水 蒸 気	(200 lb/in ²)	lb	32,000
"	(30 lb/in ²)	"	48,000
電 気		KWH	170
冷 却 水		gal	87,000
カセイソーダ		lb	150
メ タ ノ ール		gal	9

V. 結 語

ユニゾール脱硫装置は種々の利点があり、運転状況も良好である。さらに適正運転条件の検索につとめたいと考えている。運転開始後、間もないため装置の腐食などについては、今後の問題である。わが国最初の装置であるから、石油精製技術のためにいく分でも参考となれば幸である。

(昭和 32 年 12 月 21 日受理)

石油工業における表面活性剤の動向

山 本 晴 次*

A Trend of Application of Surface Active Agents in Petroleum Industry

Haruzi YAMAMOTO

I. ま え が き

近年石油製品の品質が著しく向上し、需要が増大してきた。これらの石油製品に要求される性質のすべてを満足するような理想的な物理、化学的な性質を持ったものが製造されるならば添加剤の必要はないが、今日では添加剤なしにはこれらの要求を満足するようなものの生産を増加し、コストの低下をはかって製造することができないといっても過言ではなく、製品の品質を確保し、service performance の向上をはかるために多くの添加剤が使用されている。また石油工業におけるこのような添加剤の使用技術の進歩は界面化学の分野の著しい進歩とあいまって化学工業の重要な一環をなす表面活性剤製造工業の発達に大いにあずかって力がある。ここでは石油添加剤使用の動向と表面活性剤応用の一、二の例を紹介する。

II. 石 油 添 加 剤

わが国の石油添加剤の消費は年々増加の一途をたどり、四エチル鉛を除いて約 2,000 トンくらいが年間消費されている。これらの石油添加剤は大部分米国からの輸入に依存しているばかりがなく、その応用に当たっても米国の影響を著しく受けている。したがってわが国の石油添加剤の動向を知るには米国におけるそれをみるのが最も手取りばやい方法である。

1. 燃料油添加剤

表-1⁶⁾ は米国において市販されている燃料油添加剤の種類と代表的な使用量および推定消費量で、四エチル鉛、氷結防止剤、気筒壁潤滑剤を除くと、その消費はま

だきわめて貧弱である。これらの添加剤の作用についての基礎知識や実際の効果を決定するのははなはだ困難であるが、これらのうち気筒壁潤滑剤、拡散剤、腐食防止剤などは表面作用によると考えられている。気筒壁潤滑剤はここ数年前からわが国にも紹介され、内燃機関シリンダーの上部の潤滑やカーボンの除去のためにしばしば用いられているがその実際上の効果については明らかでない。しかしこれらのあるものは塩素化芳香族化合物とインヒビターと潤滑油とから成り、燃料の吸気系統中に生じた析出物を除去するには役立つように思われるが、最近ではこの目的に適した清浄剤が用いられている。わが国ではほとんどが直留軽油で、分解軽油はまだそう多くは用いられていないため、米国ほど問題にされていないが、スラッジの生成や凝集のためにオイルバーナーやディーゼルフィルターのスクリーンを詰め、燃焼上種々の障害を起すことが認められ、この防止に拡散安定剤が用いられている。これらの拡散安定剤のあるものは表面活性剤と溶解剤 (solutizer) とを適当に組合わせたもので他のものはラウリルメタクリレート/ジエチルアミノエチルメタクリレート (80:20) のような塩基性の重合物¹⁾ が用いられているが、ふつうの酸化防止剤ではこれを防止することはできない。また燃料油を貯蔵する際にもしばしば腐食が問題になっているが、これは単に貯蔵容器を腐食するだけでなく、生じたさびがわずかでもエンジンの燃料系統に入るとポンプ、気化器、制御器などの²⁾ 故障の大きな原因になり³⁾、種々の腐食防止剤が用いられている。たとえば有機リン化合物、アミン類、石油スルホン酸の塩類、酸化パラフィンワックスあるいはナフテン酸などのエステル、ソルビタントリオレエー

* 三菱石油株式会社研究部 (川崎市扇町 16)

