界面活性剤は概して強力な殺菌力を有するので、その工場廃水が酸化バクテリアの繁殖を阻害するようであれば、新しい污水問題を提起することを一考すべきであることを付言する。(昭和 32 年 8 月 31 日受理)

文 献

- 1) Schwartz, Perry, "Surface Active Agents", 126 (1949)
- 2) Griess, *Fette Seifen Anstrichmittel*, **57**, 24, 168, 236 (1955)
- 3) 佐々木, 本誌, **6**, 67 (1957)
- 4) *Ind. Eng. Chem., Symposium on Fluorine Chemistry*, **39**, 235~437 (1947); Klevens, Raison, *World Congress on Surface Active Agents*, Paris (1955); Davies, *ibid.*
- 5) *Chem. Eng. News*, **34**, 4880 (1956)
- 6) Alexander, Tomlinson, "Surface Chemistry", 317 Paris (1949); Flett, *Dyestuffs*, **46**, 23 (1945)
- 7) Vaughn, Suter, Kramer, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1936 (1954)
- 8) White, *Hexagon Digest (ICI)*, No. 7, 13 (1949)
- 9) McBain, Hutchinson, "Solubilization", 216 (1955)
- 10) McBain, Hutchinson, "Solubilization", (1955); Klevens, *Chem. Reviews*, **47**, No. 9, 1 (1950)
- 11) Palit, McBain, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 741 (1946)
- 12) Lambert, *World Congress on Surface Active Agents* Paris (1955); Raphael, *ibid.*; Braude, *et al.*, *Soap*, **32**, No. 8, 45 (1956)
- 13) Stevens, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 182 (1957)
- 14) Trowbridge, Falk, Krems, *J. Org. Chem.*, **20**, 990 (1955); Sanders, Libman, Kardish, *Soap & Chem. Specialties*, **32**, 33 (1956)
- 15) Kritchevsky, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 179 (1957)
- 16) Snell *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1459, 1462 (1956); *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 185 (1957)
- 17) Fr. 780,144
- 18) U.S. 2,163,807
- 19) Vaughn *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 294 (1951); **29**, 240 (1952)
- 20) Stanton, *Soap & Chem. Specialties*, **33**, 47 (Jun. 1957); U.S. 2,674,619; 2,677,700
- 21) Stevens, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 184 (1957)
- 22) Straus *et al.*, *J. Polymer Sci.*, **6**, 649 (1951); **7**, 473 (1951); **9**, 295 (1952); *J. Phys. Chem.*, **57**, 352 (1953); *J. Colloid Sci.*, **9**, 149 (1954)
- 23) Andersen, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 188 (1957)
- 24) *Chem. Eng. News*, **34**, 2249 (1956)
- 25) Bakes, *Soap & Chem. Specialties*, **26**, No. 6, 46 (1948)
- 26) Snell, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 38 A (1956)
- 27) Pacifico, Ionescu, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 206 (1957)
- 28) Hatcher, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 177 (1957)
- 29) Harris, *Detergency Evaluation and Testing* 165 (1954); 佐々木, 本誌, **6**, 76 (1957)
- 30) Michaelis, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 297 (1956)
- 31) Schwartz, Perry, "Surface Active Agents" 489~94 (1949); 岡本, 大蔵, 北浜, 工化, **57**, 24 (1954); 篠原, 工化, **58**, 907 (1955)
- 32) Ross, *Chem. Ind.*, **64**, 757 (1949); Gunderson, Denmau, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1363; Jacoby, Bischmann, *ibid.*, 1360 (1948); Agre, Dinga, Pflaum, *J. Org. Chem.*, **20**, 695 (1955); Mane-gold, "Schaum" Heidelberg, (1953); Bikeman, "Foams" New York, (1953)
- 33) 三雲, 田中, 草野, 学振 120 委昭 29 年報; 三雲, 寺尾, 草野, 日化講演 (1956)
- 34) *Chem. Eng. News*, **34**, 3109 (1956)
- 35) 江口, 電気製鋼, **26**, 5 号, 1 (1955); Metaux, *Corrosion Industries*, **31**, 483 (1956)
- 36) 刈米, 化学の領域, **10**, 8 号, 45 (1956)
- 37) McBain, Hutchinson, "Solubilization", 218~20 (1955)
- 38) 小田, 寺村, 界面活性剤の合成とその応用 (1957)
- 39) Spangler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 191 (1957); Harris, *ibid.*, 200

