総 説

油化学工業における吸着剤 主として活性白土およびアルミナゲルについて

中 沢 忠 久

水沢化学工業株式会社中条工場（新潟県北蒲原郡中条町）

The Adsorbents of Oil Industry A Review about Active Bleaching Earth and Alumina Gel

Tadahisa NAKAZAWA

Mizusawa Industrial Chemicals Ltd., Nakajō Factory
(Nakajō-Machi, Kitakanbara-Gun, Niigata-Ken, Japan)

1 工業用吸着剤の種類

現在吸着剤として工業的に用いられているものは、ほとんど天然の性質のまま利用する酸性白土、フーラスアース、アタパルジャイト、膠質土、活性ボーキサイト、天然粘土類を酸処理した活性白土、おがくずなどを焼成して作る活性炭、水溶液から沈殿させて合成するシリカゲル、アルミナゲル、モレキュラーシーブ、高分子有機化合物であるイオン交換樹脂などである。

このうち油化学工業に特に関係の深いものは、石油、油脂の精製脱色に大量に用いられている活性白土と、石油化学の分野で重要な役割を果しているアルミナ系吸着剤である。

各種吸着剤の工業的適応範囲、国内市場の推定需要量および単価を表-1 に示す。

表-1 各種吸着剤の工業的適応範囲、国内推定需要量および単価

吸着剤種類	適 応 範 囲	推定需要量 (t/月)	単 価 (千円/t)
酸性白土	ガソリン、灯油の脱水、固形パラフィンの脱色	150~200	10~13
活性ボーキサイト	石油分解ガスの乾燥、潤滑油の脱色（アメリカにおいて）	—	約 100
活性白土	石油、油脂一般の脱色精製、分解ガソリンの脱ガム	3,500 ~4,000	20~35
活 性 炭	精糖、製鉛、グルタミン酸ナトリウム、酒、油脂、各種薬品の精製、溶媒回収	約 1,000	250~500
シリカゲル	空気の乾燥、包装用乾燥剤	100~150	200~350
アルミナゲル	各種気体の乾燥、オイルミストの除去、非極性溶液の脱水、触媒および担体	40~50	300~500
モレキュラーシーブ	各種気体の乾燥、非極性溶液の脱水、物質の分離	—	約 3000
イオン交換樹脂	純水の製造、硬水軟化、水溶液の精製	—	—

注) 表-1 中の活性ボーキサイトとモレキュラーシーブは国産されていない。

2 各種吸着剤の特徴

各種吸着剤のうち、アルミナ-シリカ系のものはいずれも極性基を有する物質を選択的に吸着する。したがって吸湿剤、脱水剤あるいは非極性溶液の精製に使用される。これらの親水性吸着剤は水溶液または極性溶液中では、水分子または溶媒を優先的に吸着するため、造塩的に溶解物質を捕えることが可能のとき以外は脱色あるいは精製作用を発揮しない。

活性炭の吸着は van der Waals 力によるといわれ、どちらかといえば疎水性であって、高分子量の物質をその官能基にあまり左右されずに吸着する。そのため主として水溶液の精製に用いられているが、非極性溶液の精製の際もかなりの性能を示す。

イオン交換樹脂の吸着力は、固体の酸または塩基としての造塩作用によるものであるから、他の吸着剤とはその吸着機構を異にする。

各種吸着剤の性状および特徴を表-2 に示す。

表-2 各種吸着剤の性状および特徴

	市販品形状	比表面積 (m ² /g)	平均 細孔径 (Å)	注1) 水蒸気 に対する 耐熱性 (°C)	注2) 水蒸気 に対する 吸着 力	油類に 対する 脱色力	水溶液 に対する 脱色力
酸性白土	粉状・破砕状	100~200	約 100	200	中	中	無
活性ボーキサイト	破 砕 状	約 150	約 70	500	中	弱	無
活性白土	粉状・破砕状	200~350	100~200	200	中	強	無
活 性 炭	粉状・タブレット	500~800	12~32	500	弱	中	強
シリカゲル	球状・破砕状	500~600	10~30	250	強	弱	無
アルミナゲル	球状・破砕状・タブレット	200~350	50~100	600	強	弱	無
モレキュラーシーブ	タブレット	—	4~13	600	強	無	無

