(色材, 53〔7〕 414-418. 1980)

界 面 活 性 剤 の 今 後

遠 藤 政 二*・藤 倉 勲**

1. は じ め に

1980年代を迎えた現在、石油事情の悪化に伴う原料費の上昇、公害処理費の負担増など化学工業にとって苦難な時代に入れた感じがする。界面活性剤という言葉は、戦後使われ出して昭和35、6年頃から一般に使用されはじめられた。それ以前は油剤、石けんなどと呼ばれ、ほとんど繊維関係にしか使用されていなかった。昭和35年頃は工業用界面活性剤は4万t/年程度の生産でしかない化学工業製品のなかでもそれほど大きな製品ではなかったが、昭和48年には年間40万tほどに伸張し、52年には年間1,000億を越える産業に成長した。したがって今までは、日本経済の成長率にみあって比較的順調に伸びた分野であった。今日、界面活性剤は第一次、第二次産業のほとんどの分野にニーズがあり、将来とも新しい用途拡大は期待出来るわけだが、ここでは近い将来有望な市場についてエネルギー関連を中心に述べてみたい。

2. 界面活性剤の市場動向

将来の市場にふれる前に界面活性剤の市場がどう移り変わったかについて簡単に触れたい。界面活性剤は繊維油剤に代表された過去の経過からみて、53年度においても界面活性剤の全需要量の40%弱は繊維産業が占めている。ただし、図-1に繊維産業とその他用途との割合を示したが、35年当時70%以上を占めていたものが、年々低下して45年には50%を切るまで相対的に低下した。ただし、数量そのものは第一石油危機まで増加して

いるので、界面活性剤の用途開発が進み繊維産業以外の分野がクローズアップされてきたといえる、今後もその傾向をたどると思える。表-1に界面活性剤の産業別需

図-1 繊維用向け界面活性剤の推移

表-1 界面活性剤の産業別需要指数

(47年=100)

	47年	48年	49年	50年	51年	52年	53年
繊維工業	100	108	79	86	91	88	88
紙パルプ工業	100	108	81	79	90	98	100
農林業	100	128	98	64	73	94	80
ゴム・プラスチック工業	100	129	116	100	106	109	126
皮革工業	100	109	86	104	111	133	139
香粧・医薬品工業	100	125	105	108	133	154	181
クリーニング工業	100	101	70	45	54	60	63
食品工業	100	111	73	79	85	93	100
顔料・塗料・インキ工業	100	120	118	118	149	162	178
石油・タール・燃料工業	100	91	117	118	134	127	174
鉱業・金属工業	100	117	114	100	101	100	100
土木建築・窯業工業	100	188	249	280	310	357	458
その他諸工業	100	118	90	68	87	98	108
合 計	100	114	89	85	95	99	105

(日本界面活性剤工業会)

昭和55.3.4受理

A Summary of the New Uses (-With Respect to Energinduduostry) of Sarfactant in Near Future.
Seiji ENDO and Isao FUJIKURA

* 東邦千葉化学工業(株)

千葉県君津郡袖が浦町北袖10番地(〒299-02)

** 東邦化学工業(株)

横須賀市浦郷町5の2931(〒237)

給動向を示したが、47年（第一次石油危機以前）以降需給が伸びている産業分野は 1. 土木建築・窯業（4.58倍）、2. 香粧・医薬品工業（1.81倍）、3. 顔料、塗料、インキ工業（1.78倍）、4. 石油・タール・燃料工業（1.74倍）、5. ゴム・プラスチック工業（1.26倍）である。ただし、上記それぞれの分野の需要量そのものは界面活性剤の全需要量のうち数%を占めるにしかず、1~5の分野の合計でも25%前後で繊維産業の36%に及ばない（53年度界面活性剤協会統計資料）。工業用界面活性剤は生産のプロセスまたは製品の改質、性能の付与として使用されるので、多くは、消費者との中間に介在する産業分野の動向にその需給は左右される。産業分野の動向は 1. 新規製品の開発、新規生産方法の導入、2. 新販路の開拓、3. 原料事情の変化などが挙げられるが、今日では、外交、経済政策など国の政治的決定も重要な要素である。80年代産業動向を変える重要な因子は何といっても石油・エネルギー問題だと思える。石油増産、石油に変わる新規エネルギーの開発、省資源など今日及び近い将来の重要な課題であることは容易に推察できるが、界面活性剤もそれ自身の原料問題は別にしても、石油とエネルギー産業、省資源や公害対策上からプロセスや原料転換など社会のニーズに多くの関わりがある。最近の界面活性市場の変化も詳細に分析すれば、既にそのきざしがかがえる。今後80年代で活性剤の市場がどう様変わりするか有望な用途を中心に記してみる。

