総 説

工業用界面活性剤

エネルギー問題への応用

貫 名 省 吾

三洋化成工業株式会社（京都市東山区一橋野本町 11-1）

Surface Active Agents for Industrial Uses

Application for Energy Problems

Shogo NUKINA

Sanyo Chemical Industries, Ltd. (11-1, Ikkyo
Nomoto-cho, Higashiyama-ku, Kyoto)

1 工業用界面活性剤 10 年の動き

工業用界面活性剤は既に成熟した分野と言われており、この 10 年間特別に話題となるような大きな飛躍は見られなかった。しかし表-1 に見られるようにカチオ

表-1 我が国の工業用界面活性剤生産量

種類	年度	昭和45年(t)	昭和55年(t)	55年/45年
アニオン		142,938	230,303	1.61
カチオン		20,256	25,980	1.28
非イオン		118,434	200,732	1.69
両性		1,932	3,253	1.68
その他		8,949	14,906	1.67
合計		292,509	475,174	1.62

(通産統計より)

ン界面活性剤の伸びが少し低いほかは各種類とも大体平均して伸びてきており、工業用界面活性剤の生産量は10年前の 1.6 倍以上に成長し、50 万 t 近くに達している。大きな変化は無いように見えるが、社会の動きは、技術の進歩に従って界面活性剤業界も徐々に変わってきている。まず原料面では 1973 年のオイルショックまでは石油系への転換が進み、脂肪酸まで石油系のものが検討されるようになっていたが、近年は高級アルコールにおいても石油系の価格優位性が何時まで続くかに関心を集めるようになってきている。

従来界面活性剤といえば水と油の系で考えられることが多かったが、近年はその応用も広範囲になり、顔料・石炭などの固体の水系への分散や、石炭の原油への分散、顔料のプラスチックへの分散など非水系での使用の機会も増加してきており、界面活性剤も従来の親水基、親油基といった概念からやや離れた形のもの、例え

ばポリアニオン型、ポリカチオン型及びポリアクリルアミドのような非イオン型まで数多くの高分子型界面活性剤がますます多く使用されるようになってきている。

用途分野別に見れば、10 年前に約半分を占めていた繊維用の伸びはほとんど見られず、その比率も約 1/3 へと低下している。大きな伸びの見られた分野は減水剤を主体とするセメント関連、乳化破壊剤を主体とする石油関連、乳化重合用乳化剤などの合成樹脂関連であり、逆に中国向け輸出を中心にしていた農薬乳剤用乳化剤、クリーニング向け洗剤などが減少している。

2 エネルギー問題への対応

この 10 年間の大きな変化と言えども何と云っても石油価格の急騰である。戦後中近東を筆頭に巨大な油田が次々と発見され石油は非常に安価となった。このため何でも石油への転換が進められ需要の急増を呼び、一方新油田の発見にも限りがあり、1970 年に至り遂に需要が埋蔵発見を上廻るに及び石油有限説が現実のものとなり、1973 年の OPEC 諸国の原油の大幅値上げいわゆるオイルショックにより安価な石油の時代は終わりを告げた。それ以来石油一辺倒の産業構造から脱脚し、資源・エネルギー多様化への対応を始めた 10 年間であった。

現在、石油価格の高騰に対する対策として

- 1) 石油をより多く採取する。
- 2) 石油以外のエネルギー源を開発する。
- 3) 省エネルギーを推進する。

の 3 方策が強力に進められており、これらのそれぞれの方面で界面活性剤などの特殊薬剤の活躍が期待されるが石油・石炭関連の一例を示すと表-2 のようである。

以下に石油生産・石炭利用に関する薬剤の使用状況について略述する。

表-2 石油・石炭関連特殊薬剤

資源	工 程	使 用 薬 剤
石油	掘削・仕上げ	マッド分散剤, 増粘剤, 防食剤, 浸透剤, 殺菌剤
	生産・強制回収 (EOR)	乳化破壊剤, 消泡剤, 防食剤, 殺菌剤, スケール防止剤, EOR用乳化剤, 増粘剤
	油 質 改 良	流動性向上剤, スラッジ分散剤, 助燃剤
石炭	採炭・輸送・貯蔵	炭じん防止剤, 自然発火防止剤, 飛散防止剤, 浮遊選鉱剤, 凝集剤, 脱水剤, スラリー化剤, 脱灰助剤, 凍結防止剤
	加工・燃 焼	COM 分散剤, ブリケット粘結助剤, 助燃剤

2・1 石油の増産

石油の増産対策としては, 第 1 に新油田を開発することであり, 1974 年以降油田の探索, 試験井の掘削が急増して来ている。第 2 の方策としては既存の油井からできるだけ多くの原油を絞り取ることであり, このためにも数多くの試みがなされている。