表-1 米国における燃料油添加剤の推定消費量

	添 加 剤	添 加 量	1954		1955		1956	
			100 万 lb	100 万 ドル	100 万 lb	100 万 ドル	100 万 lb	100 万 ドル
ガソリン	四 エ チ ル 鉛	3 cc/gal(max)	350	225	400~450	250	—	260
	酸 化 防 止 剤	2~16 lb/1000bbl	5.5	6	6	7	—	7
	金 属 不 活 性 剤	1~3 lb/1000 bbl	0.75	1.4	1.5	2	—	2
	さ び 止 め 剤	10~50 ppm	—	—	5	1	—	1
	氷 結 防 止 剤	1 %	—	—	190	10	—	10
	掃 気 剤	0.01~0.02%	—	—	8	3	—	4
	気 筒 壁 潤 滑 剤	2500 ppm	—	—	140	5	—	6
	着 色 剤	5 ppm	—	—	1	1	—	2
ジェット 燃 料	酸 化 防 止 剤	20 ppm	—	—	—	—	—	—
	金 属 不 活 性 剤	4 ppm	—	—	—	—	—	—
	さ び 止 め 剤	50 ppm	—	—	—	—	—	—
ディーゼル 燃 料	拡 散 安 定 剤	20~50 lb/1000bbl	10	3~5	12	4~6	—	—
	セタン価向上剤	0.1~0.3%	—	—	1	0.3	—	—
重 油 添 加 剤	助 燃 剤	50 ppm	—	—	—	—	—	—
	拡 散 安 定 剤	100 ppm	—	—	—	—	—	3
	灰 分 緩 和 剤	500 ppm	—	—	—	—	—	—
	さ び 止 め 剤	50 ppm	—	—	—	—	—	—
合 計			366.25	235.4 ~237.4	764.5 ~814.5	283.3 ~285.3	—	295

ト、アシドイミダソリン塩、気相でさび止め効果を発揮するイソプロピルアンモニウムナイトライト、ジシクロヘキシルアンモニウムエチルホスフェート、エチルモルホリンベンゾエート⁴⁾などがある。

2. 潤滑油添加剤

表-2 は最近の米国におけるおもな潤滑油添加剤の推定消費量および推定消費額で、清浄剤および粘度指数向上剤（流動点降下剤と清浄とをかねたものを含める）の

表-2 米国における潤滑油添加剤の推定消費量

添加剤	添加量	1954		1955		1956		1960	
		100万 lb	100万 ドル	100 万 lb	100万 ドル	100万 lb	100万 ドル	100万 lb	100万 ドル
清 浄 剤	2~10%	250	50	280~300	57	290	66	350	—
酸 化 防 止 剤	0.4~2%	60	12	70~ 75	15	73	22	78	—
粘度指数 向 上 剤	0.5 ~10%	50	13	60~ 65	15	148	31	221	—
添 動 点 降 下 剤	0.1~1%	5	2	5	2	29	12	30	—
極 添 圧 加 剤	5~10%	50	13	60	14	59	16	65	—
油 性 向 上 剤	0.1~1%	—	10	—	—		3		
あ 消 し わ 剤	0.0002 ~0.07%	—	—	—	—	—	—	—	—
さ び 止 め 剤	0.1~1%	—	—	—	—	—	—	—	—
着 色 剤	0.1~1%	—	—	—	—	—	—	—	—
合 計		415	100	475~505	103	599	150	744	—

表-3 清浄剤のタイプの推定消費量 (100 万 lb)

年	スルホン 酸塩	フェネ ー	その他	合計
1955	135	130	10	275
1956	145	132	13	290
1960	160	135	55	350

表-4 粘度指数向上剤の推定消費量

年	マルチ グレン ド油	ヘビー ディ エー 油	オートマ ティク スミ ッ ン	合計
1955	75	45	3	123
1956	95	50	3	148
1960	140	37	4	181

表-5 粘度指数向上剤のタイプ

年	ポリメ タ クリ レ ー ト	その他	塩基性 含 窒 素 重 合 物	合計
1955	66	54	0	120
1956	77	61	1	139
1960	105	75	40	220

消費が増大している。これは自動車エンジンの出力の増大、エンジンの小型化、仕上げ精度の向上にともない運転条件も燃料のイオウ分の増大、速度変化も高速、低速の幅が広くなり、連続的な負荷ばかりでなく衝撃的な負荷を受け、気候的な温度範囲も拡大され、stop and go のようにエンジンのきびしさが増大し、潤滑油に対する負担が重くなってきた。このためにエンジンの高度の清浄性が要求され、表-3⁹⁾ のように清浄剤の使用量が増加してきた。清浄剤の使用はその表面活性作用に基づくと考えられ大部分がカルシウムあるいはバリウムのスルホン酸塩とフェネートで、前者の使用量がいくらか増加し、船用としては塩基性の清浄剤が多く用いられ、カルシウム塩の方がよいといわれている。