3. 石油と界面活性剤

3.1 乳化破壊剤

今日、世界各地で採油されている原油は、そのほとんどが W/O 型エマルジョンとして産出されている。エマルジョンの強弱は地質、油井の新旧、採油方法などで異なるが、50%以上は単なる静置分離では油、水に分離されず、化学的、物理的あるいは両者併用の処理がなされている。これらエマルジョン生成要因となる天然乳化剤はアスファルト成分中のアスファルテン^{1)~2)} (Asphaltene)、ペトロレン (Petrolene) が大部分を占めているが³⁾、その他にイソプロピルアルコールで抽出される「パラフィン」フラクションがあるといわれる。エマルジョン安定化の機構を解明することは、よりすぐれた破壊法を選択する上できわめて重要な事だが、現在では完全に解明されていない。原油のエマルジョン破壊に界面活性剤を使用することは、ふるくから知られており一般に加熱あるいは機械、電気的処理との組合せで使用されている。原油エマルジョンの破壊に有効な界面活性剤は原油の組成・性状が産地により異なっているため、産地

ごと一油井ごとともいえる一に解乳化剤も異なるのが普通である。原油の水分離は油井で水分3~8%位まで分離し、精油所でさらに分離される。油井では活性剤を主体に処理される。添加量は原油に対して30~60ppmが一般的で、コスト面から少量の方がより望ましい訳であるが、多量に添加しても解乳化が比例して促進されるものでもない。精油所での水分離（一般的には脱塩処理といわれる）は高電圧負荷などの物理的処理と解乳化剤の併用で行なわれる。解乳化剤として使用される界面活性剤は、旧知なものとしてポリプロピレングリコール酸化エチレン付加物、アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩、高級アルキルイミダゾリンなどがあるが、最近のいくつかの特許ではポリオキシエチルアルキル ($C_4 \sim C_{12}$) フェノール・ホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシアルキレンブロックポリマー、ポリアルキレンポリアミン誘導体それらの⁴⁾⁵⁾ アルキレンオキサイド付加物などが見いだされる。解乳化剤は単一の化合物で満足できる性能を得られる場合は、まれに多種混合されて最適解乳化剤が選択される。世界の採油量、956万t/日（1978年）の50%解乳化剤が使用されたとすると、その量は150t~280t/日に達する。この分野は、前に述べたようになかなか以前から知られていて界面活性剤の有力な市場となっている。しかしながら、石油枯渇の点から従来利用されなかった油種や廃棄された部分の有効利用のため、一例をあげるなら硫化鉄の作用で強固に安定している中間層エマルジョンの解乳化などより一層の界面活性剤の進歩が望まれている。

3.2 EOR と界面活性剤

EOＲ (Enhanced Oil Recovery=石油回収促進) という言葉は未だ日本では比較的なじみが無い。油田の自噴作用やポンプによるくみ上げを石油の第一次回収といい、水や火力を利用して別の坑口へ押し出す方法を第二次回収というのに対し、界面活性剤溶液を圧入して砂岩に付着している石油分を遊離させ、後からポリアクリルマイドなどで増粘させた水を押し込んで石油を容易に回収する方法をケミカル圧入法 (Chemical Flooding) とか第三次回収と呼ばれる。個々の油田は石油の粘度・成分・地下水の温度・塩分の含量・岩盤の組成・構造と相違しており、いかなる回収方法が最も効果的であるか否かは一概にいえないので、回収方法も様々な手法が並存し改良や変化が生じるために二次回収法との境界が判然としなくなり、従来の第一次、第二次などの区別を廃止し EOR という総合的呼称に包括して呼ばれつつある。石油は第一次回収法では油田の埋蔵量の1, 2割しか回収されず、EOＲの中のケミカル圧入法で60%位まで

		数量 (10億バレル)	全石油埋蔵量 に対する比率
A) 採掘済数量	A	109	24.7
B) 現在の技術水準と経済性で回収し得る数量	B	38	8.6
C) 現在の技術水準で回収し得る数量	C	60	13.5
D) 将来の技術改善により回収が期待される数量	D	60	13.5
E) 回収不能量	E	175	39.7
		442	100.0

図-2 米国の石油埋蔵量の推定
(’75年末のデータ)

