の水分が 30 min 後の POV を小に、1 週間後の POV を大にしていることがわかる。図-10 のミツバのように水分の多いものは 30 min 後の POV はほとんど 0 であるが、1 週間後には加熱時の長いものほど大となっている。

銅または鉄片が入っている場合は明らかに油の酸化に悪影響を及ぼす。これらのナベを使用した場合も同様であろう。

水分の多い材料を用いて揚げ物をするときは一般に酸化が大となる傾向がある。殊に低温で揚げる場合にこれは顕著である。図では大豆油より綿実油の方が酸化には安定である。またナタネ油よりゴマ油の方が安定である。

食塩を加えて揚げ油の疲労回復を行なうことがあるが、本実験でも食塩添加のものは過酸化物の生成が少ない。食塩は水分を保有しうることと関係があるかも知れない。水分の多い材料を用いてもミツバのようにビタミン C の多い場合は油の酸化が小さい。

温度の差とともに揚げる時間も POV に大きく影響を

与える。揚げる時間の長短は低温 (150°C) の場合の方が高温 (210°C) の場合よりも POV に与える影響は大きい。水分のあった方が低温 (120°C) では POV が大きい。高温 (170°C) では POV は小さい。しかし、1 週間後には大となる。食塩は水分のある方が POV 小であるが後には大となる。

III. 総 括

通風のよいところで水分の多い材料で揚げ物をする場合は油脂の酸化に悪い影響を与える。ビタミン C の多い材料は油脂を酸化させることが少ない。食塩の添加も油脂の POV を大きくしない。揚げる時間の長短は 150°C の場合の方が 210°C の場合よりも POV に与える影響は大きい。水分の影響は低温で揚げる場合の方が大きい。

(昭和 34 年 9 月 1 日受理)

文 献

- 1) たとえば、熊沢、杉浦、本誌、7, 156 (1958); M. Bennion, F. Haning, *Food Technol.*, 10, 229 (1956)

資 料

イオン交換樹脂によるグリセリン甘水の精製

野 崎 正 士*・石 渡 孝**

Masashi NOZAKI and Takashi ISHIWATA

1. ま え が き

最近グリセリンの用途が拡がるとともに、グリセリンの純度が非常に大きな問題となってきた。特に薬品関係、食料品関係、嗜好品関係、あるいは合成樹脂原料関係では純度の規格がきびしく、用途によっては JIS 規格のダイナマイト級に合格するものでも使用できないこともある。従来グリセリン甘水の精製法として、わが国ではもっぱら蒸留法が使用されている。しかし、この蒸留法では無機塩類は効果的に除去されるが、甘水中に混入している脂肪酸、あるいは未分解油脂など有機物は蒸留によっては完全に除去することができず、いくぶんグリセリンとともに留出してくるため、再蒸留を数回繰り返す。

返してもこれら微量の有機不純物を除去することは困難である。

これに反し、イオン交換樹脂を用いてグリセリン甘水を精製する場合には無機塩類はもちろん、蒸留法では除去困難な有機不純物をも効果的に除去し、イオン交換樹脂で精製した甘水を単に濃縮するだけで、蒸留法で得られたものよりはるかに高純度の精製グリセリンが得られる。

イオン交換樹脂によるグリセリン甘水の精製は、既にアメリカのみならずカナダ、ヨーロッパ各国において実際に使用され好成績を挙げている。日本においても石油化学の発達とともにグリセリンの代替品となりうるエチレングリコール、プロピレングリコールなどが市場に進出し、かつ前述のようにグリセリン甘水が高純度を要求されてきたため、イオン交換樹脂によるグリセリン甘水の精製が注目されてきた。以下最近の概要を述べてご参考供したいと思う。

* 株式会社日本オルガノ 商会研究所 (東京都文京区菊坂町八) Japan Organo Co., Ltd.