注) 1) 空気中で加熱したとき吸着剤の持っている通常の性能が低下し始める温度。ただし活性炭のみは不活性ガス中で加熱する。

油類に対する脱色力は、活性白土が他の吸着剤に比し一段とすぐれている。合成して作るアルミナ-シリカ系吸着剤の脱色力が天然品に近い活性白土のそれに劣ることが、活性白土の性能をさらに向上させる方法が現在のところ見当たらないという事実に通じている。

またアルミナゲル、モレキュラーシーブの耐熱性が強いということが、後述するようにこれらのゲルの到達露点が高いといわれている事実と関連がある。

3 酸性白土

各種吸着剤のうち油化学工業と最も関係の深い活性白土の原料は、わが国においては主として酸性白土であり、アメリカにおいては sub-bentonite と称する粘土である。活性白土の原料としてはこのほかまれにベントナイト、ハロイサイト、アタパルジャイト、カオリナイトも用いられる。

酸性白土はシリカ-アルミナ-シリカの三層構造を有するモンモリロナイト族の粘土鉱物と、可溶性ケイ酸を主成分とする粘土であるが、産地によりまた同一産地内でも産出個所により、外観、化学組成、性質、性能がかなり異なるから注意を要する。大ざっぱにいえばつぎのような特徴を持っている。その懸濁液の pH は 5~6 の微酸性を呈する（アルカリ性を呈するものもあるが）、懸濁液中に中性塩を投入すると液性が酸性の強い方にずれる、部分的には酸にもアルカリにも容易に溶ける、結晶はきわめて微細で（長さ 30~50 m μ 、厚さ 6~8 m μ ）かつ不定形である、比表面積が他の粘土に比べ著しく大きい、天然のままで活性（吸着力、接触力）を持っていることである。上記の特性とミクロの構造の関係はまだよく解明されていない。最も基本的な「なぜ酸性白土には吸着力があるのか」という疑問に対しても、粘土鉱物学はこの 10 年間に長足に発展したにもかかわらずいまだ十分な解答をすることはできない。基礎的学問である粘土鉱物学と、粘土を応用する学問の間に深く広い未開の分野が残されているのである。

酸性白土は全国的に広く分布しているが埋蔵の中心は日本海沿岸地方で、現在新潟、山形、石川の各県で採掘されている。第二次大戦前までは、原土を単に乾燥、粉碎して利用することが多かったのであるが、最近では大部分が活性白土として用いられている。

Fuller's earth, Florida earth, Warker-erde, Bleicherde はいずれも酸性白土類似の粘土であり、吸着剤として古くから工業的に利用されてきた。

4 活性白土

4.1 概説

活性白土は酸性白土または類似粘土を酸（通常硫酸）で処理し、塩基性成分（アルミナ、酸化鉄、マグネシ

ア、酸化カルシウムなど）の一部を溶出させ、酸性白土の持っている性能をさらに高めたものである。この操作を「活性化」とか「付活」と称する。活性白土の諸性能は本質的には酸性白土と同様なものであり異質的要素は認められない。

活性白土の性能、品質を決定するおもな因子は原料酸性白土の種類と原料粘土に含有されている塩基性成分をどのくらい除去するかという酸処理程度の二つである。酸処理条件—硫酸濃度、硫酸使用量、付活温度、時間など—は大きな因子ではない。

たいていの場合未処理の酸性白土として性能のすぐれているものは活性白土の原料としてはよくなく、活性白土の原料としてよいものはそのままではよい性能を発揮しない。多分未処理のままで性能のよい原土は天然に酸処理を受けたような状態になっているためと思われ、事実その化学組成はシリカリッチである場合が多い。また油脂精製用活性白土の原料として適するが石油精製には適さないもの（あるいはこの逆のもの）、高温脱色用には適するが低温脱色用には適さないもの（あるいはこの逆のもの）があるが、その理由については不明である。したがって原料酸性白土の良否または目的に対する適否は、実際に各種の酸処理程度に活性化して、できた活性白土の性能を調べ判定する以外によい方法がない。原土の化学組成、酸性度、pH、X 線回折などと、原土の良否の相関関係は見出されていない。

