合成洗剤製造における最近のスルホン化装置 とくに無水硫酸法スルホン化プロセスについて

須々木琳之助・阿 部 要・大越俊昭

ライオン油脂株式会社技術部 (東京都江戸川区平井 3 の 2397)

SO₃ Sulfonation Processes for the Manufacturing of Synthetic Detergents

Rinnosuke SUSUKI, Kaname ABE and Toshiaki ŌGOSHI

Lion Fat & Oil Co., Ltd. (Hirai, Edogawa-ku, Tokyo)

1 はじめに

第二次大戦後急速に進歩した米国石油化学工業は、合成洗剤原料としてドデシルベンゼンを大量、かつ安価に供給し、その結果、世界のセッケン工業は次第に合成洗剤工業へと移り変わった。このことはわが国においても同様であり、1950 年、Oronite 社のアルケン 56, Chemithon 社の連続発煙硫酸法スルホン化プロセス、および I.E. 社の向流式噴霧乾燥プロセスの導入により、セッケンから合成洗剤への転換期を迎え、現在 (昭和 41 年) では図-1 に示すように、全洗剤生産量の 72% を合成洗剤が占めるに至った。

図-1 合成洗剤の推移

このような洗剤工業の変換により、それに伴って必然的に進歩してきたのが各種合成洗剤原料のスルホン化プロセスである (本稿では sulfonation および sulfation

などの反応を総称してスルホン化反応と記す)。

従来、合成洗剤製造におけるスルホン化反応には、硫酸、発煙硫酸、およびクロルスルホン酸などのスルホン化剤がおもに使用されてきたが、ここ数年来無水硫酸 (以下 SO₃ と略す) をスルホン化剤とした SO₃ 法スルホン化プロセスが欧米で開発され、スルホン酸コストの低減、製品品質の向上、および従来のスルホン化剤ではできなかった新しいタイプのスルホン酸を作り出す方法として、欧米およびわが国でも次第に採用されつつあり、業界の注目するところとなっている。

われわれの経験でも、SO₃ は発煙硫酸やクロルスルホン酸より安いスルホン化剤であり、とくにイオウの直接燃焼法による SO₃ ガスを使用する場合、ガス発生装置の償却費を考慮しても、確実に安いといえる。また市販の安定化液状 SO₃ (商品名“サルファン”) を加熱蒸発して用いる場合でも、発煙硫酸やクロルスルホン酸などでは過剰量を使用したあとでやっかいな廃硫酸や塩酸ガスを製品から分離しなければならないことを考慮すると、サルファン法の方が有利であるといえることができる。

また SO₃ スルホン化によって得られたスルホン酸を用いて合成洗剤を配合する場合、明らかな改善ができることが知られている。すなわち、スルホン酸の中和時に無機塩類がほとんど副生しないので、有効成分の高いシャンプーのような洗剤の配合に適し、とくに液体洗剤製造の場合には特別の可溶化剤を必要とせず、より安定で経済的な配合をすることが可能である。また配合した製品の臭気が発煙硫酸法の場合より少ないことも特徴といえてよいであろう。

SO₃ 法の将来性としては、従来得られなかった新しいタイプのスルホン酸ができる可能性があり、合成洗剤の性能、経済性、社会適用性を一層高めるものと思われる。わが国の合成洗剤原料は、従来からある側鎖アルキルベンゼン、還元アルコール、およびそのエトキシレー

ト、アルキルフェノールエトキシレートなどだけでなく、最近では石油化学工業における技術の進歩や下水、河川の発泡を押えるための生物学的分解性原料の要求もあって、直鎖アルキルベンゼン、合成アルコール、 α -オレフィンなどが加わって多種多様化してきた。これら各種原料に対するスルホン化装置としては SO_3 法が適していると思われるが、この方法は近年著しく改善されつつある連続薄膜反応式スルホン化装置によって原料に対する適用性が広くなり、また他法では不可能であった新規スルホン酸製品も工業的に生産可能とするようになってきた。

しかし、 SO_3 ガスによるスルホン化反応は激しい反応であるので、プロセスを設計する上で当然解決しなければならないいくつかの問題がある。すなわち、① 反応熱が大きい、② 製品スルホン酸の粘度が非常に高い、③ 製品の着色や副反応物質を生成する、④ 液状 SO_3 や SO_3 ガスの貯蔵、ハンドリングが危険を伴う心配がある、などのことがあって実験室的には早くから認められていた SO_3 法が工業的には、これらの不利な点を技術的に除きながらここ数年来きわめて徐々に実用化されてきたわけである。反応物質と SO_3 ガスとの接触効果をできるだけ良くし、反応熱を上手に除去するようリアクターの設計と反応条件の探索が装置を工業化する際の重要点であり、今後も一層の改善が試みられるであろう。

