

新しい洗剤について

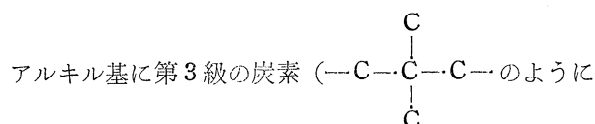
大阪大学工学部 小 森 三 郎

1. ま え お き

わが国でも合成洗剤の毒性が新聞紙上で問題になったがこれは実害は大したことはないということでおさまった。しかし欧米では現在使用されている合成洗剤は微生物によって分解されないもので下水処理に困ること、川の水がアワだって美観を損ねることがはなはだしいこと、魚類の生棲に悪影響を与えること、上水道の水や井戸水がアワだつてとには大衆の批難が大きいこと、上水道に洗剤が含まれてくると人体に無害とはいいい切れないこと、分解され難い洗剤を除去するには多額の費用を要することなどのため、西ドイツでは現在使用されているテトラプロピレンベンゼンスルホン酸ソーダを主成分とする分解され難い洗剤の使用を本年10月以降法律で禁止し、80%以上が微生物で分解される洗剤（以下軟質洗剤と呼ぶ）に切替えることになった。ライン河の上流であるスイスは西ドイツに同調し、英国はイングランドの南半部では昨年より軟質洗剤を使っており、本年中には全面的に切替えるため、工場を建設中である。

米国は明年末日限り、洗剤業者が自主的に軟質洗剤に

切替えるため大工場を建設中であり、実施は本年末に早められるともいわれている。米国ではテトラプロピレンベンゼンを年30万トン製造する能力をもち1962年には24万トン製造し、181万トンの合成洗剤を製造した。（合成洗剤には芒硝のようなビルダーが多量に加えられるので量が増える）これを2年以内に軟質洗剤に切替えることは大問題である。テトラプロピレンの製造装置の転用をはかり、プロピレンの新用途を開発し、軟質洗剤原料製造装置を建設し、現在のテトラプロピレンベンゼンスルホン酸に優る性能の軟質洗剤を安価に製造することは石油化学工業全体から見ても現在最重点の問題である。



4つの炭素と結合している炭素）があると普通の微生物は分解しないことが知られているので軟質洗剤には枝分れの少ないアルキル基が必要である。この軟質洗剤の原料の製造方法と米国でこれを計画している会社は表1のようである。

表1 軟質合成洗剤原料製造法

名 称	方 法	計 画 中 の 会 社
塩素化パラフィン法	パラフィンを塩素化し、ベンゼンと縮合	Hüls, Conoco, Rhein preussen (日産化学)
熱 分 解 法	{パラフィンを熱分解してC ₁₁ ~C ₁₈ のα-オレフィンを作る。	Arantic Refining, California, Chem, Co. Engey, Shell International,
アル ホ ール 法	{チグラー触媒でエチレンを縮合させ、C ₁₂ ~C ₁₄ の直鎖アルコールを作る。	Conoco, Deutsche Erdöl (ondea Petrochemie) (三井石油化学、丸善石油)
アル フ ェ ン 法	{チグラー触媒でエチレンを縮合させ、C ₁₁ ~C ₂₀ のα-オレフィンを作る。	Conoco, Gulf Philips
Esso 法	{C ₁₄ ~C ₁₈ の直鎖パラフィンをα線、照射下にSO ₂ とO ₂ を反応させる。	Esso
脂肪酸シヨ糖エステル	水酸化脂肪酸のシヨ糖エステル、	H. J. Zimmer, A. G.
油脂の高圧還元	油脂を接触還元して高級アルコールを作る	Proctor-Gamble (花王、酸水素油脂、第一工業製薬、森田高圧、関東有機)

軟質洗剤の原料としては脂肪酸も大切であるが石油の方が量的にも技術的にも重要である。

石油から直鎖C₁₁~C₄₀の飽和炭化水素を分取するのが軟質洗剤製造の第1工程である。C₂₀以上のパラフィンは潤滑油の脱ロウによって分取される。C₁₈以下のものは灯油からモレキュラーシーブ法または尿素付加法に

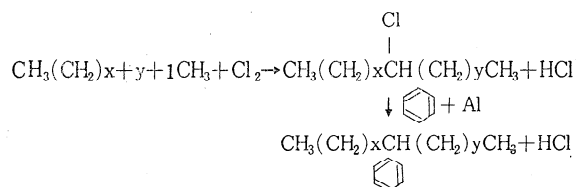
よって分取される。この直鎖飽和炭化水素から軟質洗剤の製造の各々について以下にやや詳しく述べることにする。