** ライオン油脂株式会社 (東京都江戸川区平井三丁目) Lion Fat and Oil Co., Ltd.

2. イオン交換樹脂

グリセリン甘水の精製にイオン交換樹脂を用いる場合には次節で述べるとおり、使用する原料油脂の種類およ

図-1 グリセリンの精製装置⁶⁾

び分解方法などによりその処理システムは異なってくるので、それぞれの処理工程に適したイオン交換樹脂を使用しなければならない。ここでは、グリセリン甘水の処理に使用されるイオン交換樹脂の種類、性質などについて簡単にその概要を述べる。

現在使用されているイオン交換樹脂はそのほとんどがポリスチレンを母体とし、それに強酸性陽イオン交換樹脂はスルホン基 ($-\text{SO}_3\text{M}$) を、強塩基性陰イオン交換樹脂は第四アンモニウム基 ($\equiv\text{NX}$) を、弱塩基性陰イオン交換樹脂は第一、第二および第三アミン ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$) を化学的に導入結合させたものである。弱酸性陽イオン交換樹脂としてはポリメタクリル酸系のものが主として使用されている。それぞれの化学構造を 図-2 に示す。表-1 にグリセリン甘水の精製に用いられるイオン交換樹脂につき二、三の性質を挙げたが、これらのイオン交換樹脂は 図-3 に示すように球状をなしており、イオン交換反応はこれら球状粒子の表面のみならず外部の液が粒子の内部にも拡散してゆき、活性基の全部が有効に利用される。特にグリセリン甘水の精製のように比較的高分子の有機不純物を含んでいるような場合には、主として無機塩類の除去を対象とする水処理の場合とは異なり、これら高分子不純物も効果的に除去されるような多孔性の特殊な樹脂が用いられる。

3. グリセリン甘水のイオン交換樹脂による処理システム

グリセリンは、天然には遊離の形で存在せず、合成グ

強酸性陽イオン交換樹脂

強塩基性陰イオン交換樹脂

弱酸性陽イオン交換樹脂

弱塩基性陰イオン交換樹脂

図-2

リセリン以外はすべて油脂の分解により得ているが、使用する油脂の種類や純度あるいは分解方法などによって、得られた分解グリセリン甘水には無機塩類のほか、

図-3 イオン交換樹脂の顕微鏡写真 (倍率×70)

脂肪酸, 未ケン化物, タンパク質などを相当量含んでいる場合がある。したがっていかなるイオン交換処理システムを採用するかについては, 原料となるグリセリン甘水について充分検討した上で決定しなければならない。以下, 現在実際に使用されている二, 三のイオン交換システムについてその使用原理および使用法を述べる。

図-4, 図-5 にイオン交換樹脂を用いるグリセリン甘水

図-4 グリセリン甘水精製の1例 (その一)

図-5 グリセリン甘水精製の1例 (その二)⁶⁾

- 注) 1. SCR 強酸性陽イオン交換樹脂
2. WAR 弱塩基性陰イオン交換樹脂
3. MB 混床式精製装置

精製の1例を示す。

1. イオン交換樹脂によるグリセリン甘水の脱色装置

油脂精製が充分でないときあるいは劣質原料を用いて分解した場合, 得られたグリセリン甘水には相当の色が着いている。このものを直ちにイオン交換装置で脱塩精製を行なう場合には, イオン交換樹脂特に強塩基性陰イオン交換樹脂がこれら着色不純物によって汚染され能力の低下をきたす。したがって, 甘水の着色がはなはだしいときにはあらかじめ脱色処理をするのがよい。脱色処理はアンバーライト IRA-401, IRA-401-S, または IRA-402 のような多孔性の強塩基性陰イオン交換樹脂を C₁ 型で使用する。脱色の温度は 70°C 近辺で行なうのがよい。すなわち, アンバーライト IRA-401 (または IRA-401-S, IRA-402) の C₁ 型にしたものを樹脂塔に充填し, 70°C 前後の着色甘水を流速 1~10 l-甘水/l-樹脂/hr の速度で流す。着色がはなはだしいときには流速は遅い方がよい。樹脂の再生には 70~75°C の 10% 食塩溶液を用いる。脱色および再生はつぎの反応式によるものと

