

油脂精製工程における溶剤の挙動

石 川 昭 男 *

On the Behavior of Extraction Naphtha in the
Refining Process of Rice Bran Oil.

AKIO ISHIKAWA

要 旨

米ヌカ油脱ロウ溶剤トリクロルエチレン（トリクレン）回収後の可燃化の原因が、当初の抽出工程に用いられる溶剤 n-ヘキサンの混入であることを精留，ガスクロマトグラフィー，赤外線吸収スペクトル等の機器分析により確認した。

従って，抽出後溶剤の留去を完全にし，一層確実な方法で管理すればトリクレンの不燃性は保持できると考察するに至った経過について述べる。

Synopsis

This paper presents a brief discussion on the behavior of Extraction Naphtha which is a light petroleum fraction of such a grade as consisting chiefly of n-Hexane used as extraction solvent in the first refining process of Rice Bran Oil.

It is determined that the produce of flammable Trichloroethylene (Triclene) used and renewed as dewax solvent was caused by including Extraction Naphtha, by the instrumental analyses, such as rectification, gaschromatography, infrared spectra, etc.

Consequently, it will be possible to keep nonflammable Triclene by means of the perfect operation research of boiling up the solvent from the extracted oil.

目 次

I 緒 論	16頁
II 研究方法	17
III 実験の部	17
1. 試料の性状	17
2. ガスクロマトグラフィー	17
3. 精密蒸留	18
4. 赤外線吸収スペクトル	18
IV 総 括	20

I 緒 論

油脂の内、特に米ヌカ油の利用工業に関する総説¹⁾ならびに溶剤精製等に関する報文は種々あるが、脱ロウ溶剤として、不燃性のトリクロルエチレン（トリクレン）が用いられている例も多い。

筆者は北大工学部に在職中、製油会社において現場回収トリクレンの可燃化変質する問題が発生し、その原因究明を依頼され、当時コールタールの成分に関する研究を精密蒸留、ガスクロマトグラフィー、赤外分光分析等の機器分析により行なっていたのであるが、これらを用いて可燃性混入成分の検索を現場的な簡易試験で解決をはかったところ、試料の可燃化トリクレ

* 講師 一般教科

ンの純度は81.5% (vol.) であり、不純物は18種以上の成分を含み、著量成分は数種であるが、可燃性成分としてその中に当初用いられる抽出溶剤n-ヘキサン¹⁰⁾の存在を確認し、実験室的精留を行なった結果、分離精製が比較的容易であり、殊に初期の抽出工程においては高沸点の油脂と n-ヘキサンとの分離は容易であるから、この部分の管理を高度化し厳密に行なえばトリクレンへの混入は避けられることを認めたので報告する次第である。

II 研究方法

1) 試料の沸点、比重、屈折率を測定し、文献値より著しく低下しているため、最初の製油工程に用いられる抽出溶剤 n-ヘキサンの残存混入を予想し、その推測に従って機器分析を応用した。

2) ガスクロマトグラフィーによって使用した市販トリクレンが高純度製品であることを確認し、その絶対検量線を求めて試料中のトリクレンを定量し、更に著量混入成分を推定するために抽出溶剤 n-ヘキサンとの同定を行なった。

3) 実験室的精留をガスクロマトグラフィーと併用して行ない、不純分の消長と各精留分中のトリクレンの濃度を求め、その分離効果を検討した。

4) 市販トリクレンと各精留分の赤外線吸収スペクトルから n-ヘキサンの存在を確認し、この結果から現場における有効な溶剤回収法の基礎資料を得ようとした。

III 実験の部

1. 試料の性状

現場回収可燃性トリクレンを試料として実験を行ない、その沸点、比重、屈折率を市販品並びに文献値と比較した結果は表のごとくであり、それぞれの著しい低下が注目された。

トリクロルエチレン (トリクレン) の性状

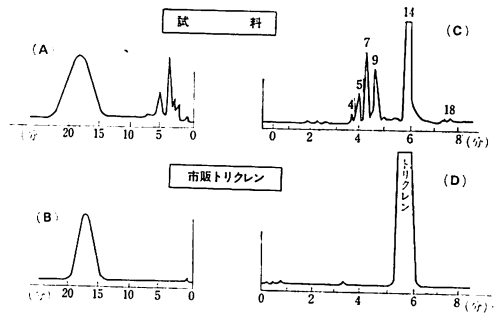
性 状	b.p. (°C)	n_D^{20}	D_4^{20}
トリクレン			
文 献 値	86.9	1.4782	1.464
市 販 品	86.9	1.4771	1.467
試 料	62.9~86.9	1.4688	1.357