2-1 塩素化パラフィンを経るアルキルベンゼンの製法

この方法は表1のように多数の会社で実施を計画して

いるもので現在最も安価に製造し得る方法と考えている人が多い。

180°C~230°Cのケロシン留分から分離されたC₁₀~C₁₄の直鎖パラフィンに光の照射下に塩素を作用させて塩素化しこれにベンゾールをフリーデルクラフト反応で付加させる。



第一工程で副生する塩化水素が逃げきらないで残っているからアルミニウムハクを入れると触媒となる塩化アルミニウムが生成する。第二工程で得られたアルキルベンゼンはカセイソーダで中和し、常圧蒸留によって製品とする。このとき未反応の直鎖炭化水素と副産重質アルキルベンゼンが分離される。重質アルキルベンゼンはベンゾールが2つ以上縮合したもので潤滑油に使用される。この方法では原料パラフィン 920トンから目的のアルキルベンゼン1000トンと重質アルキルベンゼン 220トン

ができる。このとき塩素 605トンが必要で31%の塩酸が1500トン副生するからこれを電解して 430トンの塩素を回収する。この塩化水素を塩化ビニルの製造など有効に利用できればさらに有利である。

従来からテトラプロピレンベンゼンを製造していた会社ではその装置を利用するために第一工程で生成するアルキルクロライドの脱塩酸を行ってオレフィンを作り、フッ化水素を触媒としてベンゼンを付加させている。

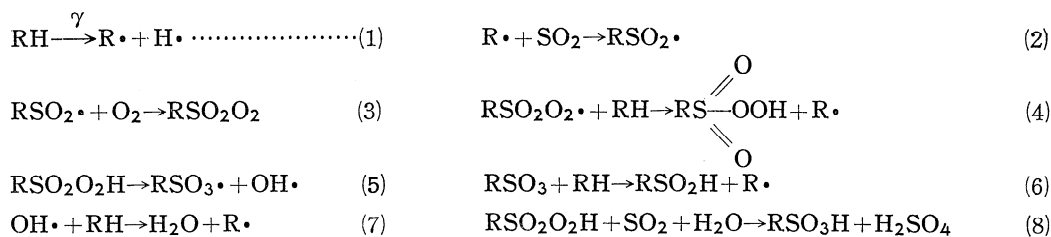
これらの方法で作ったアルキルベンゼンのスルホン化合物はテトラプロピレンベンゼンスルホン酸ソーダと洗浄力では全く同等で、水に対する溶解性は優れており、液体洗剤とするのにはより優れている。微生物によって80%以上分解されるものが容易に得られている。

2-2 パラフィンの直接スルホン化法

最近エッソの研究者達はCo⁶⁰のα線を照射することによって、この反応が効率よく促進されることを認め、この方法を発展させて大規模な工場の建設に着手した。これが工業化されれば放射線が化学工業に大規模に利用される最初のものとなるので注目されている。

この方法の反応機構は表2のようである。

表 2



このようにγ線の作用によって(1)式のようにアルキルラジカルが一度生成すると連鎖反応でアルキルラジカルが(4)式、6式、7式のように再生されるのでγ線の効率はほぼ100%である。

RSO₂O₂Hができるのと爆発の危険があるが(7)式と(8)式の反応が起るので危険は少ない。側鎖パラフィンやオレフィンが存在すると安定なラジカルができるので連鎖反応が切断され効率が悪くなる。エッソ社では独自のモレキュラーシーブ法でよく精製したC₁₅~C₁₈の直鎖飽和炭化水素を使う計画である。スルホン基は—CH₂—のすべてにはほぼ同じ確率でついているので製品の水溶性はよく、液体洗剤やタブレットとしたときには、現在使われている洗剤よりもよく、微生物による分解され易さも前節で述べた直鎖アルキルベンゼン系のものよりも良いといわれている。

2-3 熱分解によるα-オレフィンの製法

これは潤滑油製造のときに副生する固形パラフィンを熱分解して軟質合成洗剤の中間体となるα-オレフィン

を製造する方法である。

エチレンやプロピレンの製造を主目的とするときと違って、水蒸気の使用量を油の80~95モル%と多くし、分解温度は 500~560°Cと低くし、試料送入速度は分解コイルの容積の2~9倍の油を1時間に送る。分解温度ではガス状になっているから滞留時間は 0.65~1.9秒と短い。分解したものはオレフィンと重質循環油に分離する。酸質油は溶剤分別法(フルフラール法または亜硫酸法)で選択抽出して生成した芳香族成分を抽出してから再分離する。この方法で生成するオレフィンの炭素鎖分布は図1のようでC₅~C₁₈まではほぼ同じ割合で得られるから、洗剤中間体として不適当なC₅~C₁₀オレフィンの利用方法を考えねばならない。

