総 説

石 油 化 学 誘 導 体 洗剤原料の市場及び製造技術の動向

岡 部 良 雄

三菱油化株式会社 四日市総合研究所 化学品研究所
(〒510 三重県四日市市東邦町1番地)

Market Situation and Recent Advances in Manufacturing Processes for Detergent Intermediates derived from Petrochemicals

Yoshio OKABE

Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd., Yokkaichi Research Center
(1 Toho-cho, Yokkaichi-shi, Mie-ken, 〒510)

1 はじめに

昨今、日本市場における界面活性剤分野、とりわけ洗剤原料分野においては、脂肪酸またはそのメチルエステル誘導体をベースとしたいわゆるオレオケミカル製品がシェアを拡大してきている。

しかしながら、1960年代以降、洗剤の主要な、そして重要な原料としては、優れた性能、品質、コスト、そして安定供給性という観点から、石油または石油化学誘導体が多く用いられてきている。

本稿では、代表的な界面活性剤原料であるアルキルベンゼン及び合成高級アルコールの市場動向について概説した後、それらの製造技術の主としてここ10年間の発展について述べてみたい。

2 アルキルベンゼンの市場動向

現在、アルキルベンゼンのうち国内市場において洗剤原料として用いられているのは、主にソフト型アルキルベンゼンであるが、衣料用洗剤の主要界面活性剤として安定した市場を確保している。

1987年春から生産が開始されたコンパクト型洗剤は、今日では粉末洗剤市場分野において、ほぼ90%を占めるまでに急成長してきており、従来型粉末洗剤の場合と同様に、その主剤であるソフトアルキルベンゼンは、これまでのところ確実な需要の伸びに支えられてきている。

図-1に示されるアルキルベンゼンの生産量は、ハード型アルキルベンゼンも含まれているが、ソフトアルキルベンゼンは1990年には約15万tが生産されたと推定される。

一方、昨年春からは消費者の天然指向と相まって、オレオ型、非イオン型など新しいタイプの原料を主剤としたコンパクト洗剤が上市されたことは、重質洗剤市場の今後に大きなインパクトを与えるものとなった。

そして、これらの市場動向は、欧米をはじめ東南アジアなどの海外市場においても注目を集めているが、ソフトアルキルベンゼンはその優れたコストパフォーマンスと安定した供給性から、国内外を問わず、今後共重要な洗剤原料として、一層の高品質化、コストパフォーマンスの向上が期待されている。

3 高級アルコールの市場動向

国内市場においては、消費者の多用化するニーズにこたえる商品開発、洗剤メーカーにおけるアルコール利用技術の急速な発展、海外市場においては東南アジアを中心に生活レベルの向上などの背景の中で、東南アジアにおける天然アルコールプラントの設備新增設に伴う供給

(通産省、化学工業統計年報より)

図-1 アルキルベンゼン、粉末洗剤生産量推移

図-2 高級アルコール生産量推移

力の増大等により、高級アルコールの需要は急速に増加する状況にある(図-2)。

このような消費者の天然指向及び上記設備新増設から天然品が多く取り入れられる市場環境において、合成高級アルコールは安定した品質、性能、コストと共に、とりわけ卓越した供給安定性の点で十分に評価されており、今後、従来実績をベースに洗剤分野はもちろん、工業用分野においても各種性能と経済性を同時に満足させる主要界面活性剤原料として着実に活用されるものと思われる。

4 アルキルベンゼンの製造技術

分枝アルキル型のアルキルベンゼン(いわゆるハード型)の製造技術については、1962年の生産開始以降、ハード型→ソフト型(直鎖アルキルベンゼン)の転換もあって、大きな技術改良は見られない。

直鎖アルキル型のアルキルベンゼン(ソフト)の製造技術については、表-1に示すように、原料種、触媒種の違いによって大きく4つのプロセスに分類できる。

シェル社のイギリスとフランスの両プラントでは、かつてはワックス分解による α -オレフィンを原料に用いていたが、1977年のShell Higher Olefin Process, いわゆるSHOPの工業化以来、SHOPの α -オレフィンに原料を転換した。