わが国における活性白土製造の研究は山本¹⁾らによって開始されたが、その工業的製法は、桑田、菅原、松原²⁾⁻³⁾らにより画期的な進歩をみせた。

4.2 活性化度と性状の変化

原土の種類が活性白土の品質に及ぼす影響は上述のとおりほとんど予測できないのに反し、ある原土を順次強い条件で酸処理し塩基性成分の除去程度を増していったとき、得られる製品の性能の変化は図-1 に示すように定性的にはわかっている。このような変化は国産原土の

図-1 活性化度と比表面積、脱色能の関係

みならずアメリカ産 sub-bentonite 十数種についても同様な傾向が認められた。

酸処理が進むに従って比表面積は増大し、300~350 m^2/g まで達しその後再び低下する。

同一の原土を酸処理の程度を変えて付活した一連の活性白土で石油系潤滑油を脱色すると脱色温度が低いときは (60~140°C) 比表面積の最大より多少手前のところ (低温用) が最高の脱色能を示し、同じ油を高温 (180~300°C) で脱色すると弱い酸処理のところ (高温用) が最高の脱色能を示す。最適付活条件は油の種類、油の前処理条件によっても多少異なるがなによりも脱色温度により左右される。それで通常市販されている活性白土は高温用、低温用と区別されているのである。脱色温度によってなぜ最適付活条件が異なるのか説はいろいろあるが^{(4)~(5)}、まだ確定的にはわかっていない。油脂用は石油低温用とほぼ同じ付活程度であるが、原料原土の種類が異なる場合が多い。

最適付活条件は脱色温度により最も大きく左右されるのであるが、白土添加量によっても多少異なる。図-2 のように強く酸処理した白土は少量の添加量のときその効果

図-2 酸処理程度を異にする活性白土を用いて脱色するときその添加量と脱色程度との関係

をよりよく発揮し、弱い酸処理をしたものは添加量の多いときすなわち脱色しにくい油とか、非常に淡色にまで仕上げる必要がある場合 (こういうときは必然的に白土の添加量が多くなるから) 効果的である。

また 図-3 のとおり油 (たとえば牛脂) を脱色した場合、添加量を増すと最高の脱色を示す活性白土の酸処理程度は緩和の方に動いてくる。

最適付活条件は上述の脱色温度、添加量のほか油の種

図-3 白土添加量と最適酸処理程度の関係

類によってももちろん異なる。原油の種類、油の沸点範囲 (粘度)、油の精製方法 (溶剤精製、硫酸処理、アルカリ洗浄の有無)、酸敗の程度などきわめて多数の要因が錯そうするので、常に例外は存在するが一例を挙げると図-4, 5, 6 のようになる。

図-4 各種油脂を 110°C で処理したときの付活程度と脱色能の関係

図-5 各種潤滑油を 90~110°C で処理したときの付活程度と脱色能の関係

図-6 各種モーター材を 200~250°C で処理したときの付活程度と脱色能の関係

図-4 からヒマシ油と豚油を除いた他の油はほぼ同じ付活程度で最高の脱色を示すことがわかる。

図-5 から油の種類が変わってもほぼ同一の付活程度のものが最高の脱色能を示し、かつそれは油脂の場合ともほぼ一致していることがわかる。

図-6 から脱色温度が高くなると、最高の脱色能を示す付活程度は弱い方に移ることがわかる。

酸油を乾式中和により仕上げる場合、酸油を作ってから放置時間により最適付活程度がかなり変化することに注意する必要がある。すなわち脱色温度が同一であっても作りたての酸油の脱色には付活程度の強い白土がよく、放置日数が長くなるにつれて、付活程度の弱いものになってくる。

4.3 化学組成

酸性白土、活性白土の化学組成は諸性能とほとんど関係ないが、参考のため一例を表-3 にあげる。酸性白土 A はこのままで製品とするに適したもの、酸性白土 B は活性白土の原料として適したもの、Cheto 原土はアメリカ Arizona Cheto 産の美しい白色の sub-bentonite でアメリカ国内では活性白土の原料原土として最も品質がよいと称されているもの（昭 34 現地で採取した）、Super Filtrol はアメリカ製の代表的 高温用活性白土である。