回収しようとする最近注目されている技術である。米国の GURC (Gulf Universities Research Consortium)・OTA (Office of Technology Assessment, Congress of The United States) が EOR の予測を報告書としてまとめている。その資料によって図-2 にあてはめると EOR の対象となり得るのは(B)項および(C)項の一部で、27 億バレルがその手法で回収できるとしている。ケミカル圧入法の代表的プロセスが界面活性剤をポリマー水に先立ち注入する Micellar-Polymer Flooding と呼ばれるが、活性剤を利用する方法は Surfactant Flooding, Microemulsion Flooding などと呼ばれる。水を地下に圧入して地下水の水位を上げたり、水圧により石油を押し出す水攻法は古くから採用されている石油の回収方法であるが、Surfactant Flooding はこの改良方法として開発された。多孔質砂岩中に塩水を伴って貯留されている原油に界面活性剤を圧入して、油⇄水の界面張力を下げ砂岩に付着している石油分を遊離させる抵抗を減少させることを目的としている。

ソ連⁶⁾では水攻法で圧入する水にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを少量削除添加して回収率をあげているといわれる。

a. Micellar-Polymer Flooding

この方法は米国マラソンオイル社で実用化された回収方法で、FOR の中でも最も期待されている。プロセスの概要を説明すると、まず炭化水素(ケロシンや対象と

なる油田原油など)と水、イオン濃度や粘性を調整するための塩類(NaCl, Na₂SO₄など)、これに界面活性剤とアルコール類で Microemulsion が調整され注入される。次にポリアクリルアミドを含む粘稠水溶液を送り最後に水を送入して全体を押し出す。この時、マイクロエマルジョンが油に混合され置換されて回収される。アルコール類はイソプロピル、n-ブチルまたはアミルアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテルなどと、それらアルコール類に酸化エチレン付加物も検討されている。これらを米国では主体の活性剤に対し“Co-Surfactant”と呼ぶ。また調整されたマイクロエマルジョンの溶液を Slug という。

b. 界面活性剤の選択

Micellar-Flooding に用いられる界面活性剤に要求される要件⁷⁾は次のとおりである。

- (1) 価格の安いこと。
- (2) 耐熱安定性の良いこと。
- (3) 低濃度で高活性を有すること。
- (4) 岩石などへの吸着が少ないこと。
- (5) 嫌気性菌に分解されず、好気性菌により必要な時分解され、環境汚染につながらないもの。
- (6) 原油回収速度の大きいもの。
- (7) 溶解性のすぐれたもの。
- (8) 平均的貯油層の条件(温度 55℃, pH 約 5)で活性の持続性があること。

以上の諸点を考慮して石油スルホン酸塩系を中心としたアニオンまたはアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー中心の非イオン活性剤が使用可能だが、米国では石油スルホン酸塩が一般的に使用されている。貯留層にある多くの鉱物は、表面が負に荷電しているため、カチオン活性剤は吸着されてしまうので適当でないといわれる。シクロエマルジョン処法の一例を示す。

(vol%, 75°F)			
A		B	
イリノイ原油	69.3%	テキサス原油	76.0%
スルホン酸塩 (平均分子量500)	13.1%	スルホン酸塩 (平均分子量500)	7.0%
鉱油	6.9%	スルホン酸塩 (平均分子量340)	2.2%
エチレングリコール、モノブチルエーテル	6.4%	鉱油	5.7%
水	4.3%	エチレングリコール、モノブチルエーテル	1.9%
		水	7.2%

石油スルホネート塩の原料は大別すると合成系と石油系に分けられ、前者はアルキルナフタレン、アルキルベ

ンゼンを原料とし後者はホワイトオイル製造時の硫酸洗浄の副産物として得られる。FOR 用としてはポリブテテンのスルホネートや原油スルホネートも使われている。上記した種々の性能が満足されることは大切だが、使用量が膨大でかつオイルシール、オイルサンド、石炭などの開発コストを下回ることが必要なので、使用される界面活性剤は対象油田をめぐる輸送コスト、原料事情、公害規則など総合的に勘案され決定されると思える。

c. 界面活性剤の使用量

Micellar-Polymer Flooding での活性剤の使用量を GURC, OTA の資料から算出してみると次のようになる。1 バレル (0.159 kl) の slug で 2.5 バレルの石油が回収される。slug に対する活性剤の添加量を 7~11% とすると、11~18 l/2.5 バレルの活性剤の量が必要となる。米国では 1985~'90 年まで 5~6 億バレルの原油が EOR で回収され、その中 50% をケミカル圧入法で回収すると予測している。

$$\frac{3 \text{ 億バレル}}{2.5 \text{ バレル}} \times 0.07 \sim 0.11 \times 0.159 = 134 \sim 210 \text{ 万 kl}$$

