

氏名	八木徹也 やぎ てつ や
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第291号
学位授与の日付	昭和44年7月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	潤滑油精製法の工業化に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 鍵谷 勲 教授 福井謙一 教授 多羅間公雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、「潤滑油精製法の工業化に関する研究」と題して、市販の潤滑油を原料とする流動パラフィンの新しい製造法の工業化を目的として実施した系統的な研究で、2編12章から成っている。

潤滑油とは、潤滑油留分すなわち重油の真空蒸留物を精製して得られる脂環族および1乃至2環の芳香族炭化水素類の混合物である。潤滑油を硫酸で処理して、芳香族炭化水素をスルホネートとして分離すると、流動パラフィンと称する分子量300~400の高粘度飽和脂環族炭化水素類の混合物が得られる。このものは、最近、特殊圧縮機用潤滑油として用いられるだけでなく、食品、化粧品あるいは医薬品の添加剤として著しく需要が増大しつつあり、工業用材料の一つとなりつつある。本論文は潤滑油を固体状吸着剤で処理する吸着精製法および無水硫酸で処理するスルホン化精製法という、流動パラフィン製造の新しい二つの方法の工業化に関する系統的な研究である。

第1編においては、原料油をシリカゲル吸着充填塔に流通せしめ、芳香族油を吸着させて、飽和成分すなわち流動パラフィンを製造する吸着精製法に関する基礎研究から中間試験に至るまでの研究成果について述べている。

第1章は、潤滑油の吸着精製に最適の吸着剤を選定するための基礎研究の内容である。各種吸着剤の物性と選択吸着性との関係について検討し、吸着剤の芳香族炭化水素選択吸着容量はみかけの表面積に比例すること、およびシリカゲルが格段に優れた活性を有することを認めている。また、シリカゲルの活性化の最適処理温度は160°Cであって、180°C以上では表面積の減少を伴う不可逆な失活が起こることを明らかにしている。さらに、シリカゲルを充填した吸着塔による潤滑油の連続吸着を行なう際に、油中に含有する微量の重合物が吸着剤表面に吸着するため、シリカゲルの活性は次第に低下すること、これをメタノールで洗浄したのちに乾燥すれば再生されるが、その活性は再生処理の回数とともに、始めは急激に、のち次第にゆるやかに低下し、5回乃至20回まではほとんど一定で、潤滑油の吸着精製に十分な活性を保持していることを認めている。

第2章においては、シリカゲルに対する各種炭化水素2成分混合系の吸着現象に関する平衡論的研究を行なっている。これらの系における芳香族炭化水素選択吸着量 (a) と平衡濃度 (X) の関係は、フロインドリッヒ式 $a=KX^n$ で近似され、この式の指数項 n の値が小さい程吸着親和力大きいことを利用して、シリカゲルに対する吸着親和力が α -メチルナフタリン > 潤滑油芳香族成分 > トルエンの順序であることを示し、飽和炭化水素の間では分子量および分子構造の差異によらず、吸着親和力がほぼ同じであることを見出ししている。また潤滑油芳香族成分の吸着熱は 1.5~6 Kcal/mole であって、比較的小さく、トルエンと α -メチルナフタリンの間であり、低温で吸着量が大きく、シリカゲル全表面積の90%以上が吸着に利用されているなどの諸事実より、潤滑油芳香族成分の平均環数が 1.5 環であって、この種吸着に対する物理吸着性の寄与が大であると結論している。

第3章は、シリカゲルに対する各種炭化水素2成分混合系における芳香族炭化水素の吸着速度について検討している。すなわち、みかけの吸着速度がかきまぜおよび吸着剤表面積に無関係で、吸着剤の粒径の2乗に反比例することから、吸着剤粒子の細孔内における吸着性成分の拡散過程が律速段階であると推定し、細孔内拡散係数 D_i を求め、同一の細孔直径を有するシリカゲルについては、 D_i は混合物の両成分の動粘度の積に反比例し、絶対温度に比例すること、シリカゲルの細孔直径が大きくなると、 D_i は指数関数的に増大し、吸着平衡に達するまでに要する時間が急激に減少するなどの結果を得ている。