2. ガスクロマトグラフィー

(1) 試 料

試料の熱伝導度形ガスクロマトグラフによるガスクロマトグラムは第1図 (A)、市販品は (B) であり、市販品はわずか1個のピークのみを示す高純度製品であるが、試料中にはトリクレンより前に溶出する相当量の不純分の存在が認められた。

これを Golay カラムと水素炎イオン検出器を用いた高性能ガスクロマトグラフによって得られたものは (C)、(D) となり、市販品は、ほとんど無視し得る程度の極微量不純物を数種含むのみであるが、試料には18種以上の成分が存在し、その内4種の著量不純分が認められた。



第1図：トリクロルエチレンのガスクロマトグラム

付表：操作条件

クロマト 条 件	(A), (B)	(C), (D)
試 料 量 (μl)	10	10 (分流比, 1 : 132)
カラム温度 (°C)	40	50
キャリアーガス 流速 (H ₂ , ml/min)	50	1
固 定 相 カラム長さ(内径)	5%-TCP (DIASOLID) 2m(4mm)	Squalane 45m(0.25mm)
感 度 (mV)	8	3×1
記録紙 速 度 (mm/min)	10	10
機 器	大倉 GT-360型	日立KGL-2A型, FID-2型

2. トリクレンの定量

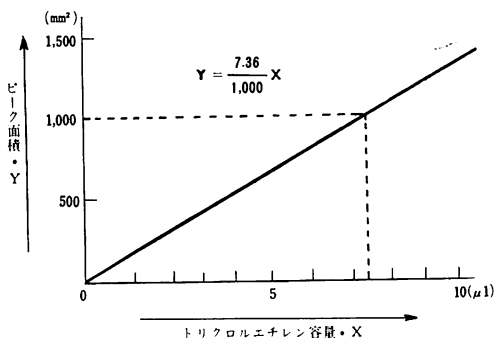
次に試料の純度を知るために市販品による絶対検量線を求めた結果、実験範囲（3～10 μ l）内では精度2%以内で第2図のごとき直線となり

$$Y = \frac{7.36}{1000} X$$

Y…ピーク面積（ mm^2 ）

X…トリクレン容量（ μ l）

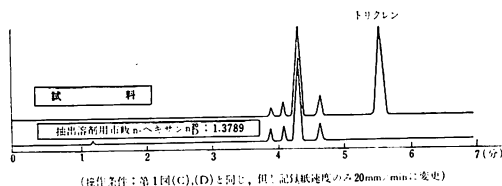
の計算式によって試料とその各精留分中のトリクレンを定量した。



第2図：トリクロルエチレンの絶対検量線
（操作条件：第1図(A),(B)と同じ）

(3) 抽出溶剤 n-ヘキサンの同定

また著量不純物の同定に抽出溶剤用市販 n-ヘキサン (n_D^{20} : 1.3789) と試料について同一条件で得られたガスクロマトグラムは第3図であり、トリクレンの前に溶出した著量不純分は n-ヘキサンおよびその不純物のピークと保持時間並びに量的関係も一致して抽出溶剤の残留分と推定された。

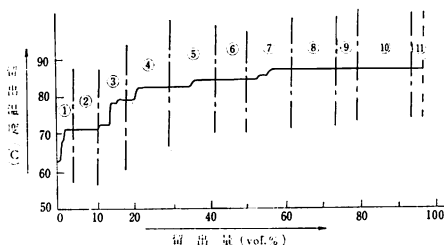


第3図：抽出溶剤用 n-ヘキサンとの同定

3. 精密蒸留

次に試料の精製を目的として、実験室の精留塔（協

和科学株式会社製、DL型コンセントリック精留塔、理論段数80段¹¹⁾により試料を精留した結果第4図のごとき精留曲線が得られ、各精留分について屈折率、トリクレン定量等を行なった結果は付表のごとくであるが、No. 8, 9は市販品の定数と一致し、No 1～4まで30 vol. %留出後の留分はトリクレンが94.8%以上を示し、精留による精製は比較的容易なことが認められた。



