P ₁ ~ ₄	受器	P.O.	重合油精製槽
FP ₁ ~ ₂	圧濾器	R.T.	精製重合油貯槽
W.S.	水分分離器	T.A.	トッピング装置
		P	真空ポンプ
		S	真空罐

脂肪酸の熱分解装置 同型のものを12組配置した。その1組の構造は第2図に示す如くである。

第2図 分解装置系統図

- ① 原油貯槽 (30 l)
- ② 反応管
- ③ 電気炉
- ④ 受器 (20 l)

原料槽 内容約500 kgの角型鉄製タンクを2基設け, 1基は地下タンクとし他の1基は梁上に設けた。なお脂肪酸の凝固を防ぐため内部に steam coil を設けて加温し得る如くした。

反応管 内径45 mm, 長さ5,000 mmの銅管を使用した。傾斜は電気炉と共に約30°とした。

電気炉 内径72 mm, 長さ4,800 mmの鉄管を内壁として製した。

中間槽 容量約30 lの銅製円筒状の容器で, 内部に電熱線を挿入して脂肪酸の予熱を行い得る如くした。

粗製オレフィン蒸溜装置 粗製オレフィンの精製は苛性ソーダによる脱酸法では炭化水素の損失が大きき、これを抑止し尚残留しているカルボニル化合物をも分解させるため、粗製オレフィンに対し約 30% に相当する小粒状混合触媒を添加して蒸溜精製を行つた。これが有利なることは既に基礎実験に於て詳述した⁽¹⁾処である。

水分離槽 粗製オレフィン中には分解に依つて生成した多量の水が混在しているため蒸溜に先立ち一旦此処に集めて加温、静置して大部分の水を除いた。

重合油製造装置 オレフィン重合油製造の系統図は第 3 図に示す如くである。

重合釜 内面磁埴引、容量約 180l の鉄製容器で、二重底とし水冷並びに加温を行い得る如くした。攪拌器の回転数は約 200 r.p.m. である。

重合油トッピング装置 重合油より軽質分を除くため仕込約 90 kg の減圧蒸溜装置を以てトッピングを行つた。

第 3 図 重合油製造装置系統図

(Ⅱ) 実験結果

1. 原料脂肪酸の性状 トウィッチェル氏油脂分解法に依つて同工場で製造した椰子油脂脂肪酸を使用した。その性状は中和価 231.2, 鹼化価 248.6, 沃素価 (ウイス) 7.8 である。

2. 触媒 当時同工場にはカオリンの在庫量が相当⁽²⁾あり、また活性白土の入手が困難であつたので、既報の如く分解成績は活性白土に比し劣るものと予知されたが、専ら 25% CaO+カオリン混合物を用いた。触媒の整型は小孔多数を有するアルミニウム板を用い

た。乾燥した混合触媒の整型板よりの離脱は極めて容易であつた。

3. 粗製オレフィンの製取 脂肪酸の蒸気化は第 3 図に依つて明らかな如く予熱層を流通させる方法を採用した。また分解速度は中間槽と反応管の中間に設けたガラスコックの開閉度に依つて調節した。また温度測定はサーモカップルを用いて行つた。

触媒の充填量は約 2,500 cc とした。このとき反応管中の予熱層は約 3,000 mm となる。

分解成績 最も早く完成した分解装置第 1 号に依る結果は第 1 表に示す如くである。

第 1 表 分解装置第 1 号に依る分解成績

実験番号	脂肪酸量 (g)	分解温度 (°C)	分解時間 (min)	沃素価 (ウイス)	酸価	収量 (%)
234	8,000	470~520	450	95.6	32.9	63.0
235	〃	480~540	480	98.2	25.0	60.6
236	〃	475~520	540	106.1	15.6	58.0
237	10,000	460~520	720	101.5	23.4	62.5
238	〃	480~520	750	105.6	20.4	61.2
239	15,000	470~540	1080	99.0	25.1	63.0
240	25,000	〃	1800	84.1	29.0	〃

上記分解結果より明らかな如く、25% CaO+カオリン混合物の触媒能は、予知した如く 25% CaO+活性白土混合物に比しやゝ劣るようであるが、実験番号 (240) に示す如く連続 30 時間、脂肪酸 25 kg の熱分解を行つた後も相当の活性度を示している。