第4章では、液体クロマトグラフィーの原理を応用し、シリカゲル吸着塔を用いて潤滑油から飽和成分を連続的に分離する方法について記述している。この方法は芳香族油の吸着、 n -ヘキサンによる展開、吸着芳香族油のトルエンによる溶出、 n -ヘキサンによるトルエンの置換の4段階の操作から成るが、60スピンドル油を試料として、精製油の収率と純度におよぼす試料油の吸着剤に対する量比、溶媒の種類と量、吸着剤の粒径、吸着塔の高さと直径の比率などの要因の影響について検討し、最適操作条件を求めている。またスピンドル油を最適操作条件下で連続的に精製する際の、吸着回数の増加に伴うシリカゲルの活性低下現象を明らかにしている。その他、90タービン油、500および700ニュートラル油などの連続吸着精製を行ない、試料油の平均分子量が大きくなるほど分離度が低下すると記している。

第5章においては、基礎研究の100倍すなわち1ℓのシリカゲルを充填した吸着塔を用い、1サイクルあたりの原料油処理量が1ℓであるような半連続式小規模試験装置を製作し、3種類の潤滑油について吸着分離の連続運転を行なった結果について記している。そして、吸着塔からの流出液を分取し、これを分析して得た油分の収率の時間的变化を示す流出曲線および吸着回数の増加に伴う飽和油の純度低下の傾向は、基礎研究の結果とよく一致すると結論している。

第9章は、原料油処理能力1サイクルあたり500ℓの連続式中間試験装置の運転結果に関するものである。すなわち、吸着塔からの流出液の組成変化および流出液の比重の連続測定により得られた飽和油および芳香族油の品質は、基礎研究および半連続式小規模試験において得られた結果とよく一致した。さらに原単位を決定し、原価試算を行ない、工業用流動パラフィン製造法としての吸着精製法が従来法よりも経済的に有利であることを立証している。

第2編においては、潤滑油を無水硫酸で処理して流動パラフィンを製造するスルホン化精製法の工業化に関する研究を取り扱っている。

第1章では、潤滑油と空気希釈した無水硫酸蒸気との気液反応を行ない、飽和および芳香族両成分の反応率および生成物であるスルホン酸とスラッジの収率におよぼす各種反応条件の影響を明らかにしている。また速度論的研究により、両成分に対する無水硫酸の反応性の尺度である速度定数比が、反応温度の上昇と共に、また試料油の平均分子量の増加と共に増加することを認めている。さらに、発煙硫酸をスルホン化剤として用いる従来の精製法との比較を行ない、無水硫酸法ではスラッジの収率が $\frac{1}{2}$ 以下になり、スルホン酸の収率が1.5倍以上であることを確認し、その工業的優位性を論じている。

第2章は、潤滑油と無水硫酸の反応によって副生するスラッジの有効利用を目的とする研究について記している。すなわち、まずスラッジの組成を明らかにし、その中に含まれている水溶性スルホン酸を分離し、その水溶液の性質を検討し、洗浄剤あるいは極圧剤としての利用が可能であると結論している。

第3章は、潤滑油飽和成分すなわち流動パラフィンと無水硫酸との反応における反応率、反応速度および生成物であるスラッジの収率におよぼす各種反応条件の影響を明らかにしている。すなわち、反応速度は無水硫酸の供給速度の増加と共に増大するが、ある供給速度以上ではほぼ一定となり、この領域では気相の無水硫酸の分圧の一次に比例する。また生成物の分析結果から、主反応のスルホン化以外に、飽和成分の脱水素、無水硫酸の水和、スラッジ成分の縮合、あるいは酸化などの副反応が、逐次的または競争的に起こると推論している。

第4章では、第1章の基礎実験装置の10倍の規模を有する反応器を用いて、流通式反応を行なった場合の収率および反応率におよぼす各種反応条件の影響について検討し、基礎実験装置による回分式反応の結果とよく一致することを明らかにしている。また酸性油からの副生スラッジの分離状態は反応温度によって支配され、 80°C 以上ではスラッジの油中への分散量が急増すること、同一温度では滞留時間が増大すると分散量が漸減することを述べている。