洗浄剤原料として見た Fischer-Tropsch 法製品

功 刀 泰 碩*

Taiseiki KUNUGI

戦後の Fischer-Tropsch 法は装置の面でも製品の面でも著しい進歩を遂げつつある。その一次主製品たるオレフィンはある低温合成法ではほとんど完全な直鎖状をなし、しかも二重結合はほとんど連鎖の末端に位置する、いわゆる α -オレフィンであり、さらに注目にするのは製品の炭素数分布のコントロールが可能となつて従前に比し比較的狭い炭素数範囲の製品が製造できるようになつたので、脂肪族化合物の資源問題に関心を持つ者にとっては見過し得ない重要な工業に発展する可能性がある。そこで筆者は、いわゆる "あぶらや" の立場から装置面よりもむしろ脂肪族製品に重点をおいて Fischer 法を見直すことにした。同法の工学的面に関心を持たれる方々にも多少とも参考となれば幸である。

1. 戦後における進歩の方向

戦後 Ruhrchemie 社は Lurgi 社と提携して面目を全く一新した合成法に達した。ここには Ruhrchemie-

表-1 新旧 Fischer 法の比較

	旧 法	新 法
触 媒	コバルト	鉄
圧 力	1~10 atm	25~30 atm
合成ガス 1,000 m ³ /hr に対する設備の所要鋼材	65 t	9.5 t
合成ガス 1,000 m ³ に対する炉内冷却面積	3,000 m ²	235 m ²
触媒 1 m ³ 当りの生成油の収量	200 kg/day	1,400 kg/day
合成炉当り一次製品生産量	2 t/day	50 t/day

* 東京大学工学部応用化学科(東京都文京区本富士町)

Lurgi 法を中心として発展の方向を述べることにする。これは鉄触媒を用いる固定触媒層中圧合成法で、終戦前の初期の Fischer-Tropsch 法に比し装置面につきのよう大きな差異が見られる。

すなわち鉄触媒を用いる中圧合成法は設備に要する鋼材において約 1/7 という大幅の減少を見たばかりでなく、触媒 1 m³ 当りの油の収量において 7 倍、1 合成炉当りの生産量において実に 25 倍という大差を示すに至った。この方法はフランス、Courières Kuhlmann 社においても試験研究が行われ、のちに南アフリカのオレンヂ自由州 Sasol 社で工業化され、燃料の製造を行っている。

さて戦後の進歩は既述のように一次製品の組成をも相当程度コントロールできるようになった。沈殿法による鉄触媒で行われた実施例を表-2 に示す。主製品としてそれぞれガソリン、潤滑油、ワックス、高級アルコールなどを製造することができる¹⁾。

表-2 主要製品例

成分	主製品	アルコール (低級および高級)	ワックス	自動車用潤滑油	モーターガソリン及び航空ガソリン	モーターガソリン
アルコール		81.7	47.0	6.0	—	—
ワックス		—	41.0	20.1	12.1	—
自動車潤滑油		12.0	9.0	36.8	12.2	—
ディーゼル油		—	—	9.4	—	—
航空ガソリン		—	—	—	26.4	—
モーターガソリン		6.3	—	9.7	49.3	100
液化ガス		—	—	18.0	—	—

このように製品に選択性を与えるようになったことは特にわれわれに興味を感じさせる。Fischer 法で燃料油を作ることがほとんど経済的に無意味となつた今日においては、アルコール、オレフィン、ワックスなどの合成化学原料を石油化学工業と競争しない範囲と方法において選択的に製造する技術を確認しない限り、普通の環境にあつては Fischer 法の生きる道はなさそうに思われるのである。

