

紹介 1

特殊芳香族溶剤 SAS (スーパー・アロマティック・ソルベント)

機能化学品カンパニー
ENB・SAS 事業ユニット
ENB・SAS 技術グループ
もりきた たかし
森北 孝志



機能化学品カンパニー
研究ユニット 原料合成グループ
かめやま あつし
亀山 敦史



1. はじめに ～日米の SAS 事業

SAS (スーパー・アロマティック・ソルベント) は JX グループが製造、販売する特殊芳香族溶剤の総称である。これまで川崎製造所と米国 JX-NCTi (JX Nippon Chemical Texas Inc.¹⁾) の 2 拠点 (表 1) において製造を行ってきたが、川崎製造所の SAS 製品は、2016 年 9 月末をもって終了し²⁾、高機能グレードを扱う米国 JX-NCTi に製造・販売を集約する。

表 1 SAS の製造拠点と製品

製造拠点	川崎製造所 (神奈川県川崎市)	JX Nippon Chemical Texas Inc. (JX-NCTi) (米国テキサス州ヒューストン)
製造開始年	1971 年	1994 年
製造能力	6,000 トン/年	13,000 トン/年
主な製品 (主用途)	・日石ハイゾール SAS-296 (感圧紙溶剤、熱媒油、その他溶剤) ・日石コンデンサーオイル S (汎用絶縁油)	・SAS-60E (高級絶縁油) ・SAS-305 (感圧紙溶剤) ・1,1-DPE (熱媒油) ・SS-300 (熱媒油) など

SAS は PCB (ポリ塩化ビフェニル) の代替品として 1971 年に川崎製造所で製造を開始した。主たる用途は電気絶縁油、熱媒油ならびに感圧紙用の溶剤であり、電気絶縁油として日石コンデンサーオイル S を、感圧紙用の溶剤として日石ハイゾール SAS-296 を製造してきた。基本的な組成は同等であるため、以下本稿では両製品をまとめて SAS-296 と称する。一方、当社 100% 出資子会社である米国の JX-NCTi においては、SAS-296 より性能に優れた高級絶縁油 SAS-60E、感圧紙用の溶剤である SAS-305、ならびに熱媒油の 1,1-DPE や SS-300 などを製造してきた。

これらの製品の発展には、各製品の製造技術に加え、長年にわたり蓄積してきた当社の評価技術により顧客の要望に応えてきたことが大きく寄与している。本稿においては、今後 SAS 事業を担っていく米国 JX-NCTi と、そこで生産される製品群を紹介するとともに、顧客から高い評価を受けている電気絶縁油の評価技術について解説する。

2. JX-NCTi について

JX-NCTi は、米国中南部テキサス州の中心都市であるヒューストン郊外に立地している (写真 1)。この地域は、巨大な製油所をはじめ、多くの石油・石油化学とその関連企業の工場が立ち並ぶ世界有数の石油化学工業地域である。ここは原料のサプライヤーやユーザーに近いだけでなく、化学工業インフラが整っていること、優秀なエンジニアやオペレータの雇用が容易であることなど、石油化学製品の製造所の立地としては多くのメリットのある地域である。

1989 年の会社設立時は Nisseki Chemical Texas Inc. と称していたが、JX グループの誕生時に JX Nippon Chemical Texas Inc. と改称した。設立当初は SAS 製造設備を保有しておらず、1994 年の自社工場の操業開始までは、テキサス州の委託製造会社にて製造していた。なお、同社においては、SAS のほか、合成ゴム原料である ENB (エチリデンノルボルネン) とその原料のひとつである DCPD (ジシクロペンタジエン) の製造も行っている。このように、当社の機能化学品を複数製造する JX-NCTi は、当社の海外における代表的かつ重要な製造拠点のひとつとなっている。現在、数名の当社出向者を含む約 100 名の社員が当社支援のもと、SAS、ENB ならびに DCPD の製造・販売にあたっている。



写真 1 JX-NCTi (米国テキサス州ヒューストン)

