最近のスルホン化について

洗剤工業を中心に

森 昭・永 山 升 三

ライオン油脂株式会社研究部（東京都江戸川区平井3丁目）

The Status of Sulfonation Reaction in Detergent Industry

Akira MORI and Masuzo NAGAYAMA

Lion Fat and Oil Co., Ltd., Research Department
(3-chome, Hirai, Edogawa-ku, Tokyo)

1 緒 言

スルホン化反応は染料を中心とする有機化学工業において古くからなじみ深いユニットプロセスであるが、合成洗剤の歴史においても、1916年のI.G.社のNekal（アルキルナフタリンスルホン酸Na）や1930年発表のBöhme社のGardinol（高級アルコール硫酸エステルNa）に始まって、今日に至るまで陰イオン界面活性剤の分野においてきわめて重要な役目をしている。

陰イオン界面活性剤を主軸とする合成洗剤工業が急速な成長を遂げ今日の巨大な化学産業部門を形成するに至ったのはこの四分の一世紀のことで、とくにアルキルベンゼンスルホン酸がその主流となり石油化学工業の発展とともに伸長することができた。

わが国においても順調な生産上昇率を示し昭和44年度は家庭用粒状洗剤で42万t、同液体洗剤で15万t、工業用も合計すると約65万tに達し、自由世界において第2位となっている。

しかしながら1人当たりの消費量は1966年の統計で5.9kg/人・年で世界32位¹⁾、1967年で6.6kg/人・年で17位²⁾となっており、欧州の約1/2、米国の約1/3にすぎない。最近GNP比較による経済生長の論議が盛んであるが、それに比較して洗浄文化水準は低すぎるといわねばなるまい。

しかしわが国の洗剤の性能、価格³⁾、製造技術はすでに世界一流の水準に達していると考えられる。

スルホン化反応は染料、医薬品の製造のほか、石油精製の硫酸洗浄、フェノール製造の中間体製造としてなど多方面に活用されてきたが、そのユニットは小規模であるか、またはフェノールの合成法においてはすでに過去のものになりつつあり、1950年以降スルホン化反応の主流は界面活性剤の製造に移り、今後この傾向は変わることはあるまい。

スルホン化反応に関する従来の文献としては、Gilbert³⁾、Cerfontain⁴⁾の成書のほか赤林氏の総説⁵⁾がある。また、須々木らは本誌に先にその製造装置についてまとめている⁶⁾。

ここでは、それらとの重複のないようにその後に発表された文献を中心に洗剤工業に関係ある事項を中心にまとめた。

スルホン基を導入する手段としてはいろいろあるが、ここでは界面活性剤工業で用いられる手段、原料に基づいて述べる必要がある。すなわちその疎水基原料も天然油脂原料のヒマシ油に始まって高級アルコールの製造に至り、さらに石油化学の進展によりアルキルベンゼンや α -オレフィン、 n -パラフィンに至るまで使用されるようになった。疎水基源の変遷は化学構造の面からいわずに生分解性洗剤への転換問題も含めて、より界面化学的に合理的な構造（たとえばアルキルベンゼンのフェニル基は不要で長鎖構造に置換する）への追及改善にも関連している。

したがってスルホン化を広義に解釈して sulfonation, sulfation, halosulfonation, sulfoxidation, sulfitation について述べる。

最近とくに無水硫酸を使用する方法が広く利用され始め、その結果多くの工業的に有利な点が見いだされつつある。スルホン化剤のコスト比較は表-1に示した通りであり⁷⁾とくに安定化無水硫酸使用の利点が見られるが、さらにイオウの燃焼ガスの接触酸化による無水硫酸を直接スルホン化プロセスに使用する一連のプロセスが普及しつつある。とくにオレフィンのスルホン化反応の確立に主要な基盤となった。

2 芳香族のスルホン化反応

芳香族のスルホン化反応に関する理論的考察はかなり古くからあるが、最近でもなお研究が続けられている。

表-1 スルホン化剤の経済比較

A. アルキルベンゼン 100 kg 当たりのスルホン化剤価格			
スルホン化剤	数量 (kg)	単価 (円/kg)	価格 (円)
硫酸	150	20.9	3,135
発煙硫酸	115	21.9	2,519
無水硫酸(安定化)	35.6	40.4	1,438
B. 高級アルコール 100 kg 当たりの硫酸化剤価格			
硫酸化剤	数量 (kg)	単価 (円/kg)	価格 (円)
クロルスルホン酸	58	58.4	3,387
無水硫酸(安定化)	40	40.4	1,616

濃硫酸による芳香族化合物のスルホン化の攻撃試剤としては、 H_3SO_4^+ , SO_3 , HSO_3^+ , S_2O_6 および $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ が考えられ、これらは以下の平衡によって生成してくる。