また使用油の粘度も低粘度油へと移行し、表-4⁶⁾ のとおりわが国の市場にもすでに紹介ずみのいわゆる SAE/10 W-30, 20 W-40 のような広い温度範囲をカバーするマルチグレード油が生れ、高温のスラッジの防止の要求とともに低温スラッジの防止という新しい要求が生れてきた。これらの要求を満たすために表-5 のような粘度指数向上剤が用いられている。粘度指数向上剤としてはポリブテンのような重合物やポリメタクリレートのようなものが用いられ、最近においては後者の使用量が増加している。粘度指数向上剤の作用は表面活性作用に基づくものではないが、ポリメタクリレートのあるものは粘度指数向上剤の作用と同時に表面活性作用に基づくと考えられる流動点降下剤の作用を有している。またラウリルメタクリレート/ジエチルアミノメタクリレート (90 : 10) のように塩基性の窒素を含有する重合物は粘度指数の向上、流動点の降下の作用を有するほか stop and go のような条件下に生ずる低温スラッジの防止という要求を満たす新しいタイプの清浄剤で、漸次使用量が増加する傾向がある。その他さび止め油、切削油、圧延油、グリース、ワックスエマルジョンなどの製造にも多くの表面活性剤が用いられているが、ここでは省略する。

3. アスファルト添加剤

わが国の道路舗装についていつも論議されるのがコンクリート舗装か、アスファルト舗装かという問題であるが、適当なアスファルト舗装を施行することにより長年月にわたり、少しもいたむことなく使用されている例があり、わが国の現状からみて豊富な中東系原油からの安価な品質のよいアスファルトの供給とあいまって舗装技術の進歩がもたらされればアスファルト舗装も有利になり、中東系原油からのアスファルトの品質向上が望まれている。アスファルト自体が一つの分散系をなしているからアスファルトを道路の舗装、ルーフィングなどに使用する場合、骨材などをアスファルトで被う現象は一つの表面活性現象で、アスファルトと骨材間に強い安定な結合を作ることが必要である。これにはこれらの間の界

面張力を低下させることによりぬれを促進させれば強い結合を作ることができる。このために表面活性剤が用いられこれを助けている。これにはふつうセッケン、清浄剤などが用いられている。またアスファルトは雨水、湿度などにおかされ、粘着力を失ったりするため、粘着力を確保するような添加剤やきれつを防止したり、はく離を防止するような添加剤が用いられている。前者は bonding agent と呼ばれ、脂肪酸のアミドなどが用いられ、後者は anticracking and antistripping agent と呼ばれ、石油スルホン酸塩などが用いられ、これを用いることにより可塑性が増大する。このほか現在問題となっているのは中東系原油からのアスファルトの乳化で、これを満足するような表面活性剤の研究が望まれている。

III. プロセッシングにおける表面活性剤の応用

石油の精製過程たとえば原油の脱水、脱塩、原油の蒸留の際における装置の腐食防止、潤滑油などの硫酸精製における中和の際におけるエマルジョンの破壊、使用中に起るエマルジョンの破壊、ドラム、パイプ、容器の洗浄および加熱発熱交換器、ボイラーなど装置の洗浄などに各種の表面活性剤が用いられ、それぞれ効果をあげていることはよく知られているとおりで、ここではロウを含んだ潤滑油から低流動点の潤滑油を得る脱ロウ工程に表面活性剤を利用した新しい脱ロウ法を紹介する。ふつうロウを含んだ流動点の高い潤滑油からロウ分を分離するため最近では溶剤脱ロウ法が用いられているが、脱ロウ油の収率を上げるためにはなお改良の余地があり、その際に表面活性剤（たとえば流動点降下剤）の少量を用いるとよいことが知られているが、最近 Shell Laboratory で新しく改良された SAA 法 (Surface Ac-