本稿がスルホン化技術の向上を目指しておられる方々の参考になれば幸いである。

2 スルホン化プロセス各論

たとえば合成洗剤原料として最も多用され主力原料となっているアルキルベンゼンを SO_3 ガスでスルホン化した場合、そのスルホン酸の色は暗カッ色である。これは非常に発熱反応である(表-1)ので、急速かつ、効率良く熱を除いてもなおスルホン酸の一部が焦げるためである。また表-2に示すとおり、スルホン酸の粘度が高いので熱の吸収は非常にやかいかである。

このため SO_3 を不活性ガス(普通、空気が使用される)で薄めることと、反応生成物を連続的に系外に取り出す方法が一般に採用されている。そのほか溶剤の蒸発

潜熱利用、減圧下でのスルホン化、多段スルホン化など各種のくふうがなされている^{2)~5)}が、本稿では実用上とくに重要と思われる SO_3 法スルホン化プロセスに限って以下に説明することとする。

2.1 バッチプロセス

バッチ式スルホン化反応装置としてはカクハン効果、 SO_3 ガスの噴射接触方法、反応温度および SO_3 ガス濃度などの点に留意した種々の形式の装置が考案され、また実用化されてきたが、ここでは反応温度および SO_3 ガス濃度などのコントロールが容易なサルファンを蒸発して使用する Allied Chemical 社 バッチプロセス⁶⁾を例にして述べる(図-2 参照)。

図-2 バッチプロセスフローダイアグラム

2.1.1 プロセス概要⁶⁾

サルファンの所定量を 35°C 程度に加熱して定量ポンプで SO_3 蒸発器に入れ、 SO_3 濃度が 3~10 vol% になるよう脱湿空気を送入し、 SO_3 -空気混合ガスを 50°C に調節して、反応器ノズルから反応物質中に噴射する。反応器ではタービン型カクハン翼が高速回転し、ガスの分散を良好にすると同時に発生した反応熱は反応物を循環することにより、外部熱交換器で除去されて反応温度を $35\sim 55^\circ\text{C}$ に維持し、反応時間 2~5 hr で反応を完了する。排ガスはガラロ過器を通してミストを除去したのち、ふたたび SO_3 蒸発器に導き希釈ガスとして再使用する。

2.1.2 操作条件^{7)~9)}

高級アルコールを原料とした場合を例にすると、良質な製品を得るための重要な影響因子としては、① ノズルにおける SO_3 -空気混合ガス質量速度を $590 \text{ kg/m}^2\text{sec}$ 以上とし、② ノズル位置を可能な限りカクハン翼に接近させ、③ カクハン速度は外周速 $3\sim 6 \text{ m/sec}$ とし、④ 反応温度は反応物の凝固点の約 3°C 上に保つ。ただしこの場合反応液粘度も同時に考慮する必要がある(図-3 参照)。また⑤ SO_3 ガス濃度は着色度の上昇する付近で低下させるなどの方法をとる(図-4 参照)。

その他のバッチプロセスとして反応系を $4\sim 20 \text{ mmHg}$ (絶体)の真空にし反応液は外部熱交換器で循環冷却し、特殊なノズルミキサーで非希釈 SO_3 と接触反応させる Jergens プロセス^{2), 3), 10)}、あるいは液状 SO_2 を溶媒として反応液粘度を低下させ、冷却は SO_2 の蒸発熱を利用し低温度でスルホン化する Ultra プロセス^{2), 3), 11)}などもある。

表-1 アルキルベンゼンのスルホン化熱²⁾

スルホン化剤	BTU/アルキルベンゼン 1 lb
100% 硫酸	100
20% 発煙硫酸	150
65% "	190
液状 SO_3	209
SO_3 ガス (+空気)	306

表-2 アルキルベンゼンスルホン酸の粘度²⁾

スルホン化剤	粘度 (cp, 120°F)	
	側鎖型	直鎖型
発煙硫酸	100	90
発煙硫酸 (硫酸分除去)	400	270
SO_3	1,200	800

図-3 SO₃ 導入率と反応液粘度および凝固点⁹⁾

※ No. 42 Blue Filter 40 mm セル

図-4 SO₃ 導入率と反応液色調

2.2 Ballestra “Sulfurex” プロセス

本プロセスはイタリアの Mario Ballestra 社で開発されたものでスルホン化剤としては、イオウ燃焼法によるコンバーター SO₃ ガスを使用する。反応器は数個のソウを直列に連結したオーバーフロータイプの連続スルホン化装置である (図-5 参照)。