Cerfontain は芳香族化合物のスルホン化の反応速度とその異性体比の、硫酸の濃度による変化を二つのメカニズムにより説明している⁹⁾。

メカニズム [I]

メカニズム [II]

メカニズム [I] ではスルホン化の反応速度は $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ の活量に比例する。硫酸の濃度が低い場合にはスルホン化の速度の対数は H_3SO_4^+ の活量の対数に比例する。そこで新しいメカニズムとして [II] の寄与を考えている。

発煙硫酸および無水硫酸によるスルホン化では副生成物としてスルホンが生成することが知られている。

Cerfontain らはニトロメタンおよびトリクロルフルオロメタン中でのクロルベンゼンの無水硫酸によるスルホン化の研究よりつぎの結果を得ている⁹⁾。

① スルホン化の反応速度は次式に従う。

② スルホンの生成は非常に少ない (< 1%)。

③ スルホン酸無水物を生成する。

無水硫酸によるスルホン化、スルホン化のメカニズムとしては次式のように考えている。

スルホンの生成は硫酸をスルホン化剤として使用する場合ほとんど無視できる。無水硫酸による反応でも置換アルキル基の増大により減少し、洗剤用のアルキレートの場合でもかなり少ない¹⁰⁾。

スルホン酸無水物の生成は洗剤用アルキレートにおいて無水硫酸によるスルホン化を行なう場合かなり生成することが Gilbert によって認められている¹¹⁾。

この結果では無水硫酸の“過剰率の大きいほど”，“反応時間の短いほど”酸無水物の生成が多く、実際連続無水硫酸法によるスルホン化では後処理によりこのものを分解してスルホン酸に変えてやる必要がある。

酸無水物は中性水溶液では徐々に分解して pH を下げるのでスルホン酸を中和の状態では水を添加し加水分解する。

副反応として酸化反応を起こすとキノイド型化合物を生成して着色の原因になる。脱アルキル化反応は洗剤用アルキレートのスルホン化副反応としてはほとんど無視できるようである。

モノアルキルベンゼンのスルホン化は一般に *o*, *p* の二つの位置異性体を生ずる。

アルキル基が大きい場合立体障害のためにトルエンなどの短鎖のものに比較して洗剤用アルキレートでは *o*-体の生成比率はかなり小さいことが期待される。

実際 Gray らによれば *o*, *p* の比は 1-フェニルアルカンでは 15 : 18, 2-フェニルアルカンでは 7 : 90 である¹²⁾。

スルホン化反応は一種の可逆反応で、その脱スルホン化しやすさは *o* > *p* > *m* の順であるから¹³⁾、スルホン化の温度上昇、時間の経過により *o*-体の割合は低下する (表-2)¹⁴⁾。

発煙硫酸によるスルホン化では鎖長およびベンゼン核の位置により各異性体の相対スルホン化速度が異なるた

表-2 ヘキシルベンゼンのスルホン化におけるオルト, パラ生成比 (20% 発煙硫酸 3.2 mol)

サンプリング	4~8°C スルホン化			50°C スルホン化		
	転換率 (%)	<i>o</i>	<i>p</i>	転換率 (%)	<i>o</i>	<i>p</i>
スルホン化開始 20 min 後	21.7	83	67	64.3	26	74
同 40 min 後	69.6	31	69	99.91	25	75
熟成後	99.95	27	73	—	—	—
廃酸分離後	99.98	25	75	99.73	21	79

図-1 20% 発煙硫酸によるアルキルベンゼン異性体の相対スルホン化速度 (1-phenyldodecane のスルホン化速度 1.0 とする。図中の数字はアルキル鎖中のベンゼン核位置を表す。)

め選択的スルホン化が生ずる (図-1)¹⁵⁾。

しかし熟成によりこれらの選択的スルホン化は消滅する¹⁶⁾。

アルキルベンゼンのスルホン化の工業的生産における二、三の問題について述べる。

発煙硫酸によるアルキルベンゼンのスルホン化は過剰 (約 3 倍 mol) の酸を使用することにより高反応率でスルホン化される。スルホン化後、過剰の酸は水で希釈し適当な濃度にしリサイクルすると硫酸が連続相、スルホン酸が分散相となり相互に急速に分離して上層は高純度のスルホン酸を得ることができるが見いだされ、連続装置に広く採用されている¹⁷⁾。

分岐鎖アルキル基のハード型アルキルベンゼンではこのような分離が 78% 硫酸で起きるが、直鎖アルキル基のソフト型のアルキルベンゼンでは 71~72% において生ずるため後者は水の添加量を増す必要がある¹⁸⁾。

無水硫酸によるスルホン化は不活性ガスにより希釈されたガス状無水硫酸をアルキルベンゼン中に吹き込んでやることにより比較的容易に進行する。最近では後述するようにこの方法を連続化したものが大型の工場で広く使用されている。そして副生物や硫酸の混入も少ない高品質のものが得られている。ただこの反応は発熱が 300 Btu/lb/°F と大きいので熱の除去に工夫が必要である¹⁸⁾。