2・1・1 油井掘削・仕上げ

油井の掘削はビット (bit) と呼ばれるきを回転させながら進められて行くのが一般的であるが, このビットの冷却と潤滑を兼ね, 掘りくずを地上へ押し上げ穴の底の部分をきれいにし, かつ地層の圧力を制御するためドリリングマッド (drilling mud) と呼ばれる泥水が使用される。この泥水には水系, 油系と多くの種類があるが最も一般的なものはベントナイト泥水であり, これは水中にベントナイトをリグニンスルホン酸, フミン酸などの界面活性剤で分散し, カルボキシメチルセルロース, ポリアクリルアミドなどの水溶性高分子で増粘し, 比重調節のためバライト, 炭酸カルシウムなどを加え, さらに防食剤, 殺菌剤, 消泡剤などを加えたものである。

仕上げ工程には掘削用のパイプと岩盤との空げき(隙)をセメントで固めるセメンティング (cementing) 工程と水圧破碎 (hydraulic fracturing) または酸処理 (acidizing) からなる刺激 (stimulation) 工程がある。

セメンティングはパイプを固定し腐食を防ぎ, 油の外部への湧出を防ぐためセメントミルクをパイプと岩盤との間へ圧入する工程で, セメント分散剤としてナフタレンスルホン酸ナトリウム, 消泡剤として高級アルコール, 硬化速度の調節に塩化カルシウム, リグニンスルホン酸ナトリウム, グルコン酸ナトリウムなどのほか比重調整にフライアッシュ, ベントナイト, 逸水防止にヒドロキシエチルセルロースなど多量の添加剤が用いられている。

刺激工程は岩盤の空げきを大きくし油の通りを良くする工程で, 水圧破碎が 2/3, 酸処理が 1/3 ぐらいの割合で行われている。

水圧破碎にはヒドロキシプロピルグーアガム, グーア

ガム, ヒドロキシエチルセルロースなどの増粘剤, 破碎部を充てんする砂のほか, 分散・浸透剤として石油スルホナート, エチレンオキシド系非イオン界面活性剤, フッ素系界面活性剤などが使用される。

酸処理は石灰質の岩盤の場合に塩酸などで岩の一部を溶解してやるもので, 防食剤としてプロパルギルアルコールなどのアセチレンアルコール, イミダゾリン型及び第四級アンモニウム塩型界面活性剤, 摩擦抵抗低減のためポリアクリルアミド, グーアガムなどが用いられる。

2・1・2 石油生産

原油は水・ガスなどを随伴して生産されるので, この場合も数多くの薬剤が必要になる。ガスと油の分離は物理的に処理されているが, 水と油の場合は原油中のアスファルト, アスファルテン, ナフテン酸, パラフィン結晶, 岩石粉などにより安定なエマルションが形成されており, 加熱などの物理的手段に加えて乳化破壊剤の使用が必要になる。適切な乳化破壊剤は原油ごとに調節する必要がある, アルキルフェノールエチレンオキシド型及び多価アルコール型非イオン界面活性剤, 短鎖スルホナートなどの油溶型配合物が用いられる。ただし産出油が逆 (水中油型) エマルションになっている時には水溶性の界面活性剤が使用される。

酸性ガス及び酸素による金属腐食の防止には, 脂肪酸モノアミンのほか, 牛脂 *N*-アルキルプロピレンジアミン ($R-NH-(CH_2)_3-NH_2$) などのジアミン, ポリアルキレンポリアミン誘導体, イミダゾリン型界面活性剤, アセチレンアルコールなどが防食剤として使用される。

また, 硫酸カルシウム, 炭酸カルシウム, 硫酸バリウムなどの結晶の成長を抑え器壁に沈着するのを防ぐためポリアクリル酸塩, 有機スルファート, ホスホナートなどがスケール防止剤として使用される。

原油中には硫酸塩還元菌, スライム形成菌, 鉄バクテリア, 藻類などが生存しており, 汙過装置の目づまりなど障害の原因となるので無機系の殺菌剤, アクロレインなどに加えてヤシアルキルプロピレンジアミン, 第四級アンモニウム塩などが殺菌剤として使用される。

さらに油から分離した水を清澄にするため, ポリアクリルアミド, ポリアミンなどの水処理剤も使用される。

2・1・3 石油強制回収

地層内に含まれている原油は通常の汲み出し, 及び水またはガスによる単なる押し出しではその存在量の 30% 程度しか取り出せないと言われている。さらに少しでも多くの原油を絞り取り原油回収率を 50% 以上にしようと種々の方策が試みられており, これを原油の強制回収 (enhanced oil recovery) と呼んでいる。