表-3 酸性白土、活性白土の性状と化学組成

	酸性白土 A	酸性 白土 B	Cheto 原土	高温用活 性白土	低温用活 性白土	Super Filtrol
比表面積 (m^2/g)	120~140	90 ~100	100	180~240	250~300	180
充填比重 ($\text{g}/100\text{cc}$)	85~90	—	—	70~75	65~70	80
化学 組成 (%)						
Ig. loss	5.59	8.33	7.41	6.72	5.26	9.64
SiO ₂	73.41	61.46	60.37	73.64	83.98	67.10
Al ₂ O ₃	13.84	21.65	24.83	12.75	8.38	15.04
Fe ₂ O ₃	2.90	3.41	2.74	2.48	1.75	1.92
MgO	2.73	5.13	3.22	4.01	1.75	4.70
CaO	1.22	1.15	2.66	0.85	0.69	2.06

4.4 脱色温度と脱色能との関係

白土処理の温度をいかに選ぶべきかは需要家にとり最も大切な問題であるが、一般的な原則というものはなく個々の油について、そのときの油の必要精製度に応じた最適脱色温度を実験により見出すしか方法はない。しかし概して白土の脱色力はもし油がその温度で分解、変質しない限り高温にするほど向上するので高温脱色がよい。ゆえに潤滑油の脱色は 200~300°C の高温で行なわれることが多い。油脂の場合は高温にすると分解するし、酸価も鉍油の場合とは逆に程度の差こそあれ必ず上昇するので 80~120°C で行なう。ことに食用油は酸価の上昇をきらうので、なるべく低い温度でしかも効果的に脱色するために、真空白土処理が広く行なわれている。

図-7 脱色温度と脱色能の関係 (石油系)

140~150°C くらいである。アメリカ製活性白土は一般に低温脱色では日本製品に劣り、300°C 以上の高温になるとすぐれるものが多い。したがって油脂用活性白土の品質は国産品の方がアメリカ品よりすぐれている。このことは木之村の報告⁹⁾とも一致する。

白土を油に添加する温度はなるべく常温に近い方がよい。白土を添加せずに油の温度を上げると白土で脱色したい着色がおきることがあるからである。

4.5 付着水分と脱色能との関係

白土は付着水分が油との接触中に蒸発し油中より逸散可能な脱色条件（脱色温度が 110°C 以上または温度は低くとも十分な減圧下）なら、たいていの油は図-8 のように付着水分が 12~20% あったとき最もよく脱色される^{7)~8)}。ことにコンタクトリランの場合は積極的に蒸気を吹き込むと脱色効果を向上させることが多い。これに

図-8 付着水分と脱色能の関係

潤滑油を活性白土で処理したときの脱色温度と脱色能の関係の一例を図-7 に示す。

低温用活性白土は脱色温度が上がると脱色の程度が次第に悪くなり、高温用白土はその逆となる。両者が交叉する点は通常

反し付着水分が出ていけない条件で脱色するとき、あらかじめ白土を乾燥する必要がある。

4.6 接触時間と脱色能の関係

白土の脱色能は油との接触が十分であれば、

10~20 min の短い時間で最高の点に達する。50~60 min 以上も接触すると油はかえて劣化し色も悪くなっていく。劣化開始の時間は油の性質、脱色温度、シールの程度によりかなり異なるが油脂の場合は酸価上昇の大きな原因となるので、油と白土は激しくかくはんし十分な接触を与えた後直ちに口別するのがよい。

4.7 粒度分布ならびに口過速度

現在市販されている活性白土の粒度分布は表-4 のとおりである。粒度が細かいほど図-9 のように脱色速度

が速くなりしたがって油によっては見掛けの脱色能もかなりよくなる。ろ過速度は微粉が多くなるほど、ことに 10μ より小さい粒子の含有量 (%) が多くなるほど遅くなる。したがってろ過がきして苦にならないろ過機 (たとえばオリバーフィルター) を持つ製油所では微粉の多い白土を使うのが得策であり、ろ過速度に問題があるところではろ過性のよい粒度分布が粗い方にかたよっている白土を使用するのがよい。ただし白土を製造する立場からいえば、白土の粒度分布は主として原土の種類、付活条件、粉碎方式により決まるので、希望のように調節することはなかなかむずかしい問題である。