2.2.1 プロセス概要^{2), 3), 10), 12)~14)}

イオウ燃焼法により得られた希薄 SO₃ ガスは温度 70°C、8 vol% で数個の反応器に直列または並列に導入されて、高速回転の混合装置により反応液に吸収分散され、また排ガス中の未反応 SO₃ は原料と向流に接触して回収される。たとえば原料として側鎖アルキルベンゼンを使用する場合、原料は数個の直列反応ソウの第 1 段に送入されオーバーフローによりつぎの段に流入する。

図-5 Sulfurex プロセスフローダイアグラム¹²⁾

反応熱はソウ内の冷却コイルにより吸収され反応温度 50°C を維持する。反応生成物の反応率は自動的に測定記録され、原料送入量の増減により自動コントロールされるようになっている。最終反応ソウから連続して抜き出されるスルホン酸は熟成ソウを経てから水添加ソウに導かれ、酸無水物などの分解を行なったのち中和される。もちろん、高級アルコール類のように水添加を必要としない原料ではこの工程は省略される。

2.2.2 プロセスの特徴および問題点

本プロセスは多段ソウ列反応方式を採用しているので、ソウ内液組成と流出液組成とは等しく、滞留時間に分布が存在するため反応の完結性は充分とはいえず、回分ソウおよびピストンフロータイプの反応器に比較し大きな容量を必要とする。このことから原料品種切換え時における混合品の発生の大きいことが予想される。また SO₃ ガスと反応液との気-液接触機構は本質的にバッチプロセスと変わらず、ある程度の局部過熱は避け得られない。しかし製品品質の均一化および自動制御の容易さなどこの種のソウ列連続反応器が有する一般的な利点が期待される。

2.3 薄膜接触スルホン化プロセス

本プロセスは円形またはスロット状の断面を有するパイプに反応原料および SO₃ ガスを送入し、ガスを高速度で流通することにより液は環状薄膜流となって流動することを利用して気-液接触効果を上げ、かつ発生した反応熱は背面に接したジャケット冷却水により、遅滞なく除去することの特徴としたもので、1960年に du Pont 社¹⁵⁾の特許があり、ついで Stepan Chemical 社¹⁶⁾でもこれに類似したタテ型反応器を考案、また Allied Chemical 社¹⁷⁾は原理的には前二者と同一であるが断面がスロット状のタテ型スルホネーターを開発し、すでに米、英においておのおの数基が工業化されている。

2.3.1 プロセス概要^{2), 3), 10), 17)~20)}

前述したように原理的には三者は同一であるので、ここでは、Allied Chemical プロセス (AC プロセス) について説明し、ほかについてはそれぞれのノズル部分詳細図を示した (図-6~9 参照)。

スルホン化剤としては主としてサルファンを使用し、前述バッチプロセスの場合と同様の方法で SO₃ ガス濃度 5~10 vol% の希釈 SO₃ ガスをガラスろ過器でろ過し、反応器上部の気体噴射ノズルからスロット状の反応器中央に高速度で噴出する。一方反応原料も反応器上部に mol 比 1.1~1.2 (SO₃/原料) になるよう定量的に圧入し、ガス経路外壁と反応面内壁との間隔を流通してフィルム厚さを調節する。この場合反応原料は反応面内壁で厚さ 1 mm 以下のフィルムを形成し、流速 15~60 m/sec のシート状空気-SO₃ ガスと接触し反応が開始され

図-6 ACプロセスフローダイアグラム²⁰⁾ 図-7 ACプロセスノズル部分詳細図¹⁷⁾ 図-8 du Pont プロセスノズル詳細図¹⁵⁾ 図-9 Stepan プロセスノズル詳細図¹⁶⁾

る。このときの反応液の流れの状態および接触機構は気-液二相流動における環状流と噴霧流の中間的な状態でカク乱流となり、未反応の原料を表面にもたらし接触すると考えられる。この状態で約 6 m の接触室を流下し、ほとんど反応を完結した状態で気-液分離室にはいる。この気-液分離機構は断面積を急激に拡大することによりガス流速を低下させて分離効果を上げる方式である。得られたスルホン酸は必要があれば水添加を行ない、つぎの中和工程に導く。中和はパイプラインミキサー、循環ポンプおよび熱交換器内を約 20~30 倍の割合で循環して中和熱を吸収し、pH を自動コントロールして製品を得る。