表-1 グリセリン甘水の精製に用いるイオン交換樹脂の二, 三の性質

樹 脂 名	アンバーライト IR-120	アンバーライト IRC-50	アンバーライト IRA-401	アンバーライト IRA-401-S	アンバーライト IRA-402	アンバーライト IRA-411	アンバーライト IR-45
分 類	強酸性 陽イオン 交換樹脂	弱酸性 陽イオン 交換樹脂	多孔性 最強塩基性 陰イオン 交換樹脂	多孔性 最強塩基性 陰イオン 交換樹脂	多孔性 最強塩基性 陰イオン 交換樹脂	多孔性 強塩基性 陰イオン 交換樹脂	強塩基性 陰イオン 交換樹脂
交 換 基	-SO ₃ H	-COOH	第 四 アンモニウム	第 四 アンモニウム	第 四 アンモニウム	第 四 アンモニウム	第一~第三 ア ミ ン
販 売 時 の 型	Na 型	H 型	Cl 型	Cl 型	Cl 型	Cl 型	OH 型
形 状	球 状	球 状	球 状	球 状	球 状	球 状	球 状
密 度 (g/l)	800	690	620~720	620~720	670~740	660	670
水 分 含 有 率 (%)	44~48	45~55	54~59	60~65	53~57	53~63	35~40
有 効 径 (mm)	0.45~0.6	0.33~0.5	0.40~0.50	0.40~0.50	0.36~0.42	0.35~0.50	0.40~0.55
総交換容量 (gCaCO ₃ /l)	95	175	50	40	68	35	100
ミリ当量/ml 膨潤樹脂	1.9	3.5	1.0	0.8	13.5	0.7	0.2
ミリ当量/g 乾燥樹脂	4.25	10.0	3.5	3.0	4.40	3.0	5.0
最高操作温度 (°C)	121	121	60 (OH 型) 77 (Cl 型)	60 (OH 型) 77 (Cl 型)	60 (OH 型) 77 (Cl 型)	41 (OH 型)	100
有 効 pH 範 囲	1~14	7~14	0~14	0~14	0~14	0~12	0~7
最 高 膨 潤 率 (%)	+5 Na→H	+100 H→Na	+27 Cl→OH	+27 Cl→OH	+25 Cl→OH	+10~20 Cl→OH	+15 OH→Cl

考えられる。

脱色：

R……樹脂母体

F……着色有機酸基

M……金属イオン

再生：

実際には上で示した交換反応以外に物理的な吸着も行なわれる。

2. イオン交換樹脂によるグリセリン甘水の減塩処理

油脂の分解方法によっては、分解甘水中に相当多量の無機塩類および有機物を含む場合がある。これらの不純物の全量が $CaCO_3$ として約 1,000 ないし 2,000 ppm 以上の場合にはあらかじめ減塩処理を行なうのがよい。それには再生効率のよい弱酸性陽イオン交換樹脂（たとえばアンバーライト IRC-50）または弱塩基性陰イオン交換樹脂（たとえばアンバーライト IR-45）を用いる。減塩処理システムについては種々の組み合わせが発表されているが、図-4～5 にその1例を示す。

このほかに種々の組み合わせが考えられ実施されているが、いかなる組み合わせを採用するかは原料甘水の組成、不純物濃度などから決めなければならない。再生剤としては、陽イオン交換樹脂には塩酸または硫酸を、弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いる場合にはカセイソーダ、ソーダ灰またはアンモニアなどが用いられる。

上記のほか全く異なった原理に基づくイオン排除(ion exclusion)^{9),10)} による方法も行なわれている。これはイオン交換樹脂のイオン交換反応によるものではなく、その物理化学的性質を利用したもので、Donnan の膜平衡の原理を応用したものである。