強制回収には, 加熱蒸気の吹き込みまたは原油の一部を地下で燃焼させて温度を上げ原油の粘度を下げてやろうという熱攻法, 残油を炭化水素溶剤または液化石油ガ

スで洗い流しその後を増粘水で押してやる溶剤攻法、液体の二酸化炭素で洗い出す CO₂ 攻法など種々の方法が検討されているが、薬剤入手の難易、油井の状況などから特定の油井に適用できても経済的に見て一般的な方法ではない。

界面活性剤水溶液で原油を洗い出そうという地層の洗濯といった試みも行われている。ノニルフェニルエチレンオキシド系非イオン界面活性剤を使用した実験がソ連などで行われており、数百 ppm の添加で回収率が 9% 程度上昇した例もあるが、薬剤が高価なこと、界面活性剤の地層への吸着など問題があり、本格的な実用化には至っていない模様である。

比較的安価な薬剤として水酸化ナトリウムがあり、この水溶液を注入することにより原油中の成分から界面活性剤を生成させそれにより洗い流そうという、下水につまごみ処理するような方法もテストされており、アルカリ攻法と呼ばれている。

種々の試みの中で原油回収率が最も有望な方法と言われているのがマイクロエマルジョン攻法である。これは溶剤攻法の炭化水素の代わりに塩水-炭化水素油のマイクロエマルジョンで洗い出す型のもので、使用するマイクロエマルジョンには W/O 型、O/W 型と種々のものがある。一例として挙げれば、塩水 80~85%、石油スルホナート系界面活性剤 5~7%、炭化水素 10% から成る外見上均一な可溶化液であり、その原油との界面張力も 0.001 dyn/cm 以下と非常に小さく原油洗い出しに有効である。

使用される界面活性剤としては、大量安価に供給され、耐熱性、耐塩性が良好で、岩石への吸着が少なくその上可溶化能が大きくマイクロエマルジョンを作りやすいものが要望される。現在の所可溶化能が大きく、ドライクリーニングなどに使用されていた石油スルホナートが最適とされている。しかしさらに高塩濃度の地層に対してはより高性能のものが要求されエーテルスルホナートなど新しい型の界面活性剤も検討されている。

2-プロパノールなどの低級アルコールは、石油スルホナートの岩石への吸着を防ぎ、粘度を調節し、エマルジョンの安定性を増加させるための補助乳化剤として使用されている。

上述の石油関連の各工程に使用される界面活性剤とその機能をまとめると 表-3 のようになる。

2.2 石炭の利用

石油以外のエネルギー源としては、天然ガス、オイルシェール、タールサンド、バイオマス、原子力、太陽エネルギー、地熱、水力、風力、潮力その他いろいろのものが検討されているが、量的にも経済的にも普遍的で手取り早いのが石炭である。

しかし、石炭には、灰があること、固体であることの二大難点があり、石炭液化、ガス化の検討も行われているが経済的に完成されるには長期間を要すると考えられ、当面はこの難点を克服して使用して行くことが必要である。

2.2.1 石炭の脱灰

採掘された石炭は岩石質など炭以外の成分を含んでおり、これを除去するため浮遊選鉱法に加えて OA (oil agglomeration) 法などが研究されている。

OA とは石炭-水スラリーに少量の鉱油を加えかくはんして石炭質の豊富な小さな団子状のペレットとし、水から分離回収する方法で、化学的な方法による脱灰・脱硫に比べて低コストのプロセスとして注目されている。

この OA 法にアルキルベンゼンスルホン酸系、アルキルスルファート系のアニオン界面活性剤またはある種の非イオン界面活性剤を使用すると、脱灰率の向上、石炭銘柄によるペレット化の差の解消、微粉炭のペレット化を可能にするなどの利点が見いだされ、さらに高い効果を示す界面活性剤の検討が続けられている。

浮遊選鉱により得られた微粉炭より水分を除去する際に凝集剤を使用することにより、汙過速度が向上し得られた微粉炭中の水分を低下させることができる。この用途にはアクリルアミドとアクリル酸との高分子量共重合