この方法で分解のとき高温にさらされるので二重結合の一部が内部に移動するのでα-オレフィンの含有量は50~57%である。しかしこのα-オレフィンから後述の方法で作った洗剤も80%以上微生物によって分解される。

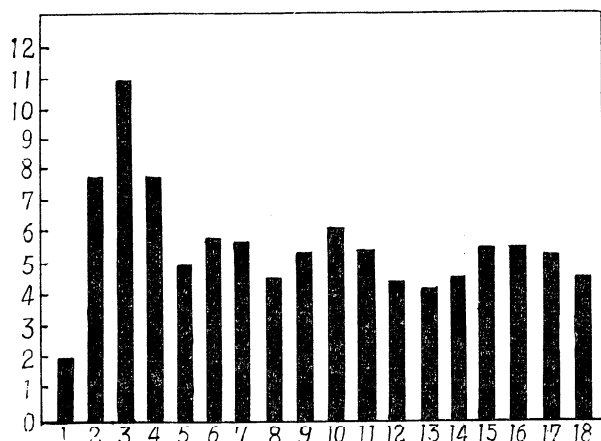


図1 熱分解オレフィンの炭素数分布

2-4 エチレンから高級アルコールまたは α -オレフィンの製造(アルホール法およびアルフェン法)

この方法はチーグラー氏の特許にもとづいて主として Continental Oil Co が開発している方法である。

アルホール法は図2に示す化学反応を行うもので、トリエチルアルミニウムの製造、エチレンの重合、トリアルキルアルミニウムの酸化ならびにアルミニウムアルコキシドの加水分解の工程に分けられる。

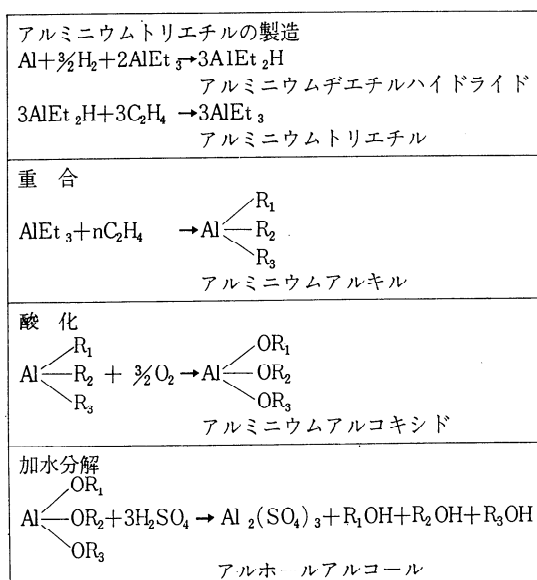


図2 アルホールアルコール合成の反応式

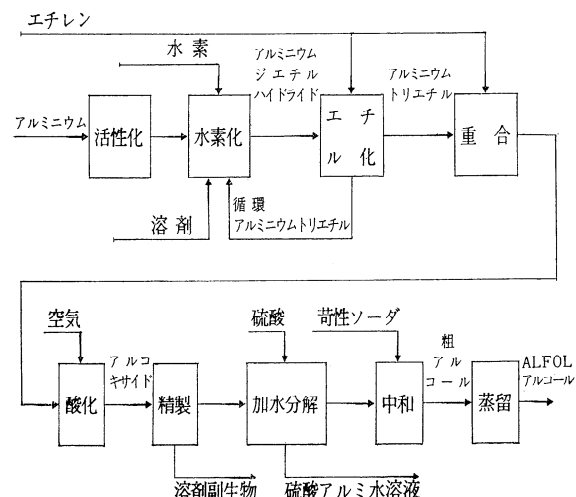


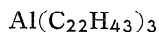
図3 アルホールアルコール製造工程図

まず高純度のアルミニウムを溶融しチッソ気流中に噴霧させて細粉とする。これは燃え易いので空気が混入しないように取扱わねばならない。水素は12気圧の加圧下に活性アルミナで水分を除去し、さらにアルミニウムトリエチルで加圧下で洗浄して不純物を除いたものを使う。エチレンも高純度のものを使用する。アルミニウム粉末は予め活性化して表面の酸化物膜を除いたものに水素とエチレンを反応させアルミニウムジエチルハイドライド ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$) が作られる。この反応条件は100～200気圧、100～200°Cである。アルミニウムジエチルハイドライドは第2段階でエチレンと反応してアルミニウムトリエチルを生成する。生成したアルミニウムトリエチルの $\frac{1}{3}$ が取出され、次の工程に進み、 $\frac{2}{3}$ はもどされてくり返し、増殖反応に使われる。重合反応は125°C以下で行う必要がある。この反応は発熱反応であるから冷却せねばならないが水で冷却するのはもれたとき非常に危険なのでイソペンタンで冷却する。