アルキルベンゼンスルホン酸の工業的な製品には特有臭がある。Seifert はその臭気成分を検索シケトン類、ジオレフィン類であることを認め、その脱臭にはヒドロキシルアミン塩酸塩、次亜塩素酸ナトリウム、ナトリウムボロヒドリドによる処理が有効であるとしている。

3 オレフィンのスルホン化反応

α -オレフィンスルホネート (AOS) の合成と性能に關

しては富山により詳述されている²⁰⁾のでここではそれと重複しないよう述べる。

アルキルベンゼンのフェニル基は親水基の受容体として大変好つてゐるが、より簡単な化学構造で反応性に富むオレフィンの二重結合が研究対象となるのは当然であらう。しかしながらこの反応は複雑な副反応を伴うため最近まで工業化が成功しなかった。

オレフィン硫酸により硫酸エステル化され、無水硫酸によりスルホン化される。

α -オレフィンを用いた場合でもアルキル基の I 効果により末端炭素は $\ominus$ に分極されるので硫酸の攻撃は内部の炭素に向かって生ずる。

硫酸エステル化の反応は Livingston によって詳細に研究された²¹⁾。

α -オレフィンをペンタン、ヘキサン中で低温で反応すると図-2 に示すような比率でモノ、ジエステルを生成する。

図-2 0°C における 96% H_2SO_4 によるドデセンの硫酸化

α -オレフィンの炭素数が増加すると硫酸エステル化しにくくなる。

ジエステルを加水分解すると第二アルコールが副生する。0°C で 96% 硫酸を用いた場合は収率 80% で、90% に向上するには -15°C 、98% 硫酸が必要である。

未反応の α -オレフィンは二重結合の位置異性化を起こす。反応温度が低い場合は 4° が大部分であるが、温度が高くオレフィンが過剰に加えられた場合、未反応の α -オレフィンは二重結合がさらに移動してランダム

になる。

無水硫酸や無水硫酸・ルイス塩基錯体を用いて α -オレフィンをスルホン化するとアルキル基の I 効果により負に分極した末端炭素にスルホン化反応が行なわれる。この研究はすでに 19 世紀に Lasarenko が発表しているが²³⁾、その後重要な発展はなかった。また 1930 年代の後半において du Pont 社の研究者が界面活性剤の製造を目的としていくつかの先駆的な特許を得ている²⁴⁾。その後に至り無水硫酸のジオキサンやピリジン錯体を用いる反応が多く研究され前者は C.M. Suter, F.G. Bodwell により、後者は A.P. Terentév により多くの基礎的な研究成果が発表されている。

このような錯体を用いた場合生成した Zwitterion はルイス塩基により安定化されるものと考えられる。

遊離の無水硫酸を用いて反応した場合は Zwitterion (I a) は不安定でつぎに示す式に従ってアルケンスルホン酸 (II a, II b) やサルトン (III, IV) を生成する。サルトンは加水分解によりアルケンスルホン酸とオキシアルカンスルホン酸を生成する²⁵⁾。

反応直後に生じた Zwitterion I a のカルボニウムイオンはヒドリドシフトにより I b, I c に移行し、得られるサルトンは III (1.3 サルトン) IV (1.4 サルトン) になっている。これはサルトン環の安定性と関係がある。ひずみの大きい 4 員環の 1.2 サルトンは非常に不安定であり、さらにまた Truce らは 3-オキシアルカンスルホン酸を脱水閉環すると 1.4 サルトンを生成することを見

いだしている²²⁾。

1,4 サルトンの 6 員環がシクロヘキセン類似の Staggered chain conformation をとり、より安定であると説明できる。

オレフィンのスルホン化において初期において生成するはずの 1,2 サルトン (A) はきわめて不安定な化合物と考えられる。

スチレンのようなヒドリドシフトができないオレフィンはサルトンダイマー (B) の生成が認められる²⁶⁾。

バッチ反応で遊離の無水硫酸によるスルホン化では著しい反応率の低下と着色がある。

その原因はダイメリックサルトン (C) やカルビルサルフェート (D) の生成のほか内部二重結合オレフィンへの異性化のためであろう²⁷⁾。着色の原因はほかにオレフィン中に含まれる不純成分が関係している²⁸⁾。

副反応生成物少なく高収率でスルホン化するためには連続スルホン化装置の使用が必要でその詳細な条件については先に報告した²⁹⁾。この知見は α -オレフィンより直接洗剤を工業的に得ることを可能にした。スルホン化の機構、初期反応生成物についての検討は現在われわれの研究室で実施されているが、スルホン化後数秒の間は 1,2 サルトンまたは 1,2 の Zwitterion の形が存在し、それが温度、時間の条件によってそれぞれ II ~ IV に移行して行く³⁰⁾。