表-3 石油関連工程に使用される主な界面活性剤とその機能

工程 界面活性剤種類	掘 削	セメンティング	水圧破碎	酸 処 理	石 油 生 産	強 制 回 収
スルファート・スルホナート	分 散	分散, セメント遅硬	浸 透		乳 化 破 壊	乳化, 乳化破壊
ホスファート・ホスホナート	分 散		浸 透		スケール防止	スケール防止
エチレンオキシド型非イオン					乳 化 破 壊	乳 化 破 壊
多価アルコール型非イオン					乳 化 破 壊	乳 化 破 壊
脂肪族アルコール		消 泡				乳 化 補 助
アセチレンアルコール				防 食	防 食	防 食
ア ミ シ ン 型	防食, 殺菌				防 食, 殺 菌	防 食, 殺 菌
イ ミ ダ ゾ リ ン 型			浸 透	防 食	防 食	防 食
第四級アンモニウム塩型				防 食	殺 菌	殺 菌
高 分 子 型	分散, 増粘	増 粘	増 粘	低摩擦化	スケール防止, 凝集	増粘, スケール防止
フ ッ 素 系			浸 透			

体であるアニオン型凝集剤が有効である。なおこの種の凝集剤は廃水中のボタの処理にも使用される。

2・2・2 石炭の流動化

石炭を微粉碎し液体中に分散させ流体として取り扱えるようにする試みは広く検討され、水スラリーを始め、メタノール中に分散させたメタコール、鉱油中に分散させた COM (coal oil mixture) などが実用化されつつある。

石炭-水スラリーは大量の石炭輸送に適しており米国では既に実施されている。この場合界面活性剤は使用されていないが、そのまま燃焼に用いるような高濃度のスラリーの場合には強力な分散剤が必要となる。

スラリー化用分散剤としてアニオン、非イオン、カチオン型がいずれも有効として数多くの特許が出願されているが、中でも数多いのがスルホナート、スルファート系アニオン界面活性剤とカルボキシメチルセルロース、デンプンなど高分子型のものである。スラリー化に際しては、石炭の種類により灰分量、石炭表面、固着水分などに差があり最も適当な分散剤を個々の石炭について選択して行くことが必要である。

船舶による輸送の積荷時などスラリーから水を速やかに汙別することが必要な場合には、ジアルキルスルホコハク酸塩が汙濁促進剤として有効であり、また上述の浮選後に用いられる高分子凝集剤も有効である。

COM は高カロリーで流動性があり既設の石油燃焼装置の一部改良で利用できる有望な燃料であり、我が国では電源開発(株)を中心に機械・薬剤メーカー 24 社が参加した共同研究体制で開発が進められ 1980 年のパイロット試験で実用化の見通しが得られるに至った。現在東京電力で火力発電用に、新日鉄、住友金属、神戸製鋼などで製鉄高炉用に実用化が進められる一方、COM の製造販売を目指す新会社「日本コム」が設立されている。

代表的な COM は石炭濃度 44~50 wt%，石炭粒度 200 mesh パス分 70~80 wt%，粘度 1,000~3,000 cP/

70℃ の真黒な液状で 70℃ で 1 か月以上安定である。

COM の分散に関する特許は 100 件近くが公開されており、アニオン・非イオン・カチオン・高分子型とすべての種類の界面活性剤が網羅されている。中でも非イオン、アニオン界面活性剤を使用している場合が多い。非イオン系分散剤には比較的高分子量のポリエーテル及びその誘導体が多く、系全体に広くネットワークを形成し石炭粒子の凝集を阻止していると考えられ、アニオン系分散剤はアルキルスルホコハク酸塩やエーテルスルファート系の例が多く、石炭粒子表面に吸着され静電反発力により分散効果を与えていると考えられる。

2・2・3 その他の石炭添加剤

石炭には輸送・貯蔵中に自然発火、凍結、飛散などの問題があり、これらの解決に界面活性剤が応用されており、またコークス製造に用いられる石炭ブリケットの製造の際にポリエチレンポリアミンの脂肪酸アミドを添加し、石炭表面のアスファルトなどによるぬれを良くし、ブリケットの圧縮強度を増加させるという報告もある。

3 今後への期待

上述のようにエネルギー問題に関係して石油・石炭関連の薬剤が脚光を浴びてきている。油井の掘削・石油生産は既に完成された技術であり新しい画期的な薬剤は期待できないが、その規模が巨大でありわずかな伸びでもその影響は大きい。一方原油の強制回収、石炭加工の分野はいまだ試験の段階で、新しい薬剤の出現や、実用化による大きなマーケットの展開が期待される。

石油・石炭など直接エネルギー生産に関係するものでもなく、あらゆる分野において省エネルギー、省力化が進行し、それに伴いより高度の機能薬剤が要求されてきている。このように社会ニーズの変化が沈滞気味であった界面活性剤業界に大きな飛躍の種をまいており 10 年後には我が国の界面活性剤生産は 100 万 t 超えているのは夢ではないと考えている。

(昭和 57 年 5 月 4 日受理)