2.3.2 プロセスの特徴および問題点

本プロセスは前述のように薄膜接触でかつ滞留時間の

非常に短いピストンフロータイプであること、および反応熱の除去が迅速であることから局部過熱の機会はいくつか、したがって反応生成物色調の良好な、副反応物の少ない製品が得られ、また反応器は回転部分がないので運転費、維持費が少なくよく、さらに反応器内の滞留量が少ないことから切換え時の混合品の発生がごく少量で、かつ運転の開始、終了時の操作が容易であることなどの利点を有する。一方、ガス流速により薄膜を形成する機構であることから単位薄膜形成面に対する SO_3 ガス通過断面積は限定されるのでスケールアップに難点があるのではないと思われる。たとえば、du Pont, Stepan のように円形断面反応管のスケールアップにおいて直径を増大することは不適當で反応管本数を増すことにより対処しなければならない。AC プロセスのようにスロット状の場合は、厚さを変化させず幅(長径)でスケールアップしなければならないので大スケールでは、幅約 3 m の反応器を考えているようである。こうなってくると機械的強度およびノズル部分などの精度にも問題が出てくる。この点 Allied Chemical 社では二重円筒型も考慮しているようである。また気体流動により薄膜を形成させる本機構が、最近のようにスルホン酸粘度約 200~3000 cp の広範囲の洗剤原料を処理していることを考えると、とくに大容量スケールの場合は反応面にドライスポットができることも懸念されるので、それぞれの粘度範囲に適合した反応器が存在すると思われる。以上の気-液二相流動による薄膜接触反応とは別に機械的に薄膜を作り SO_3 ガスと接触する形式、たとえば、ボテータの利用^{21), 22)}、Luwa, Contro^{23), 24)}などの薄膜蒸発器の利用または初期の Chemithon プロセス²⁵⁾および Marchon プロセス^{26), 27)}などのように多翼カクハンパネにより薄膜を形成し、 SO_3 ガスと接触させるような形式もあるが、いずれも研究段階で大スケールの工業化は行なわれていないようである。

2.4 Chemithon プロセス

Chemithon 社は連続式発煙硫酸プロセスに引き続き 1963 年本プロセスを開発して以来すでにその 20 基以上を世界各国に納入した最も著名なスルホン化装置メーカーである。このプロセスの大きな特徴とするところは、前記 AC プロセスのような気体流動による薄膜の形成と薄膜蒸発器の利用などの機械的遠心力による薄膜の形成の両長所を、同時にコンパクトに組み入れたもので、したがって種々の原料に対する適応性もまた大きいようである(図-10 参照)。

2.4.1 プロセス概要^{2), 3), 10), 28)}

イオウ燃焼法により得られた濃度 3~6 vol%, 温度 40~50°C のコンバーター SO_3 ガスは反応器上部の円形噴射ノズルに導かれる。反応器は二重円筒型の非常に狭い間隔に高速回転のローターが存在し、反応壁面に均

図-10 Chemithon プロセスフローダイアグラム

一な薄膜を形成させ、その後薄膜流は SO_3 ガス流動により、二重円筒の内外壁（おのおのジャケット冷却）を 2sec 前後の短い滞留時間をもって流下する。底部に滞留したスルホン酸は送入量の数十倍の割合でふたたび底部に循環し、外部熱交換器により残りの反応熱を吸収して、反応温度 $40\sim 60^\circ\text{C}$ で一定に保つ。特殊設計による外部熱交換器の熱交換率の高いことも Chemithon プラントの一つの特徴である。反応器から抜き出されるスルホン酸および排ガスの混合物はサイクロンで気-液分離され、スルホン酸は次工程の熟成ソウに移り、熟成したのちに必要に応じて水添加し、中和ソウに送られる。中和は、熱交換器、パイプラインミキサーおよび循環ポンプからなり、カセイソーダ水溶液量で自動的に pH コントロールが行なわれて製品となる。

2・4・2 プロセスの特徴および問題点

Chemithon プロセスはほかの薄膜反応プロセスと同様数秒間に反応の大半を完結させる連続薄膜接触反応であり、原料切換え、運転の開始および終了方法が容易なことはもちろん、各種原料に対する適応性、またすでにスルホン酸として 10,000 t/年 程度の大規模のプラントが工業化されていることから考えて、ほとんど完成した連続 SO_3 法スルホン酸プラントと思われるが、本反応器の心臓部ともいえるローター部分は、二重円筒管の数 mm の間隔内に高速回転ローターがそう入されていて高度の機械精度を必要とする。工場の立地条件によっては、排ガス中の SO_3 、硫酸および有機物質などのミストの捕集設備に関する考慮も必要である。