このスルホン化を工業化する場合問題となるのは、反応熱が約 50 kcal/mol³¹⁾ でアルキルベンゼンに比較して 30% も大きく、反応速度も約 100 倍程はやい³²⁾ ので反応の制御は非常に困難なものがあつた特別な連続反応装置の開発が必要である²⁹⁾。

サルトンの加水分解はアルキル切断が起きてオキシアルカンスルホン酸とアルケンスルホン酸が生成し、その機構は B_{AL} 1-E 1 型である^{33), 34)}。

高温、酸性下で反応すると脱離反応が起きやすく80%がアルケンスルホン酸となる。脱離は Saytzeff 則に従うものの生成が多い。1,4 サルトンは 1,3 サルトンに比較して加水分解速度がかなり遅い³⁵⁾。

サルトンを塩やアルコラートの存在下に加熱してすべてアルケンスルホン酸に変化させる試みがなされている^{36)~38)}。

この場合 E-2 反応により脱離されるのであろう。

サルトン分解剤としてアミンなどの活性水素をもった化合物を使用し、たとえば両性界面活性剤に誘導する試みもなされている³⁹⁾。アミンの誘導体はキレート効果もある⁴⁰⁾。

今後オレフィンスルホン酸塩、およびその誘導体はいろいろな分野で発展していくものと期待される。 α -オレフィンは Wax-Cracking 法のほか最近ではエチレン重合法で三菱化成(株)により国産化されようとしている⁴¹⁾。

将来これらはアルキルベンゼンや、高級アルコール以上にすぐれた洗剤原料として拡大を続けるであらう。

4 アルコールの硫酸エステル化反応

アルコールの硫酸エステル化反応は古くから知られているが脱水反応のため大過剰の硫酸を必要とするので、最近では硫酸を使用することは比較的少なくなっている。

このためクロルスルホン酸、無水硫酸、スルファミン酸が使用され、とくにクロルスルホン酸、無水硫酸の使用は一般的である。

洗剤原料として見た場合 -OH 基の導入は、油脂からの製造はもちろん、石油化学の方法によってもコスト高であって、アルキルベンゼン、 α -オレフィンに比較し不利である。

表-3 C_{12~14} アルコールの種々の試薬による硫酸化

試薬	酸/ アルコール mol 比	反応温度 (°C)	品 質		
			界面活性 剤 (%)	油 分 (%) ^a	収 率 (%) ^b
96% H ₂ SO ₄	2.3	55	14.2	3.4	80.6
96% H ₂ SO ₄ (四塩化炭素中)	2	15	32.8	4.8	87.2
20% 発煙硫酸	3	35	9.4	2.0	82.4
20% 発煙硫酸 (エーテル中)	1.2	15	14.7	10.8	57.7
スルファミン酸	1.05	130	19.6	12.0	61.9
クロルスルホン酸	1.03	35	40.5	1.6	96.2
無 水 硫 酸	1.02	35	44.0	3.0	93.6

a. 全体当たり b. アルコールをベースとした値

表-4 硫酸エステルの酸性放置による劣化

高級アルコールの場合			
放置時間 (min)	遊離油分 (界面活性剤 当たり%)	塩 (界面活性剤 当たり%)	色 調 RCD
0	4.31	2.77	0.30
60	8.91	5.69	0.47
180	7.65	6.21	0.41

高級アルコールエトキシシレートの場合			
放置時間 (min)	遊離油分 (界面活性剤 当たり%)	塩 (界面活性剤 当たり%)	色 調 RCD
0	7.50	0.106	0.20
15	7.72	0.075	0.20
30	7.70	0.045	0.22
60	8.20	0.062	0.23
120	8.43	0.031	0.30
180	8.53	0.156	0.46

硫酸エステル化反応にいつてもそれらに比較し定量的な反応到達率を得ることが困難でとくに長鎖のものはこの傾向が大きい。各種硫酸化剤による C_{12~14} アルコールの硫酸エステル化結果を表-3 に示した³⁾。

硫酸エステルは酸性下に放置するとエステル結合の分解が比較的急速に起き色相も劣化する⁴²⁾。中和後もバッファーの添加により安定化する必要がある。

第二アルコールは第一アルコールに比較してさらに硫酸エステル化しにくい。クロルスルホン酸を硫酸化剤とし溶剤を使用して低温で行なう必要があるが現在のところ実用化されていない。第二アルコールのエトキシシレートの硫酸エステル化も比較的低温で行なわれる⁴³⁾。スルファミン酸、クロルスルホン酸を用いた場合つぎの通り(色調は Klett-Summerson 色差計 5% 濃度での値)。