4. 粗製オレフィンの蒸溜 混在している水分を除いた後約 30% の小粒状 25% CaO+カオリン混合物を添加して、内容約 5 l の銅製蒸溜フラスコにて蒸溜精製を行つた結果は第 2 表に示す如くである。なお蒸溜温度は何れも 25°C 迄とした。

第 2 表 粗製オレフィンの蒸溜精製

粗製オレフィン番号	沃素価 (ウイス)	酸価	収量	
			I (%)	II (%)
1	107.7	1.0	74.1	46.7
2	109.1	0.8	75.5	45.8
3	116.5	0.4	78.3	45.4
4	111.8	0.6	76.6	47.9
5	115.1	0.4	77.7	47.6
6	109.0	0.7	75.2	47.4
7	106.0	〃	74.1	46.7

収量 (I) は粗製オレフィンに対する重量比, 収量 (II) は原脂肪酸に対する重量比を示す。

5. オレフィンの重合 重合成績第1回 (試料u): 常圧下250°C迄にて蒸溜精製を行い, 乾燥した精製オレフィン (沃素価115.2) 85.9 kg を無水塩化アルミニウムで重合した結果は第3表に示す如くである。

第3表 オレフィンの重合 (1)

	AlCl ₃ 添加量		重合時間 (hr)	重合温度 (°C)
	(kg)	(%)		
第1回	2.85	3.3	6	20
第2回	2.25	2.6	4	20
第3回	2.63	3.1	4	60
第4回	2.25	2.6	6	20
第5回	2.63	3.1	5	80
計	12.99	15.2	25	

第2回 (試料v): 乾燥精製オレフィン (沃素価113.5) 90kg の重合を行つた結果は第4表に示す如くである。

第4表 オレフィンの重合 (2)

	AlCl ₃ 添加量		重合時間 (hr)	重合温度 (°C)
	(kg)	(%)		
第1回	1.44	1.6	8	20
第2回	1.71	1.9	6	20
第3回	2.43	2.7	3	60
第4回	2.53	2.8	4	20
第5回	2.70	3.0	6	80
計	10.80	12.0	26	

6. トッピング残油 (合成潤滑油) の性状 試料u, v を5mm Hg 減圧下, 200°C 迄にてトッピングを行い, その残油の性状を検べた結果は第5表に示す如くである。

第5表 合成潤滑油の性状

	試料u	試料v
反応	中性	中性
収量 (%)		
1. 精製オレフィンに対し	47.4	45.2
2. 粗製オレフィンに対し	35.0	34.0
3. 原脂肪酸に対し	17.0	16.0
比重 (d_4^{15})	0.902	0.900
引火点 (°C)	260	255
沃素価 (ウィイス)	15.9	20.0
酸価	0.17	0.15
凝固点 (°C)	-15以下	-15以下
粘度 { S _{100°F}	605	597
{ S _{210°F}	91	84
粘度指数	135	129

上記試料 u, v を合一したものは, 高速度ディーゼル機関用モビール油として実地試験に合格し, その性能優秀なるものと公認された。

(IV) 本設備の能力算定

分解能力 第1表に示す実験番号 (237) に依つて24時間連続分解を行うものとすれば,

分解装置1基当り脂肪酸処理量 27 kg/日

分解装置1基当り粗製オレフィン収量 12.5 %

分解装置1基当り精製オレフィン収量 9.0 %

分解装置12基当り精製オレフィン収量 115 %

分解装置12基当り精製オレフィン収量 3075kg/25日

潤滑油製造能力 重合油製造に要する作業時間及び収率は次の如くである。

	作業時間	収率
乾燥オレフィンの製造	160kg/4hr	95%
オレフィンの重合	152kg/26hr	—
重合油の精製, 濾過	130kg/6hr	85%

従つて重合油製造能力は 85 kg/24 hr となる。

また1日及び1ヶ月当りの潤滑油製造能力は

$$85 \times 0.55 = 47 \text{ (kg/24 hr)}$$

$$\text{従つて } 47 \times 25 = 1,175 \text{ (kg/25日)}$$

(但し此の際トッピングの條件は 200°C/5.0mm とする。)