2. 高級アルコール合成、特に

Oil Slurry 法について

I.G. の Leuna 工場における Synol 法は原料ガスの流速を速くすることにより反応をアルコールの段階で中絶する方法で、アルコール生成量を一次製品の 70% まで上昇させることができるばかりでなく、生成アルコールの 90% までが直鎖第一アルコールであることに興味を感じるが、アルコールの炭素数分布はきわめて広くて、C₁~C₃₀ に及び、製品に選択性がないので経済的にはあまり見込みがないようである。

この固定床触媒法に対し、その後流動触媒法が發展した。液相流動触媒法によるアルコール合成はアメリカでは主として Bureau of Mines によつて研究が行われ、

Pittsburgh Coke and Chemical Co. と協同して溶剤、可塑剤および洗浄剤用の製品を製造するパイロットプラント試験が行われた²⁾。

これは触媒として窒化鉄を用い、bp 300°C 以上のディーゼル油 (Fischer 法製品) に懸濁してオイルスラリーとし、合成ガスをこのなかを上昇させて反応を行う方法である。オイルスラリーは油 1 l に対し触媒 300 g の割合 (25 wt%)、反応温度 220~260°C、圧力約 20 atm、空間速度 200~500 hr⁻¹、CO : H₂ = 1 : 1、転化率は 22~71% である。

図-1 Oil Slurry 法の反応器

生成物中の含酸素化合物は反応温度が低いほど、ガスをリサイクルして高い空間速度で行うほど多い。水層に含まれるアルコールはエタノールが一番多く、プロパノールおよびメタノールがこれにつぐ。

反応器の一例を示すと図-1 のようなものであり、反応生成物の例をあげると表-3 のようになる。ただし実験条件は recycle ratio 0.5、空間速度 300 hr⁻¹、反応温度 250°C、20 atm、H₂ : CO = 1 : 1。

表-3 Oil Slurry 法

合成ガス転化率	56.3 %
転化した合成ガス m ³ 当りの収量	
C ₁ +C ₂ 炭化水素	45.1 g
C ₃ 以上の炭化水素	64.5 "
水	35.2 "
水層の含酸素化合物	31.3 "
油層の "	26.7 "

C₃ 以上の炭化水素および含酸素化合物の和に対する含酸素化合物の割合は 49.0%, C₃ および C₄ 炭化水素の約 70% はオレフィンであるが、油状物には一般にオレフィンが少なく、60~70% が含酸素化合物であり、そのうち約 80% がアルコールであるといわれる。全アルコールの分布を示すと 図-2 のようになる。

図-2 Oil Slurry 法のアルコール分布

これを見ると C₃ 以下の溶剤用アルコールが大半を占め(約 69%), 可塑剤用アルコール(C₆~C₁₀)は約 25%, 洗剤用アルコール(C₁₁以上)は 6% 程度となる。このように生成アルコールが著しく軽質部に偏していることは石油化学製品と真正面から競争することになり、はなはだしく不利である。Fischer 法で直接アルコール合成を行うにはできる限り洗剤用アルコールの生成割合を多くするような工夫をすることが必要であろう。

3. 高級オレフィン合成

Ruhrchemie のオキシル (Oxyl) 法は直鎖高級オレフィンの合成法としてよく知られている。オキシル法の育ての親である O. Rölen は「分離の困難なアルコールの混合物を直接に製造するよりも分離の容易なオレフィン類をまず製造し、必要な分離を行つたのちにオキシ法でアルコールに変える方が有利である」と述べているが、界面活性剤の原料としてもオレフィンの合成を第一目標とする方が便利なが多いように思われる。

オキシル-オキシ結合法によるアルコールの分布状態

図-3 Oxyl-Oxo 法のアルコール分布

は図-3 のようであり³⁾, Oil Slurry 法ほど軽質部は多くないが、洗剤用アルコールもあまり多くない。本節では液相流動法と気相流動法について紹介したい。