硫酸化剤	収率 mol%	色 調
スルファミン酸	95~97	75~120
クロルスルホン酸	93~95	40~50

実験室的な方法ではあるが硫酸を用いジメチルホルムアミドを溶剤として dicyclohexyl carbodiimide を使用すると高収率でアルコール、フェノール、メルカプタン、アミン、オキシムなどを硫酸エステル化できる⁴⁴⁾。

その反応機構はつぎのように考えられている。

5 脂肪酸のスルホン化反応

脂肪酸に無水硫酸を低温で反応すると α 位炭素にスルホン化して α -スルホ脂肪酸を生成する。すでに I.G. 社では Amphoseife DN として工業化していたことが PB レポートに報じられている。

この分野に関する研究は Eastern Regional Research Laboratory の Stirton らや東京大学浅原教授の詳細な報告が American Oil Chemists' Society や油化学に発表されているのでここでは省略する^{(44), (45)}。

α -スルホン化の反応機構についてはいくつかの研究があるが、結果は一致してアシルサルフェートの生成を中間体としている⁽⁴⁶⁾。

アシルサルフェートを加熱すると転位反応が起こり α -スルホン酸となる。この転位が全反応の律速段階であることが結論されている。

したがって α 位に水素原子がなければこの反応は起きない。この反応に使用する脂肪酸は通常飽和脂肪酸が用いられ、不飽和脂肪酸を使用すると複雑なスルホン化物を生成し着色する⁽⁴⁷⁾。二重結合に対する反応は丁度オレフィンに対する無水硫酸の攻撃と同様である。

α -スルホ脂肪酸は一部 Syndet bar に使用されているといわれているが詳かでない。特長もあり今後あるいは新しい用途が開けるかも知れない。

6 パラフィンのスルホン化反応

特有の官能基を持たない長鎖のパラフィンに直接親水基を導入する試みはかなり古くからなされている。界面活性剤原料として合成化学的には最短コースの原料であるがそのスルホン化は通常の試薬では不可でラジカル反応が用いられる。そのひとつは 1936 年 Reed によって開発されたスルホクロリネーション法である⁽⁴⁸⁾。

反応の開始に紫外線や放射線が必要で得られたスルホクロリドは加水分解してスルホン酸となる。

もうひとつの方法はスルホキシデーション法で、同様反応の開始に紫外線や放射線が必要で中間的に生成するスルホ過酸は水で還元されてスルホン酸となる。

スルホ過酸は不安定な化合物で、できるだけ早く還元してスルホン酸として取り除かないと着色や副反応物生成の原因となる⁽⁴⁹⁾。

直鎖パラフィンを原料とした場合このようなラジカル反応ではスルホン化の位置は第一級炭素対第二級炭素におおのつた水素原子当たりの相対比で 1 : 3.25 の割合であり実際生成物は第二級のスルホネートを主体としたものである。スルホクロリネーション、スルホキシデーションに関しては Asinger 教授の著書に詳しい⁽⁵⁰⁾。

この反応は開始手段として紫外線、放射線いずれの使用が有利かが論議の対象となっている。反応は先に示したように連鎖機構で説明され、ラジカル生成の連鎖を停止させないことがエネルギーの有効利用につながる。

Esso 社はスルホキシデーションを放射線 (^{60}Co による γ 線) で開始する方法を研究し中間試験装置を建設した。

最近日本でもこのプロセスの実施計画がある会社がある⁽⁵¹⁾。

このプロセスフローシートは図-3 に示した。

^{60}Co による照射後、後反応器を用いて反応を持続させている。この連鎖反応を長く保たせるためにはパラフィン中の不純分とくに芳香族炭化水素を 5 ppm 以下に、また水を存在させないことが必要である。

一方 Hoechst 社は同じスルホキシデーションを紫外線照射の方法で工業化した。このプロセスは Light-Water 法と呼ばれ反応中に水を共存させて生成するスルホ過酸をただちにスルホン酸として安定化し、さらに

図-3 γ 線照射によるパラフィンスルホネート (SAS) 製造工程図

図-4 Hoechst 社における Light-Water 法パイロットプラント

表-5 種々の線量率におけるG値

線量率 (rad/hr)	G値 (スルホン酸)
1.0×10^4	0
6.0×10^4	190 ± 40
2.5×10^5	270 ± 40
3.0×10^5	250 ± 30

水抽出によりスルホン酸を回収しパラフィンをリサイクルして使用する方式を採用し比較的品質の良いスルホネートを得ている(図-4)⁵²⁾。低反応率のうちにスルホン酸を回収することは、ジスルホン化反応の防止となるが、

水の存在はラジカル生成の連鎖を停止する。

Rösinger は放射線を用いて同じ水添加プロセスへの適用を研究し報告した⁵³⁾。この場合のG値は表-5に示す。

Light-Water 法の運転成果⁵⁴⁾よりその量子収率は10~15でありG値として比較推算⁵⁵⁾してみると400程度となり同社が紫外線法を有利と判断した根拠がうかがえる。Rösingerによれば放射線の使用はかなり大型の 5×10^6 Ci線源を使わないかぎり光反応の方が有利であるとしている。Light-Water 法の場合でもパラフィンの純度は高いことが必要で芳香族化合物は反応を阻害する。