第4図：試料の精留曲線（50cc）

付表：精留分の性状

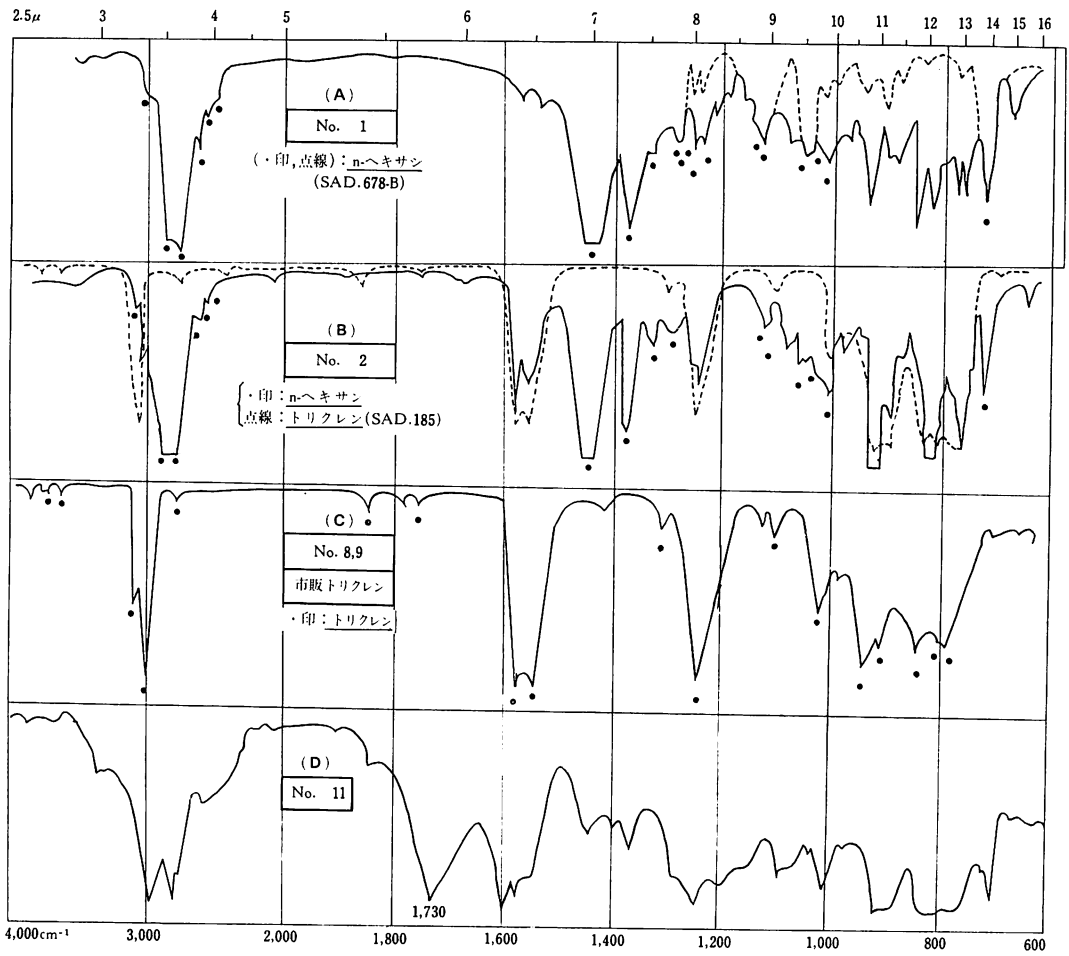
No.	B.P. (°C)	n_D^{20}	留出量		トリクレン 含量(vol. %)
			cc	vol. %	
1	62.9～71.2	1.3858	2.0	4.0	2.5
2	71.2～71.4	1.4098	4.5	9.0	22.3
3	71.4～78.9	1.4365	2.5	5.0	52.0
4	78.9～81.9	1.4605	6.0	12.0	72.2
5	81.9～83.9	1.4735	"	"	94.8
6	83.9	1.4761	4.0	8.0	96.4
7	83.9～86.9	1.4764	6.0	12.0	99.0
8	86.9	1.4771	"	"	100.0
9	"	"	3.0	6.0	"
10	"	1.4782	7.4	14.8	"
11	86.9～		0.6	1.2	—