この表の中で注目すべきものとしては、触媒が従来の均一系のフッ化水素(HF)、塩化アルミ(AlCl_3)ではなく、不均一系の固体触媒であるゼオライト触媒を用いた固定床のアルキル化プロセスの出現である。このプロセスは、CEPSA(スペイン)とUOP(米)が共同で開発したプロセスで“Detal Process”と名付けられているが、CEPSAの子会社のPetresaがカナダとの合弁で工業化を計画中である^{1)~4)}。

このプロセスの特徴は、収率はやや低いものの、取り扱いが難しくかつ腐食や廃棄物処理に細心の注意を要す

表-1 直鎖アルキルベンゼンのプロセス別主要メーカー

アルキル化剤	触媒	主 要 メ ー カ ー		
		日 本	米 国	他
SHOP α -O ^{*1}	HF			Shell (英、仏)
n -P 脱水素 n -O ^{*2}	HF	日石洗剤 三菱油化	Monsanto Vista	Eni Chem (伊) Petresa (スペイン)
	ゼオラ イト			Petresa-加 計画中
塩素化 n -P ^{*3}	AlCl_3	日本アル キレート 協和発酵	Monsanto Vista	Eni Chem (伊)

注 *1 α -O: n - α -オレフィン

*2 n -O: n -オレフィン

*3 n -P: n -パラフィン

るHFや AlCl_3 を用いない点、及びプロセスがシンプルで建設費がHF法より10%程度低減できる点であるとされている。

また、このDetal Processには同じくUOPが開発したDe Fine Processも組み入れられているが、このDe Fine Processは n -パラフィンの脱水素反応を行うパコルユニットにおいて一部副生するジエンをニッケル触媒等を用いて選択的にモノオレフィンに水添するものであり、副生物(特に重質物)の減少により原料原単位が大幅に向上すると言われている^{5)~6)}。このDe Fine Processはすでに数社で実際にプラントに織り込まれている。

このDetal Processに見られるような固体酸触媒によるアルキル化については、特に最近になって多数の特許が出願されているが^{7)~10)}、さらに改良された触媒の出現が期待される。

5 高級アルコールの製造技術

洗剤用の高級アルコールとしては、炭素数が10から18の範囲で完全直鎖型もしくは2-アルキル異性体との混合物から成る第一級アルコール、及び同じ炭素数の範囲で直鎖型の第二級アルコールが使用されている。

表-2に洗剤用合成高級アルコールの各製造プロセス及び日米の主要メーカーを示した。

第一級高級アルコールの製造プロセスとしては、

- (1) エチレンをトリアルキルアルミニウムによりオリゴメリゼーションさせ、次いで空気酸化により長鎖のアルミニウムアルコキシドとし、さらに加水分解により長鎖の第一級アルコールを得るチーグラウ法

表-2 合成法高級アルコールの各製造プロセスと日米主要メーカー

プロセス		原料	製品	直鎖率	日 本	米 国
Ziegler		エチレン	第一級	95~99 %		Ethyl Corp. Vista
オキソ	2 段階 法	α -O	第一級	60 %	三菱化成 協和発酵	
	1 段階 法 (改良オキソ)	n -O α -O	第一級	75 %	三菱油化	Shell
空 気 酸 化		n -P	第二級	100 %	日本触媒	UCC

- (2) n -オレフィンと一酸化炭素及び水素（いわゆるオキソガス）を高圧下にコバルトカルボニル触媒、あるいはロジウムカルボニル触媒を用いてヒドロホルミル化しアルデヒドを得、次いで水素化してアルコールとする通常のオキソ法
- (3) (2)のオキソ法で、トリアルキルホスフィンに配位させたいわゆる修飾コバルトカルボニル触媒を用いることにより、 n -オレフィン（ α -オレフィンでなくても良い）を原料にしてアルコールまで一段階で進める改良オキソ法の3法に大別することができる。

第二級高級アルコールは、我が国では日本触媒のみが1970年に n -パラフィン原料とし、ホウ酸を触媒に用いる液相酸化法により工業化している。

Ziegler法は、米国のEthyl Corp., VistaとドイツのCondeaの3社で企業化されているが、製造されるアルコールの炭素数の分布が広く、広範囲にわたるアルコールの同時消化の可否が経済性を大きく左右するという制約がある。