3. SAS 製造装置について

JX-NCTi の SAS 製造装置は、稼働以来拡張を重ねた結果、現在は蒸留塔大小 8 基、固定床流通系の反応器 5

基、晶析装置1基を有するプラントとなっている(写真2)。これらの装置群は、ある程度の自由度をもって設備改造なく組み合わせることが可能で、各製品の効率的な製造だけでなく、多品種の製品の生産に対応可能なマルチプラントである。そのため、装置としての生産能力の表現は難しいものの、当初7,800トン/年とされていた生産量は、現在SAS主要製品の合計で13,000トン/年以上に増加している。またドラム缶での出荷設備のほか、タンクローリー、ISOコンテナおよび貨車での入出荷設備も備え、効率的な原料調達と顧客の要望に応じた製品出荷が可能なプラントとなっている。



写真2 JX-NCTiのSAS製造装置全景

蒸留塔8基の内5基は原料の精製、回収、リサイクル、製品の精製に使用される設計理論段数60段の多目的精密蒸留塔であり、残りの3基は軽質分の除去などに使用される設計理論段数10~15段の蒸留塔となっている。いずれもコスト・生産効率の両面で優れた連続蒸留装置である。一方、反応器5基は、必要に応じて複数が直列で使用されるが、3基はゼオライト触媒を、2基は不定形のシリカアルミナ触媒を充填しており、いずれもプロピレン、ブテン、スチレン等の芳香族化合物へのアルキレーションを中心に反応を行うことができる。SAS製品群は基本的にはアルキレーション反応により製造されているが、とくにゼオライト触媒を使用した反応系では、ゼオライトの細孔構造により規制される位置選択的なアルキレーション反応が可能であり、置換基の位置選択性、副反応の抑制効果などにより、製造効率の向上および製品価値の発現、向上に寄与している。

4. SAS 主要製品の紹介

ここでは、JX-NCTiの商品群のうち、主力製品である電気絶縁油、感圧紙用溶剤ならびに熱媒油について概要を説明する。

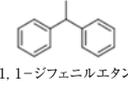
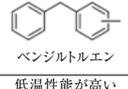
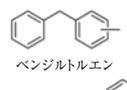
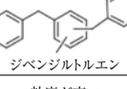
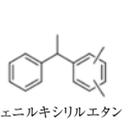
4.1 電気絶縁油

(1) JX-NCTi 電気絶縁油の開発

JX-NCTiの前身となるNisseki Chemical Texas Inc. 設立当時の1980年代、米国においては川崎製造所のSAS-296を輸出して供給していたが、低温での性能が優

位な欧州の競合品の存在などにより苦戦していた。そこで、旧日本石油化学の研究所において競争力のある高性能な製品の開発が進められた。70以上の候補物質に対して検討を行った結果、世界最高の性能を有する絶縁油SAS-40Eの開発に成功した。米国の委託製造先にて製造したサンプルについて、顧客から良好な評価を受けたのち、1994年よりSAS-40Eの自社設備での商業生産を開始した。その後、2004年にSAS-60Eへグレード変更を行い、現在に至っている。SAS-60Eは、高圧送電設備などの電気設備のうち、主に、力率改善のための高圧コンデンサに使用されている。(表2)

表2 絶縁油の比較

製品名	コンデンサ用高級絶縁油		コンデンサ用汎用絶縁油
	SAS-60E	SAS-60Eの競合品	SAS-296など
製造者(国)	JX-NCTi(米国)	各社(フランス、中国)	当社(日本)および各社(中国)
主成分	 1,1-ジフェニルエタン  ベンジルトルエン	 ベンジルトルエン  ジベンジルトルエン	 フェニルキシリルエタン
特徴	低温性能が高い 粘度が低い	粘度が高い	安価
低温特性	優	良	可