4. 赤外線吸収スペクトル

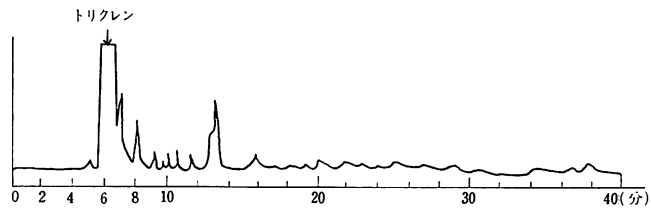
脂肪酸並びに油脂の領域に関する赤外線および近赤外線吸収スペクトル分析に関しては総説があり、詳述されている。¹²⁾

筆者は試料と各精留分の赤外線吸収スペクトルを測定し、その代表的な例について

Sadtler Standard Spectra と比較した結果を第5図



第5図: 各精留分の赤外線吸収スペクトル



付図: 精留分 No. 11 のガスクロマトグラム

(操作条件) 第1図(C), (D) と同じ

(A), (B), (C), (D)に示したが、混入成分として

b.p. 62.9~71.2°Cの精留分 No.1 (A)

“ 71.2~71.4” の “ No.2 (B)

より n-ヘキサンを確認し

b.p. 86.9°Cの No.8, 9の吸収スペクトル (C)は市販品のと全く一致し、

釜残として得た1.2%の精留分No.11は付図のガスクロマトグラムに示すごとくトリクレンのほかに多数の不純分を含み、これは1730, 1200~1300 cm⁻¹に顕著な吸収があり少量ではあるが、油脂成分の脂肪酸エステルも混入することが認められた。

IV 総 括

以上、米ヌカ油脱ロウ溶剤として使用後回収された可燃化トリクレンを試料として機器による簡易分析を行なった結果、次のような知見が得られた。

1) 試料には18種以上の成分が存在する。

2) 可燃化の原因と考えられる不純分の含有量は、18.5% (vol.) であった。

3) 抽出溶剤用n-ヘキサンは4成分以上の混合液であるが、ガスクロマトグラフィーによる同定の結果、これらの成分が試料中の主要不純分と一致することを認めた。

4) 試料を実験室的精留塔で精留した結果、沸点範囲は62.9~86.9°Cであり、前留分30%留出後は94.8%以上の純度のトリクレンを回収しその内32%は屈折

率、赤外線吸収スペクトル等が高純度市販トリクレンと全く一致した。

また1.2%の精留残液からは微量であるが、多数の油脂成分の存在が認められた。

これらの実験結果から、脱ロウ溶剤中に含まれる可燃性主要不純物は当初用いられる抽出溶剤 n-ヘキサンであることを確認したのであるが、米ヌカ油抽出後油脂と n-ヘキサンの蒸留回収は容易であり、この部分の工程管理を高度化して完全に回収し得るように工夫すれば脱ロウ溶剤への混入も避けられ、回収トリクレンの可燃化も防止できるものと考えられる。

以上、簡単な機器分析の応用と現場工程管理への考察を行なったに過ぎないが、不燃性トリクレンの管理をまだ個人差の著しい不確定な方法に依存している中小製油会社等においても、早急に簡易確実な分析機器の性能を理解されて災害防止の一助とされたり、また高専における機器分析実習等の初歩の実験例としても参考となれば幸いである。

この研究の概要は昭和38年8月、日本化学会、日本分析化学会北海道支部大会(旭川市)において発表したものであり、実施に際しては北大工学部伊藤光臣教授に御指導と御援助を賜わり、また実験に御協力下さった横沢化学商事株式会社土井満雄氏に深く感謝致します。

昭和40年11月18日受理

引 用 文 献

- 1) 木村, 稲葉: 油 化 学, 12, 3 (1963)
- 2) 竹下, 庄司: “ ”, 11, 101 (1962)
- 3) 竹下, 小野, 丸山: “ ”, 11, 5 (“)
- 4) 川合, 浮谷: 工 化, 54, 735 (1951)
- 5) “ ”, “ ”: “ ”, 55, 794 (1952)
- 6) 伊藤, 石川, 長谷川: 北大工研報, No. 31, 95 (1962)
- 7) “ ”, “ ”, “ ”: “ ”, “ ”, 107 (“)
- 8) “ ”, “ ”, “ ”: “ ”, “ ”, 119 (“)
- 9) “ ”, “ ”, 秋山: “ ”, “ ”, 131 (“)
- 10) KIRK-OTHMER: Encyclopedia of chemical Technology, vol. 3, 788
(INTERSCIENCE-MARUZEN, 1947)
- 11) 伊藤, 石川: 北大工研報, No. 17, 41 (1958)
- 12) 熊野: 油 化 学, 11, 577 (1962)