オキソ法の場合、採用する触媒系により副生する2-アルキルアルコールの割合、換言すれば直鎖率が異なる。直鎖率の高い改良オキソ法の製品は天然アルコールに匹敵する性能を示している¹¹⁾。一方、直鎖率の低い方がエトキシレートやサルフェートとした時に水溶性が高い長所もあり、それぞれの特徴を生かして需要は伸びている^{12), 13)}。

特許から見たオキソプロセスの改良の方向としては、Shellの改良オキソ法に対抗するため、高価なロジウム触媒にかかわる改良が大半であり、

- (1) ロジウム触媒のリサイクル、回収方法に関するもの
- (2) 配位子を改良し触媒の活性を高め、ロジウムの使用量の低下を目指すもの
- (3) ロジウム、コバルトに代わる新しい触媒を追求するもの
- (4) ロジウムを固体キャリアーに担持、または結合させロジウムの固定化をねらうもの

の4種に分類することができる。

(1)については、従来は反応液から一部ブリードされる触媒含有液からロジウムやホスフィン回収する方法がほとんどであったが、最近では錯体を安定化させてから蒸留分離する方法や、触媒を再賦活する方法等が三菱化成¹⁴⁾、UCC¹⁵⁾等から多く特許出願されている。

(2)のロジウム系での配位子に関する改良特許^{16)~18)}もいくつかあるが、コバルト系での配位子の改良特許にも注目すべきもの¹⁹⁾がある。

(3)の新しい触媒に関しては、Pt-Sn²⁰⁾、PdまたはPd-Pt系²¹⁾などが見られる。

(4)に関しては、固体キャリアーとしてポリスチレン^{22), 23)}、イオン交換樹脂²⁴⁾などがあるが、活性、選択率、触媒のブリードアウトなどに問題があり、現状ではまだ実用レベルに到達していないものと推定される。

もう一つの技術の流れとしては、配位子として水溶性のホスフィンを使用するものがあるが、そのねらいは

- (1) 炭素数のより大きいアルコールの製造
- (2) 触媒ロスの削減
- (3) 選択率の向上

にある。ローヌ・プーランと共同でこの水溶性ホスフィン-ロジウム錯体触媒を開発し、10万t/年の n -ブチルアルデヒドの製造プラントを工業化したRuhr Chemieからの特許出願²⁵⁾が多く、他にUCC²⁶⁾、ヘキスト²⁷⁾からの出願も見られる。

6 n -パラフィン及び α -オレフィンの製造技術

洗剤原料のアルキルベンゼン、高級アルコールの川上側に位置する高級オレフィン、洗剤原料にとって経済性及び製品の性能を左右する重要な原料である。さらに高級オレフィンの原料までさかのぼると、 n -オレフィンの原料はエチレン及び n -パラフィンということになる。(iso-オレフィンの原料はプロピレン、ブテン類である)

本稿では、これら n -パラフィンや高級オレフィンの製造技術の中から、2つの新しい製造プロセスを選び簡単に紹介したい。

(1) Shell Middle Distillate Synthesis Process (SMDS)

Shell グループの開発した技術であり、天然ガスを原料とし、部分酸化により合成ガスとし、次いでまず1段目で Fisher Tropsh 反応によって重質パラフィンを製造し、2段目で水素化/異性化/分解を行い、middle distillate を得るものである²⁸⁾。このプロセスでは上記の2段の各々に用いられる触媒に特徴があり、反応条件の変更によって各製品留分(LPG/ナフサ/灯油/軽油)の調節が可能で、灯油留分の収率は25~50%の範囲で製造が可能という。また直鎖率の高いパラフィンが得られることも特徴としている。

Shell は、この SMDS プロセスを用いた商業プラントを、マレーシアで1992年末に完成の予定とのことであり、天然ガスを運搬可能な燃料、化学品に変換できる点、及び *n*-パラフィンの新たなソース、換言すれば洗剤原料の *n*-パラフィンの原料ソースの拡大という点で注目される。