一方 Asinger 教授は Light-Water 法の欠点として水相に亜硫酸が溶けやすいため、よほど反応率を下げてスルホン酸回収とパラフィン循環を行わないと、水相に溶けたスルホン酸がさらにスルホン化されてジスルホン

図-5 C_{18} ~ C_{17} パラフィンのスルホキシデーションにおける転換率とアルキルモノスルホン酸/ジスルホン酸比の関係

酸を生成しやすいと指摘している。この改良には無水酢酸を使用することによりスルホ過酸の害をなくし、かつ反応率向上に役立つと主張した。またクロル系の溶媒(四塩化炭素、クロロホルムなど)の併用も同様の効果がある⁵⁶⁾。

転換率とモノ、ジスルホン酸の生成比率を図-5に示した。転換率を上げようとする急速にジスルホン化がおきて好ましくない結果となる。

1. $-\text{SO}_2\text{Cl}$ としてのCl含有率
2. $\text{C}-\text{Cl}$ としてのCl含有率

図-6 PC-2,5 装置におけるスルホクロル化と直接クロル化の関係

ソビエトにおいてはスルホクロリネーションを放射線の利用で実施してG値が 10^6 と非常に有利であることを Osipov が報告している⁵⁷⁾。スルホクロリネーションでは先に示したように水の副生による連鎖の停止がなく有利であるが、同時にクロル化反応も副生するので反応は30%転換に止めて運転する(図-6 参照)。

実際の装置は直径0.8 m, 深さ4 m, 容量2 m³で1,530 Ciの⁶⁰Coを用い700 kg/hr生産し、その建設費は80,000ルーブルである。

しかしクロル化の副反応によるクロルパラフィンの副生や、高転換率ではジスルホクロル化反応もかなり多くなり品質にはかなり問題があらう。

パラフィンのスルホン化反応はすでにかかなり長い歴史があるが、今日なお工業的に確立していない感がある。

7 亜硫酸による不飽和化合物のスルホン化

オレフィンの二重結合に対する亜硫酸塩の付加は古くから研究されているがなお充分解明されていない。

この反応は Kahrasch らによって研究され、(1) 反応開始に酸化剤が必要、(2) α -オレフィンに対して反マルコウニコフ付加により1-アルカンスルホン酸塩を生成、(3) ラジカル阻害剤に感じやすい、ことを認め、Mayo ら⁵⁸⁾はつぎのようなラジカル・イオン機構をもって説明している。

二重結合に共役系のカルボニル基、シアノ基、ニトロ

基などを有する化合物にはイオンの付加する。たとえばマレイン酸エステルのスルホン化によるスルホコハク酸塩は古くより界面活性剤として使用されている。

α -オレフィンに対する重亜硫酸塩のラジカル付加によるアルカンスルホン酸塩の合成研究は最近も二、三の報告があり工業化への努力が続けられている。

α -オレフィンと重亜硫酸塩の共通溶媒として第三ブタノールを用い紫外線照射の下に pH 5~9 に調節しつつ反応する。

この際増感剤としてケトン、芳香族化合物が有効でとくに第三ブタノールの 20% を 2-ブタノンに置換した場合 95.6% の転換率を得ている⁵⁹⁾。

オレフィンを暴気して過酸化物を一部生成させてから重亜硫酸塩を反応させアルカンスルホン酸塩を合成する方法もある⁶⁰⁾。同じ研究者によって硝酸塩の添加の下に酸素を吹き込むと 92% 以上の反応率で $\text{C}_{15\sim 18}$ の α -オレフィンをスルホン化できることが報告されている⁶¹⁾。この反応機構はつぎのように考えられている⁶²⁾。

硝酸塩の存在はラジカル・イオンの生成に役立ち反応を開始する。実際オレフィン 1 mol に硝酸カリウム 0.2 mol の添加が適している。 α -オレフィンの重亜硫酸塩付加反応は現在の所大規模に工業化された例は見当たらない。1-アルカンスルホン酸塩が比較的難溶性であるなど性能上の問題にも関連があって 3 項で述べた無水硫酸による反応が今後とも広く使用されると思う。

8 最近のスルホン化装置

洗剤工業の進展とともにスルホン化装置も大型化さ

図-7

Allied Chemical
社のスルホン化装置

図-8 Chemithon 社のスルホン化装置

図-9 シェルアンドチ
ューブ型構造の
スルホン化装置

れ、連続化している。とくに無水硫酸を使用する連続プロセスが急速に普及している。一般的な概況については須々木らの総説⁶⁾を参照されたい。

無水硫酸法による連続スルホン化洗剤製造装置を初めて大型化したのはイタリアの Ballestra 社の Sulfurex Process で Silvis により紹介されている⁶³⁾。