(a) W. Michael 法

Wilhelm Michael⁴⁾ は、はじめ I.G. の Ludwigshafen で固定鉄触媒層により燃料油の合成を企て側鎖の多い低沸点炭化水素を得ることに成功した。反応温度は比較的高く (320~330°C), 原料ガスの CO : H₂ = 4 : 5, 空間速度 250~300 hr⁻¹, 圧力 20 atm で、つぎのような生成物を得た。

表-4 Michael の固定床法

C ₁ +C ₂ 炭化水素	26 wt%
C ₃ "	10 "
C ₄ "	8 "
ベンジン (C ₅ ~200°C)	39 "
中油 (200~325°C)	11 "
325°C 以上	1 "
水溶性アルコール	5 "

この表で見ると C₁ および C₂ 炭化水素が非常に多く、surface active range の中油留分は少ないので、われわれの当面の問題に対してはあまり興味がないが、その後 Michael は高級アルコール、アルデヒド、脂肪酸などの原料となる直鎖高級オレフィン (中油留分相当) の合成を目的として液相流動触媒法を發展させた。

図-4 Michael の液相流動法の反応器

このような目的のためには、一酸化炭素に富む原料ガスを用いて、もつと低温で反応を行う必要がある。しかし低温では反応器の能力が非常に低下してくるので、Michael は高活性の微粒子の触媒を用い、これを油のなかに懸濁し、反応器の下部に多孔板を置き、

原料ガスを細ホウ (泡) として油中を浮上させる方法を採用したのである。この反応器は前述の Oil Slurry 法と原理において同じであるが、Michael の方が U.S. Bureau of Mines より先に始めている。

触媒としては鉄カルボニルを燃やして作った酸化鉄粉に 1~2% のホウ酸ナトリウムまたはカリウムを加え、できるだけ低温で、非常に過剰の水素を使つて還元した

ものを用いる。粒子の大きさは約 2μ 。圧力 20 atm, 反応温度 $240\sim 250^{\circ}\text{C}$, $\text{CO}:\text{H}_2=5:4$ の条件下に行つた反応成績は表-5 のとおりであつて, メタンの生成は非常に減少し (5%以下), $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のガス固定床法の約 1/3 となつた。また中油留分が著しく増加し, 油の成分は主として直鎖状炭化水素である。

表-5 Michael の液相流動法

	生成物 百分率 (wt%)	オレフィン 含有率 (%)	酸 素 含有率 (%)
液化ガス (C_3+C_4)	10	75~80	—
ベンジン ($\text{C}_5\sim 200^{\circ}\text{C}$)	30~40	70	6~8
中 油 ($200\sim 325^{\circ}\text{C}$)	25	50~60	3~5
325°C 以上のパラフィン 水溶性アルコール (主としてエタノール)	20~30 5	— —	2~4 —

以上のうち 200°C 以上の沸点の油について 50°C ごと
の留分のオレフィンの含有量は表-6 のとおりであり,
高沸点になるほどオレフィンは少なくなる。

表-6 前表の中油留分の性状

bp ($^{\circ}\text{C}$)	オレフィン 含有率 (%)	直鎖炭化水素 含有率 (%)
200 ~ 250	70	69
250 ~ 300	56	70
300 ~ 350	44	74

この Michael 法のオレフィンの炭素分布をオキシル (Oxyl) 法と比較すると C_5 以下の溶剤アルコールにおいてオキシル法の約半分, C_{11} 以上の洗剤用アルコールで約 2 倍, また可塑剤用アルコールは同程度となり, 学術文献に公表された限りにおいては, 既述の諸法のうちで Michael 法が洗剤用アルコールまたはこれに対応するオレフィンの割合が一番多いことになる。