(2) 出光 α -オレフィンプロセス

α -オレフィンの製造プロセスはいずれもエチレンのオリゴメリゼーションがその基本であり、

シェブロン の 1 段プロセス

エチル の 2 段プロセス

シェルの Higher Olefin Process (SHOP)

の3法が良く知られており、またこの3社で世界の α -オレフィンの90%を生産している。

日本においては三菱化成が、約5万t/年能力の α -オレフィンプラントを稼働しているが、最近、出光石化が独自のプロセスを開発し、1989年に5万t/年の能力の新プラントを稼働させた。

このプロセスは、エチレンのオリゴメリゼーションにハロゲン化ジルコニウム及びハロゲン化アルミニウム、さらに窒素、硫黄、リン等の化合物を添加した系からなる触媒を用いるのが特徴であり、活性が高く、副生ワックスの生成が少なく炭素数分布も狭いとしている²⁹⁾。

7 おわりに

以上、石油化学誘導体の中でも洗剤に用いられる原料に限定して、市場及び製造技術のここ10年間の動向を述べた。これらの石油化学製品は製造技術的にはほぼ成熟し、発展は少ないと見られがちであるが、以上述べたようにまだまだ着実に技術の改良、経済性の改善がなされて発展している。

エコロジーブームに対応した天然品指向が多分に強まっている傾向にあるが、安定した品質/性能/供給能力/価格という特徴を持った洗剤用石化原料の更なる発展のために、今後共市場の高度化、多様化に対応する技術開発が、引き続き積極的に実施されることを期待する。

[平成4年(1992年)3月31日受理]

文 献

- 1) *Hydrocarbon Processing*, 1991, Oct.
- 2) *Hydrocarbon Processing*, 1991, March
- 3) *European Chemical News*, 1991, 1, Apr.
- 4) Petresa, 公開特許, 平2-96,539
- 5) UOP, *US, Pat.*, 4,520,214 (1985)
- 6) UOP, *US, Pat.*, 4,523,048 (1985)
- 7) ライオン, 公開特許, 昭62-138,440; 公開特許, 昭63-150,231
- 8) Shell, 特許公告, 平2-45,608
- 9) Mobil, 公開特許, 平3-34,939; *US, Pat.*, 4,962,256 (1990)
- 10) UOP, *US, Pat.*, 4,727,209(1988); 4,774,377(1988); *US, Pat.*, 4,861,975(1989)
- 11) B. M. Finger *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 525 (1967)
- 12) 山内健男, 油化学, **20**, 65 (1971)
- 13) 岩田弘高, 油脂産業年鑑, 1991 (8), 200 (油脂, 増刊)
- 14) 三菱化成, 公開特許, 昭59-76,034; 公開特許, 昭59-95,235; 公開特許, 昭和63-208,540; 公開特許, 昭63-222,139
- 15) UCC, 公開特許, 昭63-190,844; 公開特許, 平2-139,043
- 16) 三菱化成, 特許公告, 平3-72,048
- 17) 三菱化成, 公開特許, 昭59-76,034
- 18) Shell, 公開特許, 平1-113,332
- 19) 三菱油化, 公開特許, 平2-279,642; 公開特許, 平3-141,234
- 20) 三菱化成, 公開特許, 昭58-185,534; 公開特許, 昭59-128,346
- 21) Shell, 公開特許, 昭59-82,336; 公開特許, 昭62-106,038
- 22) 三菱化成, 公開特許, 昭58-24,532
- 23) Stamicarbon, *US, Pat.*, 4,434,302 (1984)
- 24) Shell Oil, *US, Pat.*, 4,317,936 (1982)
- 25) Ruhr Chemie, 公開特許, 昭61-1,633; 公開特許, 昭62-89,639 他多数
- 26) UCC, 公開特許, 平2-104,538
- 27) Hoechst, 公開特許, 昭64-50,837
- 28) Shell 社公表資料, 1989年11月
- 29) 出光石化, 公開特許, 昭62-59,225; 公開特許, 平3-259,902; 特許公告, 平3-33,133