すなわち 27~42 万 t/年の活性剤が必要とされる。日本の全界面活性剤の生産量が約 43 万 t (53 年度) だから、ほどほどそれに見合う潜在需要が見いだされるわけである。

3.3 COM と界面活性剤

COM (Coal Oil Mixture) は表-2 のように分類される。通常海外も含めて COM と称されるのは、微粉 COM のことで別にコールオイルスラリーまたはコロイド燃料ともいわれている。油中に石炭を混合分散させる技術は第一次世界大戦以前から研究されてきたが、新油田の発見に伴う石油生産が需要量を上回っていたので実用化の例は余りなかった。今日、情勢の変化で石炭の利用が見直され、同時に化学、機械の技術進歩も当時とは比べものにはならないほど進歩していて困難であった問

題も解決され実現化が図られるものと期待されている。およそ 200 メッシュ通過率 80% の粒度に石炭を粉碎し、原油や重油に混合し燃焼させることがエネルギー源の多様化の一端を担うものである。混合体が分離せず安定な状態を一定期間保つためにはコロイド粒子まで微粉碎すれば容易に解決されるが、そこまで微粉碎するに要するエネルギーは石炭自身の発熱量を大幅に上回るので採用出来ない¹⁰⁾。石炭と油の混合比は実用面から 1:1 (wt%) が限度とされている。界面活性剤を使用する COM はエマルジョン方式と分散方式が開発されつつあり、主に前者は米国で、後者は日本で実用化テストの段階に到達している。この二方式は概略次のようである。

a. エマルジョン方式

重油、原油に水を添加して出来るエマルジョンは油単独より粘性が高くなることを利用して、そのエマルジョン中に微粉炭を分散してより安定な COM を作る方式である。この方法は、主に米国の G. M とベトロライト社で開発された。ベトロライト社の情報では界面活性剤の添加量 0.75~1%, 水は 5% 添加が必要とされている。

b. 分散方式 (Dispersion)

200 メッシュ 80% 通過率の粒子の石炭を油中に分散させても短時間に沈降してしまうので、界面活性剤を添加して石粒子の表面に吸着配列させて分散粒子を保護してより安定化しようとしている。この方式は主に電源開発(株)で研究開発されていて、59 年度中には完成させることを目標としている。この方法はエマルジョン方式より活性剤の添加量が少い (0.15~0.3% wt%) ことを特長としている。

c. 界面活性剤の選択

界面活性剤の選択には次のような性能が要求される。

1) 各種石炭、重油の組合せに広範囲に効果があること。たとえば、ホンケイ炭—中東原油、大同炭—ミナス原油の組合せでは効果があってもブキットアッサム炭—中東原油では効果がないなど。

表-2 COM の分類

2) 持続性のあること。

COM の安定化には静的状態での安定より、輸送かくはんなどの動的状態の繰り返しでの安定が重要であり、過熱 (100℃ のヒートサイクル) されるケースもあり、活性剤はそれらの条件下での効果の持続性が要求される。

3) 少量添加, 低価格のもの

界面活性剤の今後について、最近注目されているエネルギー関係の利用を中心に述べたが、この他にも、原油掘削時の減摩剤、フラクチャリングのゲル化性能向上剤、パイピングの防せい剤、重油の燃焼促進剤、またコロイド燃料などにも使用されており、増々重要な要因となつつある。

最後にわれわれの研究開発努力と共に御要望、問題点

などお聞かせいただければ幸いです。

参考文献

- 1) 木村 誓: 表面, 17, 34~45 (1979)
- 2) L. W. Corbett: *Anal. Chem.*, 41, 576 (1969)
- 3) *Khim. Technol. Topl. Masel*, [II], 19~21 (1975)
- 4) Rudolf S. Buriks et al.: U. S. P. 4, 032, 514 (1977) (Petolite Co.)
- 5) M. Johanns, G. P. 2, 445, 873 (1974) (Hoechst AG)
- 6) 刈米孝夫: 油脂, 32 [3], 88~92 (1979)
- 7) 同上
- 8) 木村 誓: 表面, 17, 34~45 (1979)
- 9) L. W. Holm: *J. Pet. Tech.*, (Dec.) 1475 (1971)
- 10) 中林恭之: *New Energy*, [28], 5~12 (1978)