(2) JX-NCTi 電気絶縁油の評価法と特徴

(a) モデルコンデンサの作製

当社では、独自に作製した外形約50×30×140mmの小型のモデルコンデンサを用いて電気絶縁油の実用性評価試験を行っている。このモデルコンデンサは、ブリキ容器内にコンデンサ素子、容器と素子とを絶縁するためのプレスボード(圧縮絶縁紙)を内蔵し、電気絶縁油を含浸したものである(写真3)。コンデンサ素子は、ポリプロピレンフィルム(重量法膜厚12.7μm×幅96mmを4枚)とアルミ箔電極(厚さ7μm×幅95mmを2枚)を巻き回す、静電容量約0.3μFの設計となっている。各部材の清浄性が評価結果の信頼性に極めて大きな影響を与えるため、容器外面および内部の洗浄、そして活性白土による絶縁油の浄油処理を行うことが重要である。絶縁油の含浸後、アルミ箔電極のミクロな突起部を融解させるため、ごくわずかに放電させる予備課電を行うことで、実用性評価に適したモデルコンデンサが完成する。



写真3 実用性評価試験用モデルコンデンサ

(b) 部分放電試験

部分放電試験は放電初期のごくわずかなコロナ放電を観測するもので、コンデンサが破壊に至る過程の初期現象をとらえる実用性評価試験の一種である。コロナ放電が起こりにくく、収束させやすいものが優れた絶縁油といえる。試験は、+80～-50℃の間の一定温度にしたコンデンサに電圧をかけて行う。高電圧を用いる本試験の安全性を確保するため、装置は接地した金網で区切られたスペースに据え付けている(写真4)。試験方法の模式図を図1に示す。課電電圧の上昇により発生したコロナ放電は、コンデンサの外面に接触させたAE(アコースティックエミッション)センサにより検出される。AEセンサの出力が閾値を超えた瞬間、上昇させていた課電電圧を下降に転じさせる。この間、AEセンサの出力が閾値を超えた時の電圧をPDIV(部分放電開始電圧; Partial Discharge Inception Voltage)、電圧降下後にAEセンサの出力が閾値を下回った電圧をPDEV(部分放電終了電圧; Partial Discharge End Voltage)とし、これらを比較検討する。



写真4 絶縁油の実用性評価試験設備の一部

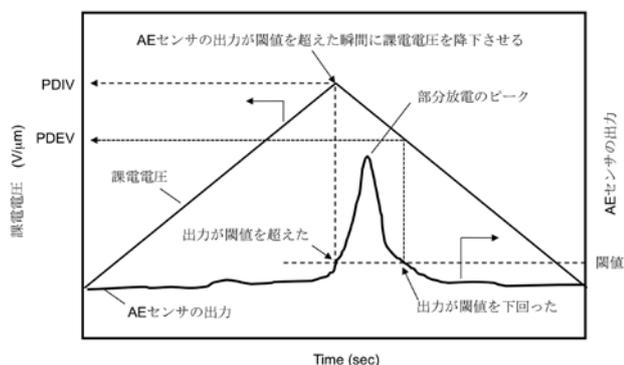


図1 絶縁油の部分放電試験

SAS-60Eと欧州競合品の比較結果を図2に示す。前述の通り、PDIVが高いことは、コロナ放電を起こしにくい絶縁油と解釈できるが、この比較においては両者にほとんど差は見られなかった。一方、PDIVとPDEVの差については、小さいほうが一度生じたコロナ放電を速く収束させる絶縁油と解釈できるが、特に低温領域において、

SAS-60EのPDIVとPDEVの差が小さく、優れた絶縁油であるという結果が得られた。

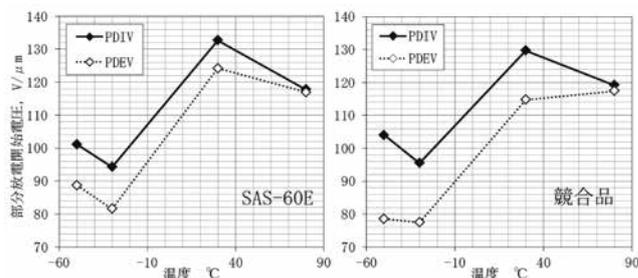


図2 絶縁油の部分放電開始電圧 (PDIV) および部分放電終了電圧 (PDEV) の比較

(c) 絶縁破壊試験

絶縁破壊試験は、コンデンサへの課電電圧を徐々に上昇させ、絶縁破壊に至る電圧を測定、比較する実用性評価試験である。絶縁破壊とは、放電により素子が損傷し、ショートすることで絶縁状態が破壊され、もはやコンデンサとして機能しなくなる現象である。課電は電位傾度50V/μmから開始し、24時間毎に電圧を10V/μmずつ上昇させていく。実際にコンデンサが破壊され導通した時点の電圧と時間から、絶縁破壊電圧を算出する。