Oil Slurry 法によく似た方法でオレフィン合成を行うものに Rheinpreussen-Koppers 液相流動触媒法⁵⁾がある。操業条件は反応温度が平均 268°C , 圧力 12 atm, $\text{CO}:\text{H}_2=1.5:1$, 特種の鉄触媒を使う点などが Oil Slurry 法と異なっている。そして合成ガスは一回通過で 90% に達するので, ガスを循環する必要がない。また C_3 以上の炭化水素の生成量は最高 $2800\text{ kg}/(\text{day}\cdot\text{m}^3)$ (反応炉) に達し, Ruhrchemie-Lurgi 法の約 2 倍に達する。

触媒を変えるだけで生成物の組成を広い範囲にわたつて変化させることができるといわれ, C_3 以上の炭化水素の生成量平均 $170\text{ g}/(\text{m}^3)$ (合成ガス) のうちある特定の留分に着目して, これを特に多量に製造する場合の最大値はそれぞれ表-7 のようになる。この表より中油留分のオレフィンの量は全生成物の 20%程度で, Michael 法より少ない。

表-7 Rheinpreussen-Koppers 法の
各留分の最大値

	最 大 値 (g)	オレフィン 含有率の最大 値 (%)
液化ガス (C_3+C_4)	48	92
ベンジン ($\text{C}_5\sim 190^{\circ}\text{C}$)	113	95
中 油 ($190\sim 310^{\circ}\text{C}$)	45	80
硬質パラフィン (440°C 以上)	90	—

(b) Hydrocol 法

鉄触媒を用いる気相流動法で, 天然ガスを部分燃焼して得られる $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$ のガスを用いて, 主としてガソリンを生産する目的で Texas に工場が建設されたが, 設計上の不備などにより昭和 28 年に操業を停止した方法である。反応熱の除去が容易で, 合成ガスの転化率が高く (90~96%), 高い空間速度で行えるので C_3 以上の炭化水素は $1900\sim 2700\text{ kg}/(\text{day}\cdot\text{m}^3)$ (反応炉) に及ぶ。低沸点油およびガス状炭化水素の生成が容易であるが, 反応温度がやや高いので (290°C 以上) 側鎖を持つ炭化水素の割合が増している。

C_3 以上の炭化水素類の生成量は平均 $150\text{ g}/(\text{day}\cdot\text{m}^3)$ (合成ガス) であるが, その内訳を Bruner⁶⁾ の報告から計算すると表-8 のようになる。

表-8 Hydrocol 法の製品

炭素数	重量百分率 (%)	オレフィン 含有率 (%)	主成分と含有量 (%)
C_3	16.5	79.8	プロピレン 79.8
C_4	12.3	84.5	n-ブテン-1 64.3
C_5	6.5	88.5	n-ペンテン-1 67.2
C_6	9.0	85.2	n-ヘキセン-1 68.0
C_7	10.5	89.2	n-ヘプテン-1 54.7
C_8	8.7	89.8	n-オクテン-1 51.0
C_9	6.8	88.3	n-ノネン-1 53.0
$\text{C}_{10}\sim\text{C}_{17}$	16.1	85.0	
C_{18} 以上	3.6	—	
含 酸 素 化 合 物	10.0	—	

表中含酸素化合物は一応 10% とおきえて, ほかのオレフィンの割合を求めた。 C_3+C_4 28.8%, $\text{C}_5\sim\text{C}_9$ 41.5%, $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{17}$ 16.1%, C_{18} 以上 3.6% となり, 中油留分およびロウ分が著しく少ない。

C_{10} 以下の炭化水素は直鎖 α -オレフィンが 50% 以上であるが表-9 に示すような種々の物質を含むので十分な分離は相当に困難であろう。表には 1%以下のものは省略した。