重合反応では当然生成するアルコールの炭素数の分布がある。代表的な例を示すと表3のようである。

表3 アルミニウムアルキルの分布

	WEIGHT %
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1.14
$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	9.56
$\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	17.42
$\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$	24.46
$\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3$	20.90
$\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$	13.75
$\text{Al}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})_3$	7.21
$\text{Al}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3$	3.51
$\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_3$	1.32
$\text{Al}(\text{C}_{20}\text{H}_{41})_3$	0.52



0.21

最高収量のアルキル炭素数を何処に取るか素は自由であるがC₆~C₁₀のアルコールは可塑剤として需用が多く、長鎖の飽和アルコールの需要は少ないので表3のような組成のものが作られる。

トリアルキルアルミニウムのアルコキシドへの酸化は空気中で容易に行われる。空気は圧縮し、-73°Cに冷却して乾燥したものを常圧にもどして使用する。水があると酸化の前に加水分解して炭化水素が生成するからである。この酸化工程も発熱反応であるからよく冷却する必要がある。反応条件を厳しく制御して酸、エステル、エーテルの生成を避ける必要がある。

アルミニウムアルコキシドは硫酸で分解してアルコールと硫酸アルミニウムが作られる。このアルコールをSO₃で硫酸エステル化すると洗浄後の手触りのよい、最も優れた洗浄剤が得られる。

このアルコール法では多量のアルミニウムが必要であるがこの欠点をなくした方法がアルフェン法である。

トリエチルアルミニウムにエチレンを重合させてトリアルキルアルミニウムをエチレンまたはブチレンと置換させる。この置換反応はエチレンまたはブチレンの加圧下に280~320°Cに0.5~2秒間加熱することによって行われる。エチレン置換の場合の工程を示すと図4のようである。

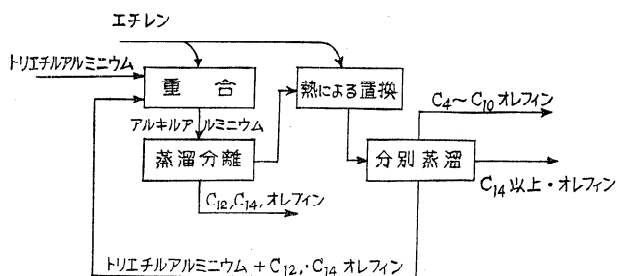


図4 アルフェン法の工程図 (A)

トリエチルアルミニウムと前の反応でできたC₁₂およびC₁₄のオレフィンの混合物にエチレンを反応させて重合を行い、蒸留してC₁₂とC₁₄オレフィンを分離する。残ったトリアルキルアルミニウムをエチレンで置換した後分留し、C₁₀以下のオレフィン、トリエチルアルミニウムとC₁₂、C₁₄オレフィンの混合物およびC₁₄以上の

オレフィンに分離する。

トリエチルアルミニウムとC₁₂、C₁₄のオレフィンは沸点が似ているので、もともどもどして重合してから分離する。

ブテンで置換するときはトリブチルアルミニウムとC₁₆およびC₁₈のオレフィンの沸点が似ているのでこの混合物にエチレンを重合させて後、C₁₆、C₁₈のオレフィンを分取する。このアルフェン法ではアルミニウムの消費はわずかであり、α-オレフィンの含有量が95%以上であり、生成オレフィンの炭素数分布も図4のように狭いので軟質洗剤の製法としては優れた方法である。