この方法は回分型の反応タンクが直列になっている。薄膜接触式のスルホン化プロセスは初め du Pont 社により考案された⁶⁴⁾が今日広く使用されているのは Allied Chemical 社⁶⁵⁾と Chemithon 社⁶⁶⁾のものであろう。これらの詳細は多くのノウハウの部分を含んでいると思われるが、Allied Chemical 社の反応器

を図-7 に Chemithon 社のものを図-8 に示した。いずれも円筒の内面で薄膜流となり希釈された無水硫酸ガスと接触しスルホン化する。図-7 で A はその全体を示し B はその切断面で内外部より冷却するようになっており C はその頂部の構造を示す。

図-8の Chemithon 社の装置は頂部に回転部分があって内外の二重円筒に薄膜流を形成させる点に特長があり器内はいくらか加圧されている。

これらの装置で問題になるのは反応熱の除去方法で、Proctor & Gamble 社の特許⁵⁷⁾ではシェルアンドチューブ型にして熱交換を改善しているが実装置として実存するかは明らかでない(図-9)。

以上最近とくに注目されている無水硫酸法による装置について述べたが、この反応は非常に速い。発熱量の大きい、適温範囲が小さいかつ滞留時間の制御に厳密を要する反応であるので接触効果のよい機構が要求される。

また被スルホン化物の物性により条件が異なるがこれらについては多くのノウハウの部分を含んでいるのでここでは詳細述べられない。

無水硫酸以外を使用するスルホン化装置については最近とくに新しい進歩は見当たらない。

9 結 言

以上述べてきたスルホン化反応は古くから実用化されながら、なおその激しい反応のため多くの基礎的な解明が必要とされているほか、界面活性剤の親油基源が合成化学とくに石油化学の進展とともに新しい材料が提供されており、それに適合する試薬、反応方式がつつぎと改善されてきている。

しかもコルベン・ワークで見いだされた反応とその生成物が反応カンによって容易にスケールアップしえた時代は過ぎ去り、原料に適した反応方式を実験の段階から充分考慮して研究を進めなければ誤った判断を下すことにならう。著者らはオレフィンスルホン酸塩の開発に当たって、その当初から化学や化学工学や装置の専門家をもってプロジェクトチームを組むことにより成功しえた経験はこの点を如実に示していると考えらる。

今後のこの分野での開発は原料合成の研究者、界面活性剤研究者、さらには物理化学、化学工学、電気、機械の多くの分野の専門家が研究の当初から密接に協力していくことが新たな進歩発展を可能にする道であると考えらる。

(昭和45年7月3月受理)