4. 考 察

以上に Fischer-Tropsch 法の最近の進歩を主として製品の面から概説したが, もしわが国で本工業の企業化

表-9 Hydrocol 法 $C_4 \sim C_8$ の成分

物 質	重 量 百分率	物 質	重 量 百分率
C_4 n -ブテン-1	64.3	C_7 n -ヘブテン-1	54.7
n -ブテン-2	11.5	3-メチル- ヘキセン-1	26.6
イソブテン	8.7	メチルシクロ ヘキセン	7.9
n -ブタン	13.6	n -ヘブタン	6.6
イソブタン	1.9	3-メチル- ヘキサン	3.2
C_5 n -ペンテン-1	67.2	メチルシクロ ヘキサン	1.0
n -ペンテン-2	5.8	C_8 n -オクテン-1	51.0
3-メチル-ブテン -1	11.1	3-メチル- ヘブテン-1	33.7
2-メチル-ブテン -1	4.4	ジメチルシクロ ヘキセン	5.1
n -ペンタン	11.5	n -オクタン	5.8
C_6 n -ヘキセン-1	68.0	3-メチル- ヘブタン	3.8
2-メチル- ペンテン-1	17.2		
n -ヘキサン	8.1		
2-メチルペンタン	3.0		
シクロヘキサン	3.7		

を考えるとしたらいかなる製品を作るのが最も有利であろうか。筆者はこれに対しやはり脂肪族製品の原料を製造することがよいと思う。これをもう少しこまかく考察するとつぎのような問題がある。

(1) 現状では Michael 法または Rheinpreussen-Koppers 法などをもう少し発展した形で受け入れて、高級直鎖 α -オレフィンを合成することが望ましい。これは石油化学との競争をなるべく避けるためであり、また各オレフィンの分離を容易にするためである。石油化学で得られる高級オレフィンは非常に側鎖が多く、二重

結合は必ずしも末端にない。したがって直鎖 α -オレフィンは合成化学の原料として独自の地位を築くことができると思われるからである。

(2) 合成オレフィンを全部オキシ反応でアルコールに変える場合には、オレフィンの分離方式は C_9 または C_{10} 以上の surface active range のものは一緒のままで使い、個々の分離は企てない。それ以下の低級オレフィンは必要に応じて分離するが、可塑剤用アルコールを作るには $C_5 \sim C_9$ のオレフィンを個々に分離する必要があるまい。

(3) 生成物の各留分は市況に応じてある程度製造割合を変えなければならないであろうが、ベンジン留分 ($C_6 \sim 200^\circ C$) の割合を大幅に小さくすることはなかなかむずかしそうである。これから主として得られる可塑剤用アルコールは石油化学製品と競り合いする恐れもあるので、その直鎖性を利用して新しい用途の開拓を考える必要がある。

(4) 合成廃ガス中にはメタンおよびエタンが多いから都市ガスまたはアセチレンの製造を試みるべきであろう。(昭和 32 年 10 月 11 日受理)

文 献

- 1) Ruhrchemie-Lurgi, "Fischer-Tropsch Synthesis"
- 2) M.D. Schlesinger *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1322 (1954); **43**, 1474 (1951)
- 3) R.E. Kirk, D.F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 9, p. 716 (1952)
- 4) W. Michael, *Brennstoff-Chem.*, **37**, 171 (1956)
- 5) H. Kölbel, P. Ackermann, *Chemie-Ingenieur Technik*, **28**, 381 (1956)
- 6) F.H. Bruner, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2511 (1949)

界 面 活 性 剤 の 原 料

タンパク、セルロース、糖について

麦 島 与*

Atau MUGISHIMA

緒 言

界面活性剤の主原料としては何といつても油脂、ロウを構成する脂肪酸、脂肪アルコールが第一位であるが、合成化学の進歩に伴い石油、石炭、タンパク、セルロース、糖などが重要な原料として考えられるようになった。特にわが国においては資源として油脂、ロウはその需要に対し不足であり、将来油脂、ロウ以外の原料より

活性剤を合成することはきわめて当然であり必要なことと考えられる。本稿においてはタンパク、セルロース、糖より既に合成されている商品で興味あるものを二、三紹介し、それらの合成法と将来性について私見を述べることとする。

1. タンパクを原料とする界面活性剤

a. Lamepon (商品)

Lamepon はタンパクすなわち皮革廃品、低品位にかわあるいはコラーゲンなどをカセイソーダで加水分解

* 工学院大学 (東京都新宿区角筈 2 の 92)