重合油のトッピング装置は1回約90kgを仕込み得1回の作業時間は約8時間である。従つて24時間作業をするものとすれば本トッピング装置には余力が充分に存することとなる。但し脂肪酸分解装置の能力は12基を全部運転した場合に於ても, 精製オレフィンの収量は約 115 kg/24 hr である。従つて実際の1日及び1ヶ月当りの潤滑油製造能力は次の如くである。

$$47 \times \frac{115}{160} = 35 \text{ (kg/24 hr)}$$

$$35 \times 25 = 875 \text{ (kg/25日)}$$

然し精製オレフィンの製造能力約 115 kg/24 hr は 25% CaO + カオリン混合物に依る分解成績を基準としたもので, カオリンを活性白土と代えることによつて作業能率を更に向上しうることとは基礎実験の結果に依つて明らかであるから, 本装置により1ヶ月約1tonの潤滑油を製造することは充分可能と考える。

(V) 総括

潤滑油月産能力約1tonの中間試験装置に依つて椰子油脂肪酸に就ての実験を行い, 実地試験に合格する製品を造り得て試作に成功した。

本研究に対して終始御懇切な御指導を賜つた大阪大学名誉教授工学博士上野誠一先生並びに本論文を発表

するに当つて種々御助言を戴いた大阪大学教授堤繁博士に深謝する。なを本実験遂行に当り絶大の御援助と犠牲を惜まれなかつた平野油脂化学工業株式会社社長平野幾三郎氏並びに同専務柳沢重次郎氏に敬意を表す

る。

文 献

1. 徳永, 日本油脂技協誌, 3, 1950, 84.
2. 徳永, 日本油脂技協誌, 3, 1950, 37.

On the Polymerization of Olefines Produced from Some Fatty Acids (II)

The Results of Semi-Industrial Experiments

By Toshiichi Tokunaga

(The Inst. of Sci. and Ind. Research, Ōsaka University)

SYNOPSIS:—The author described the results of semi-industrial experiments which were carried out by the following units: decomposition plant consisted of 12 series, every set of which was able to produce about 250 kg. of refined olefines per month, and polymerization plant's capacity was about 200 kg. of polymerized oil per month. The decomposition agent was the mixture of 100% Kaolin and 25% calcium oxide. The general results of semi-industrial experiments corresponded to that of the fundamental.

米国に於ける安価な発電用燃料としての泥炭

工業技術研究会議 Industrial Research Council の総裁 Derso Shybekay 博士は、「米国の鉄鉱石は潤渇しつつあり、今後5年以内には莫大な金額をはらつて他国から輸入しなければならなくなるだろう。これは国防省の、緊急時にはヴェネゼラ、ラブラドルその他の国々から輸入することが重大な仕事になるという意見と一致する。しかし米国にはミネソタ或はその他の州に“Taconite”と称する莫大な量の貧鉄鉱石がある。これらの貧鉄を処理するには、安価で豊富な電力を得ることが最も大切なことである」と述べている。

Shybekay 博士等は、700万tの泥炭を火力発電の燃料として使用することによりミネソタのTaconiteを経済的に利用するという幾多の案を提出した。州の関係筋でも、泥炭から安価な電力を作れというShybekay 博士の案に関心をよせている。そしてFred Marshall 議員によつて、その研究及び発展の為に250万ドルを支出する法案が提出された。鉱山局でも5ヶ年間に100万ドルの連邦資金を用いることを認可するよう勧告した。またJames Royd 博士によつて述べられた鉱山局の態度は次の通りである。

「今や泥炭利用の経済的、技術的な可能性を再確認するよい機会である。最初に、採炭費用及び泥炭の性質、特性を究め、第2段階として、その化学的原料として或は燃料として、又は新しい利用について研究することである。火力発電の構造及び操作については、将来に残された問題であり、もつと考えねばならぬように思われる。米国には廃物、木屑のようなしめつた物質の焚焼法についての技術的な報告書がかなりあるから、それらと外国文献を研究すれば泥炭焚焼装置の設計に役立つであろう。政府としてもこの種装置の最良の型を決定するために大いに努力するつもりである」と。

(H. Trott, The Christian Science Monitor, June 28, 1950; C.I.E. 提供)