第5章は、基礎実験装置の50倍、すなわち、原料油処理能力40Kgの反応器を備えた回分式中規模試験装置を運転して流動パラフィンを製造した結果に関するものである。反応を中断してスラッジを分離しながら段階的に反応を進め、最終的に局方流動パラフィンの規格に合格するまで精製する際の物質収支を求め、反応率および収率が第1章および第4章で記した結果とよく一致することを明らかにしている。また各種原料による反応熱の差異、スラッジの付着による反応器の伝熱係数の低下などに関する測定結果について記述している。

第6章では、第5章までに記述した研究の成果をもとにして建設した流動パラフィン月産500キロリットルの能力を有する工業装置に関し、その設計と工程の概略について記述し、原単位の決定と、原価の試算を行ない、従来法に比して本精製法が優れていることを結論している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、流動パラフィンの製造を目的とする二つの新規な潤滑油の精製法すなわち吸着精製法と無水硫酸によるスルホン化精製法に関する研究を取り扱ったもので、基礎研究から工業化研究に至るまでの各段階において数多くの興味ある事実を明らかにしている。

流動パラフィンは、その大半が、潤滑油を発煙硫酸で処理して、芳香族成分および非炭化水素化合物を

スルホン酸またはスラッジとして分離し、未反応の飽和炭化水素を回収する方法により製造されている。この方法は腐食性、操作の複雑さ、および低収率などの欠点を有するだけでなく、大量の酸スラッジを副生するという公害上の問題を含んでいる。著者の開発した二つの方法は、いずれも上記従来法の欠点を補い、経済的に有利な流動パラフィンの製造法である。

まず、吸着精製法は、シリカゲルの優れた選択吸着性を利用して、潤滑油を飽和および芳香族炭化水素に分離する方法であって、酸スラッジを全く生成せず、従来法に比して収率が極めて高いという特徴を有している。吸着剤を用いて液体混合物の中の成分を分離する方法は、カラムクロマトグラフィーとして石油系炭化水素の組成分析に応用され、特に石油の軽質留分については、ナフサからベンゼン、あるいはトルエンなどの芳香族炭化水素を分離回収する方法が工業化されているが、潤滑油の工業的精製は実施されるに至っていない。本研究の特徴は、基礎的研究において、シリカゲルに対する各種炭化水素の液相吸着現象の平衡論的および速度論的研究によって吸着機構を解明し、潤滑油のごとき比較的広範囲の分子量と複雑な構造を有する多成分系混合物についても飽和、および芳香族炭化水素の混合物と同様の取り扱いが可能であることを明らかにした点にある。さらに吸着、展開、溶出、置換の4段階の操作のくり返しにより、潤滑油を連続的に吸着分別する方法の工業化に関して、段階的に精製装置の規模を拡大した際の、分離度におよぼす各種要因の影響を解明し、スケールエフェクトが無視しうることを確認し、最終的に、工業装置に準ずる設備と能力を有する連続式中間試験装置の建設と運転に成功している点に、その意義を認めるものである。

また、無水硫酸によるスルホン化精製法は、スラッジの収率が激減し、かつ廃硫酸を含まないのでその有効利用が可能であること、流動パラフィンの有用な副産物である石油スルホン酸塩の収率が大幅に向上するなどの優れた特徴を有する。従来、数多くの研究がなされているが、潤滑油と無水硫酸の反応に関する定量的な研究は全く行なわれていない。この研究は特に組成変化の定量的研究を行なっている点を特徴とする。すなわち著者は、原料潤滑油および精製油の組成分析値と生成物の収率および分析値を組み合わせ、反応の進行に伴う反応系の組成変化を定量的に解明し、さらに組成変化におよぼす各種反応条件の影響を明らかにし、速度論的研究により反応機構を推定している。また従来ほとんど例の見られない潤滑油飽和成分と無水硫酸の反応を取り上げ、主反応のスルホン化以外の各種副反応が起こることを確認している。さらに、反応の型式と規模を異にする工業化研究を実施し、その成果をもとにして工業装置の開発に成功し、月産、流動パラフィン 600 キロリットル、石油スルホネート 100 トンの生産を行なっている点に大きな意義を認めるものである。

以上を要するに、この研究は潤滑油を原料とする流動パラフィン製造の二つの新しい工業的方法の開発に関する基礎研究および工業化研究において数多くの興味ある事実を明らかにし、これを実際に応用したもので、学術上ならびに工業上貢献するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める