表-4 粉状活性白土の粒度分布一例

フルイによる (%)		風ふるいによる (%)	
0~100 メッシュ	0	50 μ 以上	30
100~200	10	30~50	17
200~250	22	10~35	25
250~300	28	0~10	28
300 通過	40

図-9 接触時間と脱色能の関係

4.8 活性白土の酸度

活性白土は原土を硫酸処理して作られたものであるから、製品に少量の水溶性硫酸塩を含有している。活性白土を水で抽出し、その上澄液を

N/100 水酸化ナトリウムで滴定し、その消費量を白土 1 g 当たりの水酸化カリウムの mg に換算して酸度と称する。市販活性白土の酸度は 0.5~2.0 であるが、この程度の酸度であれば、白土の精製能とほとんど関係がない。石油用白土の場合はむしろ酸度が適度に高い方が脱色、脱酸能ともにすぐれており、アメリカ製活性白土の酸度は 10~15 KOH mg のものが多い。油脂用白土の場合は酸度の低い方が好ましいが、白土処理後油の酸価が上がるのは白土の酸度が油に移行するためではなく、油が白土により接触的に分解したためである。タービン原料油を酸度の異なる白土で脱色温度 100°C で処理した

図-10 白土の酸度と脱色能、脱酸能の関係

結果を図-10 に示す。

4.9 酸油の乾式中和

活性白土の脱色能は酸性側で向上する。溶剤精製した油を白土処理するとき油に対し 0.1~0.5% の濃硫酸を添加すると好結果を得る場合がある。さらに進んで酸油を直接白土処理し仕上げる方法 (乾式中和) も広く行なわれている。乾式中和の特徴は油の色相が淡色になるばかりでなく、アルカリ洗浄の手間と油のロスが省けるところにある。一方欠点とするところは白土の添加量が不足すると放置により色が戻ってきたり、濁ってきたりすることである。白土処理直後の油の色相や酸価は酸油製造の際の硫酸処理条件とも関係があるので、これで数カ月後に発生する色の戻りを適確に予測することはなかなかむずかしい。

乾式中和の最も肝要なことは、白土処理前にできるだけスラッジを取り除き酸油の酸価を下げておくことである。そのためには硫酸処理後長く放置すること、空気を吹き込むこと、少量の水分を注加すること、遠心分離機を使用することなどが効果的である。使用白土は通常のものに比しやや酸処理を強くしたものがよく、脱色温度は高く、真空度をなるべく強くし、白土と油の接触を十分行なわせるため水蒸気を導入することも色の戻り、白濁防止に効果がある。もし手間が許すならば白土の二度掛けもきわめて効果的である。

4.10 他の吸着剤との併用

活性白土に他の吸着剤を併用すると脱色効果を向上させたり、白土単味では達せられない効果をおさめうる場合が実験室的には数多く認められる。しかし経済的理由から工業化されている例はあまり多くない。

活性炭は単味では活性白土に比し油に対する脱色能は劣るけれども、白土に 10% ほど添加することにより脱色能が向上し、また白土にない脱臭効果を期待できる場合がある。ヤシ油、綿実油、ナタネ油、牛脂などの精製には工業的に実施されている。

アルミナゲルは油の脱酸、乾式中和の際の色の戻り防止、タービン油の抗乳化度の向上、トランス油の絶縁性と安定度の向上に効果を示すが価格が高いため実用化の例は少ない。塩化ビニル樹脂可塑剤の電気絶縁性向上、ヒマシ油の濁り防止などで工業的に用いられている。

膠質土は脱酸能はあるが、脱色力に乏しいのが欠点であるが、乾式中和の際白土と併用される場合がある。膠質土については石川、田中の総説⁹⁾を参照されたい。

4.11 試験法

白土の品質試験ことにその性能の中核をなす脱色能の判定はなかなかむずかしい。その理由は油に対する脱色能と比例する脱色標準溶液がないからである。現在のところ白土の脱色能は実際の油で実際の工業的使用条件になるべく近い条件で脱色する以外に試験法はない。