こうして測定された絶縁破壊電圧について、各絶縁油の温度—絶縁破壊電圧の比較を図3に示す。SAS-60Eと欧州競合品は、SAS-296に比べて測定温度領域全体で絶縁破壊電圧が高く、優れた性能を持っていることが明らかである。一方、SAS-60Eとその競合品は+30℃以上の領域では差がみられないが、低温領域においては明らかに差がみられた。

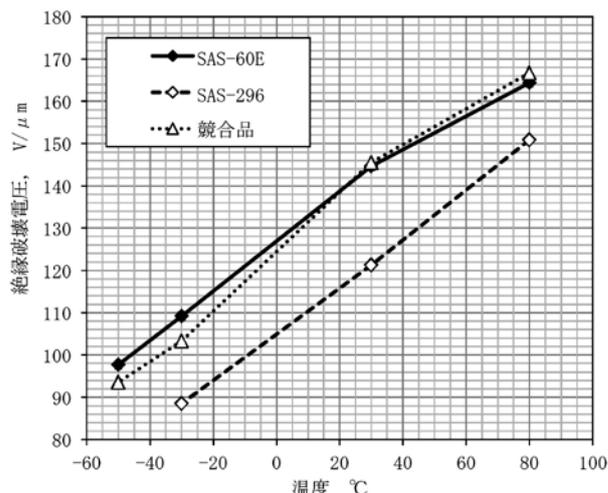


図3 絶縁油の絶縁破壊電圧の比較

(d) JX-NCTiの電気絶縁油の特徴

部分放電試験および絶縁破壊試験においてJX-NCTiのSAS-60Eが競合品に対して優れた性能を持つ理由は、以下に示す動粘度と結晶析出温度の違いによるものと解釈できる。

各絶縁油の温度—動粘度特性を図4に示す。SAS-60Eは欧州競合品やSAS-296と比べて動粘度が明らかに低いことがわかる。動粘度が低いとコンデンサ内の液体の対流がスムーズになり、課電時に発生する熱が拡散され、コンデンサ内の効率的な冷却、温度の均一化につながる。また、高電圧下に置かれた絶縁油などの部材から発生する分解ガス成分の吸収を容易にさせる。これらの理由により、動粘度が低い絶縁油はコンデンサ内の放電の抑制に優れ、SAS-60Eが高い耐電圧を示す一因となっている。

写真5は、SAS-60Eならびに競合品の低温保存試験約1,500時間経過後のサンプルの様子である。低温保存試験とは、-30℃～-65℃の間でサンプルの保存温度を変化させ、熱衝撃による結晶の析出を促す加速試験である。SAS-60Eでは結晶は全く見られないが、競合品ではかなりの量の結晶の析出が起こっている。結晶が析出することは絶縁油の特性の不均一化を生じさせるだけでなく、結晶析出時の体積減少により、放電の際を与える微小な空隙を生成することにもつながる。そのため使用温度領域で液体状態を維持することが重要であり、SAS-60Eが競合品と比べて低温性能に優れるのはこのためである。

