

オレフィンを原料とするアルコールの合成

丸善石油KK* 林 喜世茂**

1. 緒 言

オレフィンの石油化学における位置は極めて高い。アメリカの1975年に予想される石油化学用炭化水素の消費量は年間 1922 万トンで、その内オレフィン¹⁾は 594万トン、すなわち約36%を占めると考えられている。(第1表参照)ここではオレフィンを原料とする1価アルコールについて述べることにする。

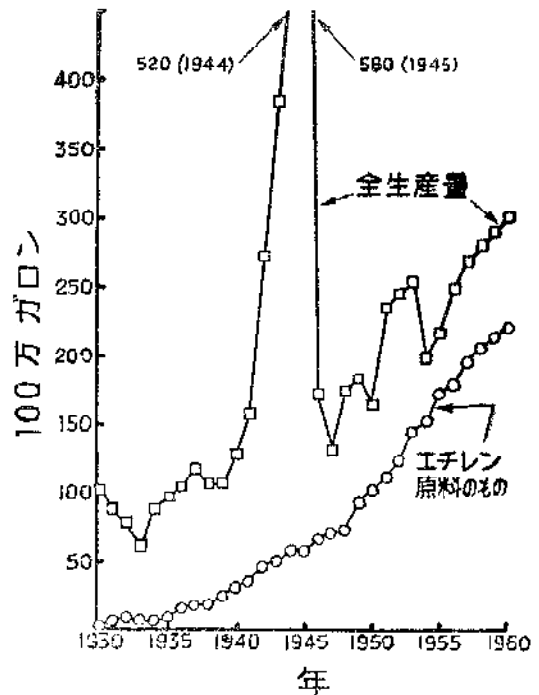
第1表 アメリカにおける石油化学用炭化水素の消費量(1957年予想)

メタン……カーボンブラック、アンモニヤ、メタノール、青酸、メチルクロライド、メチレンクロライド、四塩化炭素、その他の用途……………	635万トン
エチレン……エチルアルコール、ポリエチレン、アクリロニトリル、エチルクロライド、エチレンジクロライド、塩化ビニル、その他の用途……………	318 "
プロピレン……イソプロピルアルコール、アセトン、グリセリン、プロピレン、グリコール、プロピレンテトラマー、クメン、その他の用途……………	162 "
ブチレン……ブタジエン、第二級ブタノール、第三級ブタノールの用途……………	214 "
アセチレン……塩化ビニル、アセトアルデヒド、アクリロニトリル、酢酸、無水酢酸、その他の用途……………	177 "
ベンゼン……スチレン、石炭酸、ナイロン、アニリン、無水マレイン酸、合成洗剤、その他の用途……………	302 "
トルエン } ……爆薬、ビニルトルエン、 キシレン } ……無水フタル酸、合成繊維、 その他の用途……………	114 "
合 計	1922 "

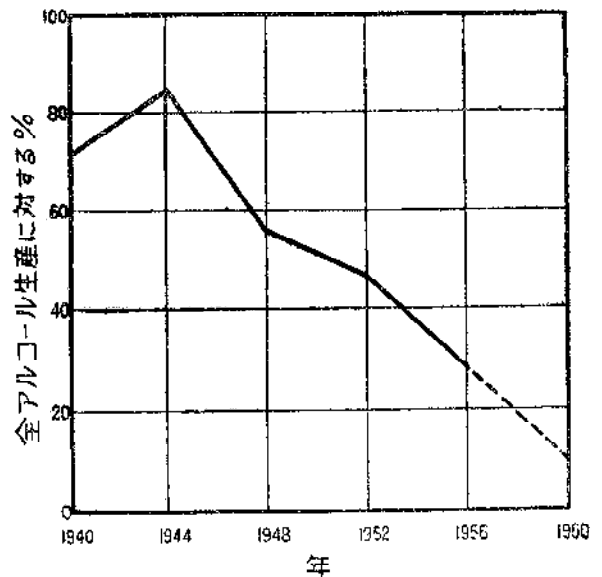
従来エチルアルコールの殆んど大部分は醱酵法によつて生産されていたが、第二次大戦をきっかけとしてエチレンから合成する方法がアメリカにおいて急速に成長してきた。(第1図参照)それとともに醱酵法は低下の一途を辿っている。(第2図参照)