文 献

- 富山, 油化学, **17**, 642 (1968)
- 田尻, 日化協日報, 312 (1970)
- E.E. Gilbert "Sulfonation and Related Reactions" (1965) Interscience Publishers
- H. Cerfontain "Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation" (1968) Interscience Publishers
- 赤林, 石油誌, **9**, 145 (1966)
- 須々木, 阿部, 大越, 油化学, **16**, 311 (1967)
- F.J. Kremers, A. Shultz, CSMA Meeting, Dec., (1969)
- C.W.F. Kort, H. Cerfontain, *Rec. Trav. Chim.*, **87**, 24 (1968); **86**, 865 (1967)
- J.K. Bosscher, H. Cerfontain, *Rec. Trav. Chim.*, **87**, 873 (1968)
- H. Shoji, K. Majima, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 179 (1963)
- E.E. Gilbert, B. Veldhuis, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2300 (1955)
- F.W. Gray, J. Krems, *J. Org. Chem.*, **26**, 209 (1961)
- A.C.M. Wanders, H. Cerfontain, *Rec. Chem., Pays-Bas*, **86**, 1199 (1967)
- 木村, 谷森, 下, 油化学, **15**, 264 (1966)
- 木村, 谷森, 下, 油化学, **14**, 63 (1965)
- 木村, 谷森, 下, 油化学, **15**, 315 (1966)
- R. Brooks, B. Brooks, *U.S.* 3,069,243 (1962)
- R.R. Warren, Am. Oil Chemists Soc., 56th Meeting April 25~28 (1965)
- W.K. Seifert, *Tenside*, **2**, 150, 182, 216 (1965)
- 富山, 油化学, **19**, 359 (1970)
- J.R. Livingston, Jr., R. Drogin, R.J. Kelly, *Ind. Eng. Chem. (Products & Research Development)*, **4**, 28 (1965)
- W.E. Truce, D.N. Bundge, R.J. Steltenkamp, *J. Org. Chem.*, **27**, 3913 (1962)
- O. Lasarenko, *Ber.*, **7**, 125 (1874)
- F.B. Downing, C. Point, R.G. Clarkson, *U.S.* 2,061,617~, 620 (1936); 特許権者 E.I. du Pont de Nemours & Co.
- F. Püschel, *Tenside*, **4**, 320 (1967)
- F.G. Bodwell, M.L. Peterson, C.F. Rondestvedt, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3945 (1954)
- D.M. Marquis, S.H. Sherman, R. House, W.A. Sweeney, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 607 (1966)
- M. Nagayama, H. Okada, *Belg.*, 731,492 (1969) 特許権者 Lion Fat & Oil Co.
- 永山, 岡田, 森, 富山, 工化, **72**, 2248 (1969)
- 森, 永山, 谷口, 青木, 未発表
- D.M. Marquis, *Hydrocarbon Processing*, **47**, 109 (1968)
- 宮内, 須々木, 化学工学協会第3回秋季大会 (1969)
- 永山, 岡田, 万代, 青木, 日本化学会第22年会 (1969)
- 永山, 万代, 阪谷, 森, 日本化学会第23年会 (1970)
- 森, 永山, 万代, 未発表
- D.N. DeMott, *U.S.* 3,471,535 特許権者 Procter & Gamble Co.
- G.F. Kite, *U.S.* 3,502,716 (1970) 特許権者 Gulf Research & Development Co.,
- ハロルド・ロイド・ジモンズ, 特許出願公告 昭-45-16932, 出願人 ガルフ・リサーチ・エンド・デベロップメント・コンパニー
- W. Stein, E. Unterbach, H. Baumann, M. Voss, *U.S.* 3,424,693; *U.S.* 3,424,694 (1964)
- Unilever N.V., *Belg.*, 737, 560 (1970)
- トビックス, 化学工業, **21**, 431 (1970)
- C.Q. Sheely, Jr., R.G. Rose, *Ind. Eng. Chem. (Products & Research Development)*, **4**, 24 (1965)
- R.C. Myerly, Sulfation of Tergitol Nonionic 15-S-3 (U.C.C. 社資料)
- A.J. Stirton et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 13 (1954); **32**, 370 (1955); **33**, 44 (1956); **34**, 100 (1957); **37**, 295, 674 (1960); **38**, 493 (1961); **39**, 55, 128, 168 (1962); **42**, 233 (1965)
- 浅原ら, 油化学, **9**, 468 (1960); **14**, 237, 500 (1965)

- 46) E.A. Jeffery, D.P.N. Satchell, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1913
- 47) T.W. Sauls, W.H.C. Ruggeberg, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 383 (1956)
- 48) C.F. Reed, *U.S.* 2,046,090 (1936)
- 49) D.O. Hummel, W. Mentzel, C. Schneider, *Ann.*, **639**, 13 (1964)
- 50) F. Asinger, Paraffins Chemistry and Technology" (1967) Pergamon Press
- 51) 波多野, 日化協月報, 306 (1970)
- 52) C. Beermann, *European Chemical News*, Dec., 2, 39 (1966)
- 53) S. Rösinger, Symposium on the utilization of large radiation source & accelerators in industrial processing Munich 18-22 August (1969)
- 54) Farbwerke Hoechst A.G., Neth. Patent Application 65-14137 (1965)
- 55) 雨宮 "放射線化学入門" (昭和 37 年発行) 丸善
- 56) F. Asinger, Symposium on the utilization of large radiation source & accelerators in industrial processing Munich 18-22 August (1969)
- 57) V.B. Osipov, Presentation at the 8th conference on radioisotopes, Japan, Nov. 13-16 (1967)
- 58) F.R. Mayo, C. Walling, *Chem. Rev.*, **27**, 394 (1940)
- 59) C.L. Furrow, C.E. Stoops, *Ind. Eng. Chem. (Products Research & Development)*, **7**, 26 (1968)
- 60) C.J. Norton, F.L. Dormish, M.J. Reuter, N.F. Seppi, P.M. Beazley, American Chemical Society, Houston Meeting, Feb. 22-27 (1970) 特許出願公告 昭 43-11207 出願人 マラソン・オイル・カンパニー
- 61) C.J. Norton, D.E. Drayer, *Hydrocarbon Processing*, **49**, 140 (1970)
- 62) C.J. Norton, N.F. Seppi, M.J. Reuter, *J. Org. Chem.*, **33**, 4158 (1968)
- 63) S.J. Silvis, M. Ballestra, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 618 (1963)
- 64) K. Talk, W.R. Taplin, *U.S.* 2,923,728 (1960) 特許権者 E.I. du Pont de Nemours & Co.
- 65) ジョン・エドウィン・ヴァンダー・メイ, 特許出願公告 昭 43-18885 出願人 アライド・ケミカル・コーポレーション
- 66) リチャード・ジエイ・ブルックス, パートン・ブルックス, 特許出願公告 昭 42-252
- 67) Procter & Gamble Co., *Canada* 80,012 (1968)
-