図-6 混床式精製装置によるグリセリン甘水の精製と再生の操作

3. イオン交換樹脂によるグリセリン甘水の精製処理

不純物の少ないグリセリン甘水で色の少ない場合、あるいは以上に述べた脱色、減塩の処理をした甘水の精製には強酸性陽イオン交換樹脂および強塩基性陰イオン交換樹脂からなる複床式精製装置と混床式精製装置との組み合わせを用いるのが一番よい（図-4、図-5）。図-6 に混床式精製装置の運転操作法を示す。この場合、強酸性陽イオン交換樹脂の再生には塩酸または硫酸を、強塩基性陰イオン交換樹脂の再生にはカセイソーダを用いる。

以上述べたようにグリセリン甘水をイオン交換装置で処理する場合には種々の精製法があるが、いかなる精製法を採るか精製すべき原料甘水の不純物の量および着色の度合いからそのつど決定しなければならない。

4. グリセリン甘水の前処理

前節で述べたように、グリセリン甘水をイオン交換樹脂処理するにはそれぞれの場合に適した方法を採らねばならないが、分解して得られた甘水を直ちにイオン交換樹脂で処理するのは好ましくない。分解甘水には多量の有機質不純物があり、それらはイオン交換樹脂を汚染し能力の低下をきたす。したがって、イオン交換処理をするに先き立ち、あらかじめ物理的または化学的処理によりこれら不純物をできるだけ除去しなければならない。グリセリン甘水の前処理としてはつぎのものがある。

- 1) アルカリ添加……未ケン化物のケン化。
- 2) 硫酸バントス添加……有機質不純物の除去。
- 3) 骨炭、活性炭、白土などによる脱色、脱臭。
- 4) バリウム処理($Ba(OH)_2$, $BaCO_3$ など)……硫酸根の除去。
- 5) ロ過
- 6) 限外ろ過……コロイド状物質の除去。
- 7) 濃縮
- 8) その他炭酸飽和処理など。

これらの前処理を適当に組み合わせて行なう。

イオン交換処理を行なう場合の前処理としては、i) 塩類量をなるべく減少させること、ii) タンパク質、未ケン化物、脂肪酸など有機不純物をできるだけ完全に除去すること、などに注意して行なわねばならない。

なお濃縮操作については、あまり濃縮し過ぎると液の粘度が増し樹脂層を通すときの圧力損失が大きくなるが、できるだけ濃縮したものをを用いた方が処理容積も少なくすみ、かつ濃縮によりイオン交換で除去すべき塩類の量も減少させることができるので有利である。

5. グリセリン甘水のイオン交換樹脂による精製法の利点

グリセリン甘水のイオン交換樹脂による精製法を従来の蒸留法と比べると、一般的につぎのような利点がある

る。

1) イオン交換樹脂で精製する場合は、蒸留法では得られない上質の精製甘水が得られる。

2) イオン交換樹脂で精製した甘水は単に濃縮するだけでよく、蒸留の工程がはぶけるのでグリセリンの損失が少なくてすむ。

3) イオン交換樹脂によるグリセリンの精製費用は処理甘水中の不純物の濃度に比例して増大するが、一般的にその費用は蒸留法に比べはるかに安価である。

表-2 に、1 例として牛脂をオートクレーブで分解して得られた甘水を混床式装置で精製したのち濃縮して得たグリセリンと、蒸留法で精製したグリセリンとの性状を示す。

表-2 精製グリセリンの性状

	イオン交換樹脂法	蒸 留 法
比 重 d_{15}^{15}	1.235	1.238
外 観	無色透明	わずかに黄味を帯ぶ
臭 気	無	ややあり
銀 反 応	良	良
硫 酸 銅	良	良
塩 化 物	良	良
重 金 属	良	良
脂肪酸エステル	良	良
比 抵 抗 (25°C)	1,000 萬 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上	100 万 $\Omega \cdot \text{cm}$