* 大阪市南区長堀橋筋1

** 技術企画部長



第1図 アメリカにおけるエチルアルコール生産の推移



第2図 アメリカにおける醱酵アルコール生産の全アルコール生産に占める百分率の推移

エチレンの用途は第2表および第3表のごとく各値あ

るが、エチレンからアルコールの生産は既に1930年から開始され、エチレン中でアルコール生産に向けられるエチレンは1950年32%であつたものが漸次低下し1956年で22%、1965年には18%になるものと推定されている。ア

メリカではエチレンを原料とするエチルアルコールの最大の用途はアセトアルデヒドの生産向けで全合成アルコールの約45%を占め、次に溶剤用が25%である。

第 2 表²⁾

アメリカにおけるエチレンの用途別年間消費の推移と予想 (単位: 100万ポンド)

	Ethylene Oxide	Ethyl Alcohol	Polyethylene	Styrene	Ethyl Chloride	Other	Total
1930	14	4				3	21
1931	11	30				4	45
1932	8	33				4	45
1933	9	26				6	41
1934	31	28				6	65
1935	47	41				6	94
1936	58	73				10	141
1937	75	78				15	168
1938	102	82				19	203
1939	102	122				25	239
1940	105	142		1	18	36	302
1941	123	162		1	18	46	35
1942	160	210		3	33	55	461
1943	166	224	1	31	48	76	546
1944	182	264	3	112	69	89	719
1945	177	259	6	116	82	91	731
1946	175	295	13	130	70	97	780
1947	195	309	16	99	103	117	839
1948	309	325	19	121	96	121	991
1949	349	418	42	125	119	130	1,183
1950	433	458	55	173	148	160	1,427
1951	521	499	85	226	172	228	1,731
1952	680	554	115	224	185	235	1,993
1953	613	649	225	255	219	292	2,253
1954	646	676	320	225	236	262	2,365
1955	864	760	420	324	260	288	2,916
1956	937	793	550	352	275	300	3,207
1957	1,005	862	630	371	285	305	3,458
1958	1,065	911	695	384	295	329	3,679
1959	1,121	946	750	403	302	342	3,864
1960	1,176	977	800	416	309	360	4,038

第 3 表³⁾

アメリカにおけるエチレンの用途別消費百分率の推移

DERIVATIVE	1950	1954	1955	1956	1960	1961	1965
Ethylene oxide	30%	25%	30%	28%	27%	26%	26%
Ethyl alcohol	32	30	26	22	19	19	18
Polyethylene	4	10	14	17	25	26	25
Haloethylenes	b	17d	e	17	15	12h	14
Ethylbenzene (Styrene)	12	11	11	11	10	9	11
Miscellaneous	11	7	19	5	4	8	6
Total ethylene (Billions of pounds)	1.45	2.60	2.92	3.6	5.15	5.4	6.5

エチレンからアルコールを合成する工業的方法はエステル化加水分解法と直接接触水和法とあるが、前者は最も古い方法で現在アメリカの全合成アルコールの約80%の生産を行っている。

アメリカにおけるブチレンの需要は1956年において第4表のごとく、正ブチレンの約14%が第2級ブタノール

用に、またイソブチレンの約10%が第3級ブタノール用に消費されている。参考のためイソブチレンから誘導される石油化学を第3図に示した。

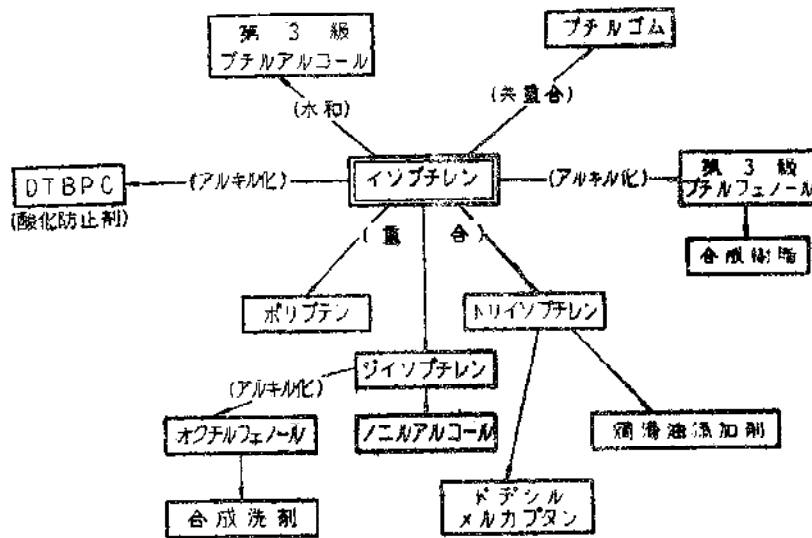
第4表 アメリカにおけるブチレンの需要 (1955年)