実際の油は色相自身も脱色の難易もまちまちであるし貯蔵中にも変質するので、脱色油の色相の絶対値を表示しても白土の脱色能を示したことになる。よって、必ず標準とする白土を決めておき、これと試験すべき白土を同時に与えられた油で脱色し、与えられた条件における白土の脱色能を標準白土と比較する方法がとられている^{10)~11)}。

もし標準白土が決めてないと現場で油の一定の色相を得るための白土使用量が増加したとき、白土の品質が落ちたためか、油自身が脱色しにくくなったのか判定することができない。

5 アルミナゲル

5.1 概 説

アルミナゲルとシリカゲルは古くから知られた吸着剤であるが、形状が球となり粒子強度の強いものができるようになって、初めて大規模な工業的用途が開けてきた¹²⁾。両者の需要量は現在のところまだシリカゲルが多いがこれは包装用乾燥剤としてシリカゲルが用いられるからであって、工業用に限ればアルミナゲルの方が多い。シリカゲルは主として空気乾燥にしか用いられないのに反し、アルミナゲルはその耐熱性、耐久性のために石油分解ガスの脱湿、有機溶媒の脱水、オイルミストの除去などその用途の種類は多い。

アルミナゲルは塩化アルミニウムまたは硫酸アルミニウム水溶液にアンモニア水を作用させて作るのが普通である。その構造はほとんど無定形であるが、わずかに γ - Al_2O_3 を含んでいる。アルミナゲルは他のゲル類と同様その製法、履歴により性質を著しく異にし、吸着力の強いものも弱いものも、耐熱性のあるものもないものもできることに注意する必要がある。

現在市販されている球状のアルミナゲルには C, D, P 型の 3 種があり、球径は 7~8 mm のものから 100 μ 前後の MS (微小球) まである。C 型は組成的に Al_2O_3 単味で主として触媒または触媒担体として用いられる。D 型は C 型に 10 wt% の SiO_2 を共沈させたもので C 型に比し比表面積、吸着容量が大きく一般吸着剤として用いられる。P 型は D 型に Na_2O を沈着させたものでゲルの酸性度と接触重合能が小さくジオレフィン類を含むガスの脱湿に用いられる。

5.2 固定床による気体の乾燥

固定床により気体を乾燥する場合最も関心のもたれる点は破過点までにどれだけ気体を通せるか、換言すれば吸着剤が何 % 水分を吸着するか (吸着容量) ということと、吸着後の気体中の残留水分すなわち到達露点がどのくらいになるか (吸湿強度) ということである。この吸着容量と吸着強度がなにによって左右されるかを述べる。

図-11 各関係湿度における各種吸着剤の飽和吸着水分量

各吸着剤には図-11 に示すように各関係湿度に対応する固有の平衡吸着容量 (等温吸着線) があり、この曲線は吸着剤の性質、性能を論ずるとき基本となる大切なものである。

固定床における破過吸着容量は当然のことであるが通気条件が同じなら図-12 のように吸着剤の種類によりかなり異なる。

図-12 各種吸着剤の破過吸着水分量

また通気ガスの温度は破過吸着容量と到着露点に著しい影響を与える。ガスを予冷すること、または吸着塔を冷却することは吸着操作上効果が大きい。再生して温度の上昇した吸着剤をいかに冷却するか、また通気中の吸湿熱による温度上昇をいかに押えるかということは大切な問題点である。

到達露点は図-12 からわかるように、通気と再生条件が同じなら吸着剤の種類にかかわらずほぼ同一の値を示す。到達露点を左右する要因は主として再生条件 (再生ガスの温度とそのガスの湿度) と通気ガスの出口温度で

図-13 アルミナゲル P 型を用い空気を乾燥したとき空気温度が破過容量と、到達露点に及ぼす影響

あろうと推定している。換言すれば通気ガスの吸着後の関係湿度は吸着剤を再生し終わったときの再生ガスの関係湿度とほぼ等しくなると考えてよい。したがって再生ガスとして通常の空気を使用するか、または脱水状態にある窒素ガスを使用するかによって再生温度が同一であっても到達露点には大差を生ずる。