3 む す び

以上最近注目されている SO_3 法スルホン化装置について述べてきたが、スルホン化反応は反応速度の非常に早い、発熱量の大きい、適温範囲の小さい、かつ、滞留時間の厳密制御を要する反応であるので、反応物質の接触効果がきわめて良い反応機構が要求され、さらに高い効率の冷却機構を設けて、反応温度を維持すると同時に、副反応生成物を抑制し、滞留時間の分布をなくするため流れの状態を完全なピストンフローに近づけることなどが重要であると思う。

薄膜による気-液接触プロセスにおける膜の流動状態はスルホン酸の温度、比重、粘度、薄膜形成面単位長さ

当たりのフィード量およびガス速度などにより決定されるが、とくに粘度は膜の厚さ、速度（滞留時間）に及ぼす影響が大きき、それが液分布や冷却効果をも支配してスルホン化反応の重要な因子になると考えられるので、実際にスルホン化装置を選定する場合には、使用予定の原料についてとくにそのスルホン酸性および反応性の検討を充分に行なうことが重要である。

またスルホン酸の色調を改善する必要があった場合、スルホン化条件を変更するよりもスルホン化に引き続く工程の中で改善する方が有利な場合のあることを付記したい。

(昭和 42 年 3 月 2 日受理)

文 献

- 1) 富山, 工化, **68**, 2029 (1965)
- 2) B.R. Schaafsma, *Detergent Age*, (5), 22 (1965)
- 3) 赤林, 石油学会誌, **9**, 61 (1966)
- 4) W.Carasik, J.R. Hughey, *Soap Chem. Specialties*, **40** (6), 49 (1964)
- 5) E.A. Knaggs, M. Nussbaum, *Soap Chem. Specialties*, **38** (5), 237, (6) 165, (7) 145 (1962)
- 6) E.J. Carlson, G. Flint, E.E. Gilbert, H.R. Nychka, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 276 (1958)
- 7) J.E. Kircher, E.L. Miller, P.E. Geiser, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1925 (1954)
- 8) C.Q. Sheely, J.R. Rose, R.G. Rose, *Ind. Eng. Chem. (Prod. Res. Develop.)*, **4**, 24 (1965)
- 9) A.P. Weber, *Chem. Eng.*, **71**, 169 (1964)
- 10) Union Carbide Corp., "Ucane Alkylate"
- 11) L.R.M. Fric, *Manufacturing Chemist and Aerosol News*, (3), 63 (1965)
- 12) S.J. Silvis, M. Ballestra, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 618 (1963)
- 13) A. Walton, *Detergent Age*, (8), 22 (1965)
- 14) Mario Ballestra, *Fr.*, 1,315,753 (1963)
- 15) K. Falk, W.R. Taplin (E.I. du Pont de Nemours and Co.), *U.S.*, 2,923,728 (1960)
- 16) Stepan Chemical Corp. Br., 974,298 (1964); 特許公告 No. 18658 昭和 38 年 9 月 18 日
- 17) 特許公告 No. 5684 昭和 40 年 3 月 23 日
- 18) Package detergent plant, *Soap Chem. Specialties*, **40** (5), 70 (1964)
- 19) Continuous sulphur trioxide sulphonation plant for detergents, *Ind. Chemist*, (4), 197 (1964)
- 20) Allied Chemical Co., "A.C. Sulfonation Process"
- 21) A. Abrams, E.J. Carlson, E.E. Gilbert, H.R. Nychka, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 63 (1960)
- 22) H.E. Luntz, D.O. Popovac, *U.S.*, 2,768,199 (1956)
- 23) A. Ujhidy, B. Babos, B. Heil, *Chem. Tech.*, **15**, 554 (1963)
- 24) R.V. Piepen, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **64**, 145 (1962)
- 25) R.J. Brooks, B.J. Brooks (Chemithon Corp.), *U.S.*, 3,257,175 (1966); 特許公告 No. 25250 昭和 40 年 11 月 4 日
- 26) Marchon products' new process for manufacture of detergent from SO_3 , *Sulphur*, **1965**, 19 (1965)
- 27) R.S. Logan (Petroleum Co.), *U.S.*, 3,188,183 (1965)
- 28) Chemithon Corp., "Proposal S-1890-A"