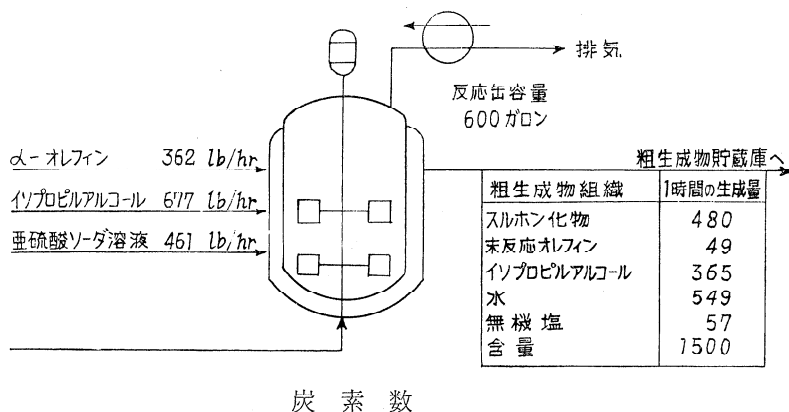


図5 アルフェン法炭化水素数分布

2-5 オレフィンから軟質洗剤の製法

オレフィンのC₁₁~C₁₃のものは現在行われているテトラプロピレンベンゼンの製造装置をそのまま利用して、フッ化水素触媒によってベンゾールを付加させアルキルベンゼンを製造する。この方法は Shell international が大規模な実施計画をもっている。

この外α-オレフィンのスルホン化から直鎖アルキルスルホン酸ソーダまたは第2級硫酸エステルソーダ塩の工業的製造が計画されている。

2.5.1. α-オレフィンのスルホン化

この方法では酸素またはフリーラジカル反応開始剤を使って酸性亜硫酸ソーダを反応させる。反応は90%以上には進まないで未反応オレフィンを抽出除去する必要がある。この方法のフローシートは図6のようである。

酸性亜硫酸溶液

(1000ガロン溶液中の組成)

酸性亜硫酸ソーダ	5,700lb
カセイソーダ	424 "
水	6076 " (728ガロン)
比重	12.21b/ガロン

回収されるイソプロピルアルコールと水の割合は54%:46%

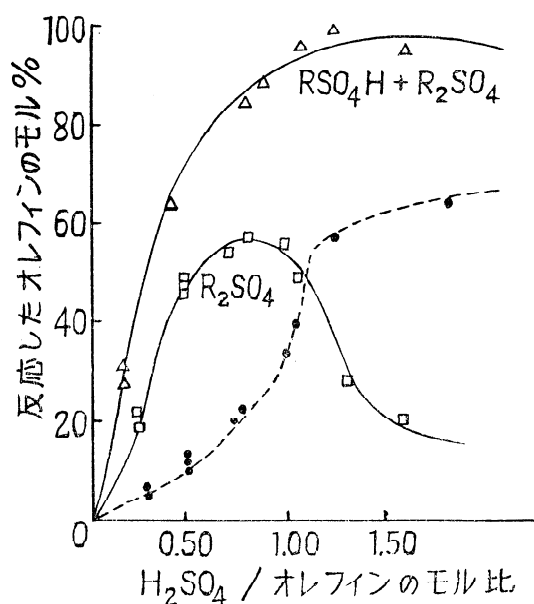


図6 α -オレフィンの連続スルホン化法
(300万lb/年)

効果的な攪拌装置とジャケットをもった反応罐にあらかじめ作ったスルホン化物の32%含水イソプロピルアルコール溶液を入れておき、酸性亜硫酸ソーダ水溶液および α -オレフィンを連続的に送入し、空気を吹込み、反応物は絶えず技取るように操作する。反応温度は 38°C に保持し、カセイソーダを加えてpHを7に保持する。

t-ブチルパーベンゾエート、t-ブチルパーフタレート、キュメンヒドロパーオキシドなどの反応開始剤を

使う方法もあるがこのときは反応温度を高くし、非連続的に反応させる。スルホン化物は未反応のオレフィンを除くために、 $32\sim 43^{\circ}\text{C}$ でヘキサンによって3回抽出してオレフィンの含有量を0.1%以下にする。

2-5-2 第2級アルキル硫酸エステルの製法

α -オレフィンと硫酸との反応は図6に示すような平衡関係がある。

オレフィンと硫酸との反応はごく短時間に平衡になるが約20%のジアルキル硫酸エステルが副生することは避けられない。反応温度が高くなったり、時間が長くなるとポリマーや着色物質が増加する。反応は $-^{\circ}\text{C}$ で10分間行い、 80°C で中和し、pH9に保ってジアルキル硫酸エステルをモノアルキルエステルにケン化する。これに水とアルコールを加え20%洗剤溶液として 25°C でヘキサン抽出を行う。

このようにして得られた第2級アルキル硫酸エステルソーダ塩は洗剤として今使われている合成洗剤と同等の洗浄力をもっており、アワ立ちはさらにすぐれている。

以上欧米で大問題となっている軟質合成洗剤の製造方法の概略を述べたが、わが国でもこの問題が工業的に取りあげられるのも近いことと思う。長らく親しまれた石ケンがわが国で昨年ようやくテトラプロピレン系の合成洗剤に大転換しようとしているので、その化学技術の進歩の早さをひしひしと考えさせられる。