従来いわれていたモレキュラーシーブやアルミナゲルはシリカゲルに比し到達露点が低いという説は再検討を要する。ただし表-2 からわかるようにシリカゲルはモレキュラーシーブやアルミナゲルに比し耐熱性が小さいので十分高い再生温度を選ぶことができない。それで到達露点もアルミナゲルなどに比し低くならないとはいえる。

現在 -60°C 以下の露点あるいは高圧下におけるガスの露点を短時間に精度よく測定できる計測器がなくその出現が待望されている。

5・3 アルミナゲル P 型による石油分解ガスの乾燥

石油炭化水素を熱分解してエチレン、プロピレンなどを製造することは、石油化学工業の基幹であるが、その際吸着剤を用いて分解ガス中に含有されている水分を 10ppm ないしは 5 ppm 以下にまで減少させなければならぬ工程である。もし十分脱水されないと分解ガスを深冷分離する際生成した氷によって容器やパイプをつまらせたりあるいは水が炭化水素と結合して固体の水和物を作り精留塔をつめるおそれがあるからである。

石油分解ガスの乾燥のための吸着剤の性状としては、

- 1) 機械的強度が大きく使用中に破砕したり粉化しない、
- 2) 吸湿容量が大きい、
- 3) 耐久性が強く長期間の繰り返し使用に耐える、
- 4) 圧損失が小さくチャンネリングを起こさない、という一般ガス類の乾燥の際要求される性状のほかに、
- 5) 接触重合能がなるべく小さい、ということが強く要求される。もし重合能が強いと分解ガス中のジエン類は長時間にわたる通気、再生の繰り返し中に次第にガム状物質となり吸着剤の表面を覆ってその乾燥能力を激減させたり塔をつまらせたりするからである。

各種吸着剤の接触重合能を調べるため N 石油化学社の好意により実際の石油分解ガスを用いてつぎの実験を行なった。すなわちあらかじめ 150°C で 3 hr 乾燥した 14~30 メッシュの吸着剤 25 cc を U 字管につめ石油分

解ガス 500 l を毎分 1 l の割合で所定の温度に加熱した吸着剤層を通過させる。その後 U 字管内に窒素ガスを導入し付着している分解ガスをパージした後 150°C で 3 hr 乾燥後ヒョウ量する。分解ガスを通過させる前後の吸着剤の重量変化より直接重合物生成量を測定した。その結果は表-5 のようである。

表-5 各種吸着剤 100 cc 当たりの各温度における重合物生成量 (g)

吸着剤		アルミナ ゲル P 型	アルミナ ゲル D 型	輸入活性 ボーキサ イト	輸入破砕 状アルミ ナゲル	硬 質 ガラス
温度(°C)						
重 合 能	25	0.022	1.125	0.428	0.210	0.0001
	50	0.016	1.133	0.426	0.197	—
	95	0.014	—	0.437	0.180	—
	200	0.018	—	0.420	0.188	0.0002

この結果から実際の石油分解ガスは温度を上げてでもそれ自身では、ほとんど重合しないが酸性度のある吸着剤にふれると常温でもかなり重合物を生成することがわかる。

従来石油化学工業における吸着剤としては輸入活性ボーキサイトまたは輸入破砕状アルミナゲルが主として使用されていたが、吸湿容量の大きいこと、粒子強度の強いこと、接触重合能の小さいことなどの利点のある国産アルミナゲル P 型によっておきかわりつつある。

5・4 アルミナゲル D 型による非極性液体の脱水

アルミナゲル D 型を用いトランス油をパーコレーションしたときの結果は図-14 のようである。現在国内のほとんどすべてのトランス油がその製造工程の最終段階でアルミナゲルにより処理されている。

図-14 トランス油をパーコレーションしたときの通油量と残留水分の関係

常温における破過吸着水分量は通常 4~5% であるのでゲル 1 t に対し 1,500~2,000 kl の油を処理することができる。

アルミナゲル D 型を用いキシレンをパーコレーションしたときの結果は図-15 のようである。常温における破過吸着水分量は 3~4% である。

5・5 アルミナゲル D 型によるオイルミストの除去

オイルミストの除去にはアルミナゲル D 型が用いられる。オイルミストを伴ったガス流がゲルに突き当たると、ガスとミストの慣性の差によりガスは逃げるがミ

図-15 通油温度を変えてキシレンをパーコレーションしたときの通油量と残留水分の関係

トはゲルの表面に衝突して捕えられその後内部に浸透して行く。アルミナゲル D 型がオイルミストの除去に適している理由は、形状が球で硬いため速いガス流に対しても圧損失が小さく粉末になりにくいこと、細孔径が大きいため表面に捕集されたオイルはすみやかに内部に浸透すること、細孔容積が大きいの吸油量も大きい（設計容量 15~20%）こと、耐熱性が強いから油で飽和したら焙焼して再生できることなどである。