注) 良とあるは日本薬局法に合格

表-2 を見ても 明らかなように、イオン交換樹脂を用いて精製されたグリセリンは、着色度、臭気などにおいて蒸留法よりすぐれている。

また、蒸留法の場合には常に蒸留残サを生じ、そのため相当量のグリセリンの損失がある。これに対し、イオン交換樹脂による精製法の場合にはほとんどグリセリンの損失がなく、精製の前後にいくらかの薄物甘水を生ずるに過ぎない。表-3 にイオン交換処理において、薄物甘水のうち 1% 以下の濃度のものを捨てた場合のイオン交換のみの歩留まりと蒸留工程のみの歩留まりとの比較を示す。

表-3 からわかるように、イオン交換樹脂による場合にはほとんどグリセリンの損失がなく、この歩留まり増加による生産原価の低下は相当大きなものとなる。た

表-3 甘水製造時基本工程の歩留まり比較

	イオン交換樹脂装置	バックマン式蒸留装置	リュンベーク式蒸留装置
歩 留 ま り	99.7%	94.2% ¹⁾	94.2% ¹⁾

注) 斎藤, “グリセリンの化学”, p. 35~6

たとえば、表-3 において歩留まり増加が 5.5% あり、グ

リセリンの価格を 1 t 25 万円とすれば、この歩留まり増加だけで生産原価はグリセリン 1 t 当り 13,750 円低下することになる。

つぎに精製費用であるが、イオン交換樹脂で処理する場合には原料甘水中の不純物の濃度に比例して精製費用も増大するが、表-4 にイオン交換にかかる費用と蒸留費用とを比較して示す。ただし、イオン交換処理する原液は、不純物の濃度が CaCO_3 として 1,000 ppm でグリセリン濃度 10% とし、混床式装置で精製するものとする。

表-4 グリセリン甘水の精製費用

	イオン交換処理費用	蒸留費用 ¹⁾
精製費用 (円/t-グリセリン)	約 3,000 円	約 5,500 円

注) 1) 蒸留費用の計算は“グリセリンの化学”(斎藤著) p 35 にるバックマン式蒸留法のデータを基にし、ライオン油脂株式会社におけるリュンベーク式蒸留装置の実績を加味して計算された値であるが、もちろん歩留まり低下による損失費用は加味されていない。

表-4 から明らかなように、イオン交換樹脂で精製する場合には、蒸留法に比べ一般に精製費用も安価ですむ。

6. 結 語

グリセリンの精製にイオン交換樹脂を用いることは、旧来の蒸留法に比べ精製グリセリンの純度の点ではるかに良質のものが得られ、かつ精製費用も一般に安価である。特にグリセリンの品質が問題となってきた現在、日本においてもイオン交換樹脂によるグリセリンの精製について再検討しなければならない時期にきているのではないかと思う。(昭和 34 年 7 月 24 日受理)

文 献

- 1) A.C. Reents, F.H. Kahler, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 730-4 (1951)
- 2) D.M. Stromquist, A.C. Reents, *ibid.*, **43**, 1065-70 (1951)
- 3) W.F. Rahles, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 133-6 (1952)
- 4) G.W. Busly, D.E. Grosvenor, *ibid.*, **29**, 318-20 (1952)
- 5) W.A. Peterson, *ibid.*, **29**, 511-20 (1952)
- 6) C.S. Miner, N. Dalton, “Glycerol”, p. 142-53 (1953)
- 7) F.C. Nachod, J. Schubert, “Ion Exchange Technology,” p. 554-64 (1956)
- 8) R. Kunin, “Ion Exchange Resins”, p. 187-8 (1958)
- 9) G.E. Prilipp, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 103-8 (1956)
- 10) D.R. Asher, D.W. Simpson, *J. Phys. Chem.*, **60**, 518-21 (1956)