表-6 接触角と脱ロウ溶剤組成の変化

測定条件	温度 20°C	
	炭化水素油相中の油の濃度	10 wt%
	n-ヘプタデシル-9-硫酸ナトリウム	
	水溶液濃度	0.2 g/l
	硫酸ナトリウム水溶液濃度	0.2 g/l
ベンゼン/メチル エチルケトン 重量比		接触角 (油相上)
50/50		88°
60/40		115°
70/30		157°
80/20		130°
90/10		90°
トルエン/メチル エチルケトン 重量比		
60/40		90°
70/30		130°
80/20		145°
90/10		98°

図-1

tive Agent Dewaxing Method)⁵⁾ が生れた。この原理は油/溶剤相からぬれの反転 (wetting reversal) 現象を利用することにより水あるいは水溶液の相へ結晶したワックスを移し、ワックスを分離する方法で、含油量 0.3% のワックスが得られ、脱油の収率を上げることができると報告されている。なおこの溶剤としては 1,2

表-7 パイロットプラントの運転結果

試験条件	温度	+5°C
	溶剤	1,2-ジクロロエタン (DCE)
	含ロウ油通油量	10~22 $\frac{1}{2}$ l/hr
	溶剤/油 重量比	3/1
	水溶液/溶剤混合油 容量比	1.5~2.0

一般性状	原料油	製品 脱ロウ油	ワックス
比重 d_4^{70}	0.856	0.9090	0.7770
屈折率 n_D^{70}	1.4785	1.5075	1.4343
平均分子量	354	—	—
V.O.D. 減圧蒸留 初留点 °C	280	—	—
50 % vol	421	—	—
95 % vol	471	—	—
融点 °C	—	—	+ 56
流動点 °C	—	+ 11	—
収率 wt%	—	—	36.0

-ジクロロエタンが最もよいといわれている。ぬれの反転の現象は多くの因子たとえば溶剤の組成、溶剤/油の比、表面活性剤の性質、水溶液の組成および pH 温度、油中のワックスの性質など界面張力に影響するすべてにより影響される。その一例をあげれば 表-6 のとおりである。図-1 はパイロットプラントの簡単な系統図でその結果の一例を 表-7 に示した。これは 5°C で脱ロウを行った結果であるが、より低い流動点の潤滑油を得るためには -10°C まで脱ロウが可能であるといわれている。本法の特徴はフィルターを用いない連続的な脱ロウ法で、その経済性は使用する表面活性剤の損失に大きく支配され、この損失は 0.1% 以内であればよいといわれ、パイロットプラントの結果では約 0.05% 損失で、これを随時補給している。

IV. その他の応用

最近潤滑管理の必要が叫ばれてから著しく潤滑技術が向上したが、現場で最も望まれていることは使用油の交換時期をいつにしたらよいかを容易に予知することで、このような分析面に対しても表面活性作用の応用が認められている。その一例として清浄剤を含んだ潤滑油の交換時期の判定に、清浄剤の表面活性作用を利用し、この機能の低下をスポット試験により判定することが行われているほか、そのアルカリ残留能力を指示薬により直接判定しやすくするように表面活性剤の作用を利用する方法がこうじられ、ある程度その成果が認められるようになってきた。

V. むすび

以上石油工業における表面活性剤の動向と一、二の応用例について紹介したが、なお多くの研究すべき問題が残され、今後ますます界面化学の分野の力を借りなければよりよい製品への品質向上、コストの低下、生産の向上を期待することは不可能で、界面化学の基礎応用の研究とともに表面活性剤の製造技術の向上が望まれる。

(昭和 33 年 2 月 14 日受理)

文 献

- 1) C.B. Biswell, W.E. Catlin, J.F. Froning, G.B. Robbins, 125th National Meeting American Society Kansas City Mission, March 23~April 1 (1954)
- 2) F.M. Watkins, 3rd World Pet., VIII 86 (1951)
- 3) N. Hackerman, A.H. Roebuck, *Ind. Eng. Chem.* **46**, 1481 (1954)
- 4) H.R. Baker, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2592 (1954)
- 5) H. Mondria, 第 2 回世界界面活性剤会議 VI (a) (1957)
- 6) Robert S. Aries, A Symposium on Additive in Lubricants Division of Petroleum Chemistry American Chemical Society Atlantic City Meeting, Sept. 17~21, 1956 preprint Vol.1 No.4 p. 5