油と水が同時にくると吸油量が激減するうえゲルが破碎するおそれがあるので、あらかじめ水分を除去しておくかガスの温度を上げ関係湿度を低下させて水分をあまり吸着できないようにしておくことが好ましい。

6 結 言

ここ数年の間に古くからある工業用吸着剤にシリカゲル、アルミナゲル、モレキュラーシーブなどの新しい種

類が加わってきたが、これらを利用する方法はいまだ学問的にも実的にも確立されておらず、どの分野においても手さぐりで研究し進んで行かなければならぬ状態にある。

いずれにしても吸着は真に興味ある精製方法の一手段であって、うまく利用すれば到底他の手段の追従を許さぬ成果を挙げることができる。原則として原料に含まれる除去したい物質が少なくかつ製品に要求される規格の厳しいほど吸着という手段が経済的に効果を上げる可能性がある。したがって吸着剤で吸着させる前の予備操作でできるだけ被吸着物質を減少させておくことがつねに大切であることを忘れてはならない。

(昭和 38 年 7 月 5 日受理)

文 献

- 1) 山本, 工化付録, **25** (1942)
- 2) 桑田, 松原, 特許公告, No. 171738, 昭和 20 年 12 月 17 日
- 3) 桑田, 松原, 特許公告, No. 173335, 昭和 21 年 8 月 1 日
- 4) 水谷, 阪口, 飯塚, 工化, **60**, 24 (1957)
- 5) 水谷, 本誌, **7**, 179 (1958)
- 6) 木之村, 本誌, **1**, 81 (1952)
- 7) 山田, 小松, 本誌, **4**, 191 (1955)
- 8) 石川, 土岐, 本誌, **5**, 327 (1956)
- 9) 石川, 田中, 化学と工業, **12**, 514 (1959)
- 10) 桑田, 同誌, **4**, 126 (1951)
- 11) 油脂および油脂製品試験法部会, 本誌, **8**, 489 (1958)
- 12) 中沢, 薄井, 高圧ガス協, **24**, 656 (1960)

ポリエーテルの合成と性質

石 井 義 郎・岡 田 鉦 彦

名古屋大学工学部工業有機化学教室 (名古屋市中種区不老町)

Synthesis and Properties of Polyethers

Yoshio ISHII and Masahiko OKADA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University

(Furō-chō, Chikusa-ku, Nagoya, Japan)

近年, 高分子化学の進歩はまこと目覚ましいものがあり, 新しい高分子材料の開発をめざして絶え間ない研究が続けられている。特に最近ではビニルモノマーの利用がほぼ研究し尽された感があるので, 炭素炭素二重結合以外の不飽和化合物や環状モノマーに興味を持たれ, なかでも開環重合によるポリエーテルの合成は特に注目を集めている。周知のようにデルリン, ポリオックス, ペントンなどのすぐれた性質を持つポリエーテルが実用に供されている一方, 最近ではアセトンから結晶性ポリマーが合成されたり, ラセミ体プロピレンオキシドから光学活性ポリマーへの不整誘導の成功がみられるに至り学

問的な面での関心も一段と高まってきている。そこで本稿では環状エーテルおよびカルボニル化合物について概観し参考に供したいと思う。環の大きさによりその重合性が著しく異なっているので, 以下環状エーテルの重合を環の大きさの順を追って述べ, 最後に環状エーテルの共重合の問題にふれることにする。

1 3 員環エーテルからのポリマー

3 員環エーテルのエチレンオキシド, プロピレンオキシドなどは C-O-C 結合角が $61^{\circ}17'$, C-C-O 角が $59^{\circ}11'$ であって分子内に大きなヒズミがあるために非常に反応