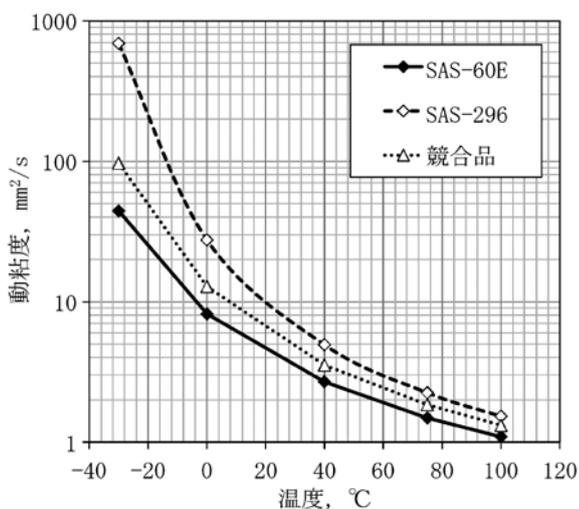


図4 絶縁油の動粘度特性



写真5 低温保存試験後の絶縁油

(3) 実用性評価試験の重要性

コンデンサに求められる性能は、動粘度などの物理的性状、絶縁破壊電圧などの電気的性質および腐食性などの化学的性状など多岐にわたる³⁾。これらはJIS規格などに規定されているように、分析機器等を使用した絶縁油の、いわばビーカー内での性能・性状を評価しているものである。一方、前述の実用性評価試験は、顧客における絶縁油の使用形態に極めて近く、絶縁油が実際にコンデンサ内の一部材として存在した際の絶縁油の性能評価となっている。例えばコンデンサ素子の誘電体として使用されるポリプロピレンフィルムは、絶縁油により膨潤するが、本実用性評価試験においては、その膨潤の影響なども含めた、総合的な環境下での絶縁油の性能を確認・比較することができる。この実用性評価試験の結果を含む技術資料の顧客への提供が、SAS-60Eなどの絶縁油商品が顧客に認められ、高級絶縁油としてトップブランドの地位を築くに至ったひとつの要因と考えている。

4.2 感圧紙用溶剤

前項の電気絶縁油と同様、本項で説明する感圧紙用溶剤についても、過去には国内、海外ともにPCBが使用されており、代替品の提供を目的に事業が開始された。この感圧紙用溶剤は前項の電気絶縁油や次項で説明する熱媒油に比べ、一般消費者に比較的馴染みのある感圧複写紙に使用されている。

感圧複写紙は、重ね合わせた紙にボールペンなどで字を書くと下の紙に複写される特殊な加工のされた紙である。必要な時にカーボン紙を挟んで使用する時代から、紙の裏にカーボンを貼ったもの、その後一見ただの白い紙にもかかわらず、下の紙に字が複写されるノンカーボン紙へと、その多くが置き換えられてきた。現在でも宅配便の伝票等で裏カーボン紙が使用されているが、多くの申込書などでは裏カーボン紙ではなく、ノンカーボン紙、CCP (カーボンレスコピーペーパー) が使用されている。このCCPの仕組みを図5に示す。上用紙の裏面に当社のSASに溶解させた染料がマイクロカプセルに封じ込められて塗布されている。筆圧によりマイクロカプセルが破壊され、カプセルから出た染料溶液が下用紙に移動し、その染料が下用紙上面に塗布されている顕色剤と呼ばれる物質と反応して発色する仕組みを利用している。

ここで使用される特殊な青色の染料は、溶剤への溶解性が低いため、染料の溶解力の高い当社SASに溶解させて使用されている。溶剤に求められる重要な特性としては、染料の溶解力があること、溶剤の粘度が低いこと、臭気とその強さにつながる蒸気圧が低いことが挙げられる。染料の溶解度は複写させた際の文字の濃度に影響する。濃く明瞭な複写の実現には多くの染料を溶解させる必要がある。一方、粘度は、CCPメーカーでのマイクロカプセル化工程における生産性などにも影響する可能性があるが、CCPのユーザー側から見れば主として発色速度に

影響する。筆圧により割れたマイクロカプセルから出た染料溶液が下用紙に塗布された顕色剤に接触し発色するためには、下用紙に速やかに移動、染み込むことが必要で、粘度が低いほうがその速度は速くなる。ペンで文字を書いている間のみ筆圧が加えられているため、その間に発色に必要な量の染料が下用紙に移動することが、最終的に明瞭な複写が完了するためには必要なこととなる。

JX-NCTiの感圧紙用溶剤としては、SAS-305をラインナップしている(表3)。ペーパーレス化、感熱紙などへの移行による感圧複写紙の需要減と、特に米国では安価に入手可能な植物油を原料とした溶剤へのシフトが起きている中で、SAS-305は黒色の染料の溶解や植物油系では対応できない特殊な用途を中心に使用されている。

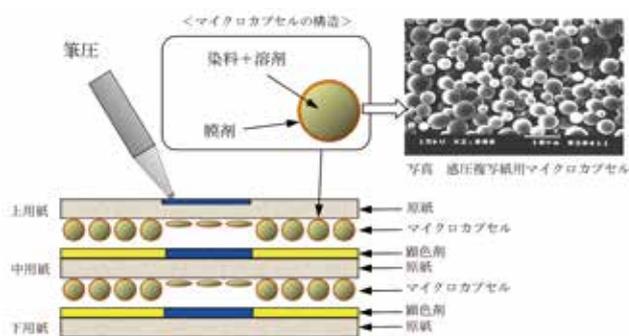
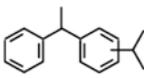
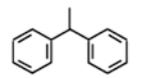
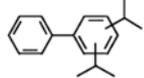
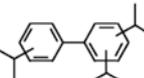


図5 CCP (カーボンレスコピーペーパー)の仕組み

表3 JX-NCTiの感圧紙用溶剤および熱媒油

製品名	感圧紙用溶剤		熱媒油	
	SAS-305	1,1-DPE	SS-300	
主成分	 ケミルフェニルエタン	 1,1-ジフェニルエタン	 ジイソプロピルビフェニル  トリイソプロピルビフェニル	

4.3 熱媒油

現在、JX-NCTiでは1,1-DPEおよびSS-300等のグレードの熱媒油を製造し、主として熱媒油の製造販売会社に供給している。またこのほかに熱媒油の原料になる成分の供給も行っている。熱媒油は工場の操業開始後に、遅れて加わった商品群ではあるが、現在ではJX-NCTiのSAS事業の主要製品と位置付けられるまでになっている。

1,1-DPEの化学構造を表3に示した。1,1-DPEは構成する成分のジフェニルエタンの略であり、JX-NCTiのSAS製造装置で、実際に熱媒油として使用されている。川崎製造所の装置をはじめ、当社グループ4社で15年以上の使用実績を重ねている。

SS-300は、Koch Industries Inc.の事業撤退を機に商権を譲り受けた製品であるが、当社保有の技術をベース

に新たに開発した効率的な製造法を適用し、事業を軌道に乗せることに成功したものである。SS-300は、ビフェニルをベースとした熱媒油である(表3)。

4.4 その他製品

JX-NCTiでは、上記製品以外にもアルキレーション反応による多様な芳香族化合物を製造している。それらの多くは特定のユーザーニーズに対応しており、多品種生産を可能とするマルチプラントの特長を最大限に生かして、迅速に開発したものである。また、新たな製品開発、用途開発にも積極的に取り組んでいる。

5. おわりに

本稿で紹介した絶縁油、熱媒油などを中心としたSAS事業はJXグループの機能化学品のひとつに位置付けられ、国内では生産を開始して40年以上、海外では20年以上が経った。その間、特に電気絶縁油については、インフラ整備に欠かせない電力設備、送電設備を支える材料の提供という使命を自覚しながら、当社の高い評価技術をもって社会の高度化に貢献してきた事業であると考えている。事業環境の変化からSAS事業の再構築を行っているところではあるが、米国でのSAS製品群の製造・販売とそれを支える技術支援の拡充を図りながら、今後もSAS事業を通じて社会への貢献を継続していく所存である。

冒頭でも述べたとおり、川崎製造所のSAS製品については2016年9月末にて販売を終了することになった。お客様には切り替えのご検討などご協力いただいていること、40年以上の長きにわたりご愛顧いただいていることについて、同製品に携わった当社関係者を代表して深く感謝申し上げます。本稿を締めくくらせていただきたい。

— 参考文献 —

- 1) JX Nippon Chemical Texas Inc.
10500 Bay Area Blvd., Pasadena, Texas 77507 USA
WEB site : <http://jxncti.com/>
- 2) JX エネルギー株式会社；プレスリリース，2014年5月
- 3) 石油学会編；電気絶縁油ハンドブック，講談社サイエンスティフィク，1987年