正ブチレン:		86.0%
ブタジエン	85.2%	
第二級アルコール	14.3%	
アミルアルコール	0.5%	
小計	100.0%	
イソブチレン:		14.0%
ブチルゴム	72.4%	
ポリブチレン	13.8%	
第3級ブタノール	9.1%	
ジイソブチレン	4.3%	
トリイソブチレン	0.4%	
小計	100.0%	
合計		100.0%

注: 1957年のブチレンの生産量は1,740,000,000ポンドと推定される。

プロピレンのエステル化—加水分解法によつてイソプロピルアルコールを生産することは石油化学発展史上最も古くから行なわれていた。

合成樹脂とくに塩化ビニル樹脂に必要な可塑剤製造原料として的高级アルコールの製造のため1955年頃からオキシ法が発達してきた。アメリカにおけるオキシアルコールの生産の推移は第5表および第5図のごとく1958年では約6万トンに達している。この生産会社は第6表のごとく数社あるが、最近さらに第7表のごとき増設を計画している。オキシアルコールの原料オレフィン(第4図のごとく、プロピレン、イソブチレン、ヘプテン(プロピレンとイソブチレンとからつくる)、プロピレン三量体、プロピレン四量体である。非イオン界面活性剤の需要が今後とも増大するので高級アルコールの合成法として重要である。



第3図 イソブチレンの主要なる石油化学

第5表 アメリカにおけるオキシアルコール生産の推移

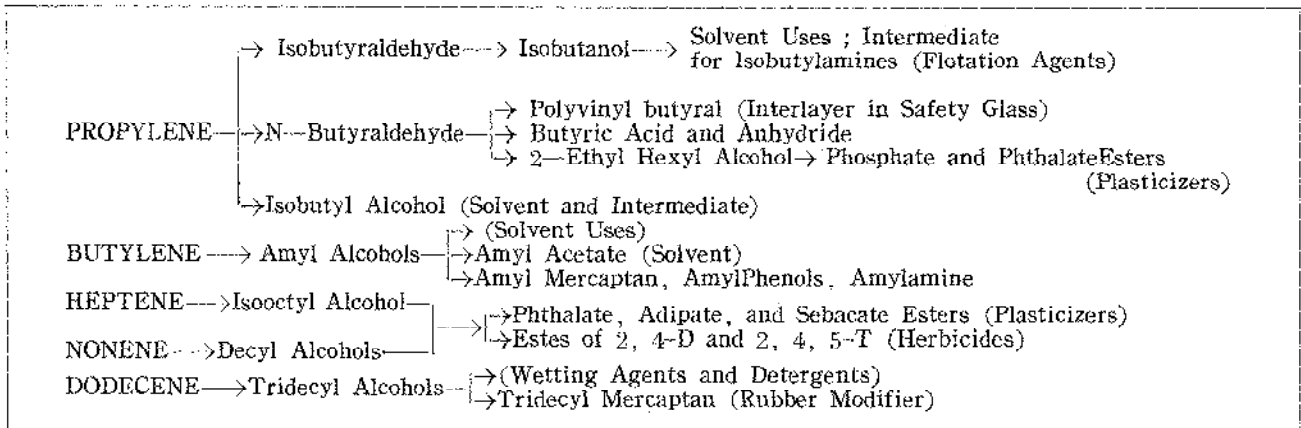
年	生産量 (トン/年)
1955 (実績)	29,500
1956 (")	40,900
1957 (")	45,500
1958 (")	54,500
1959 (見込)	68,200
1960 (推定)	77,400

第6表 アメリカにおけるオキシアルコールの製造会社

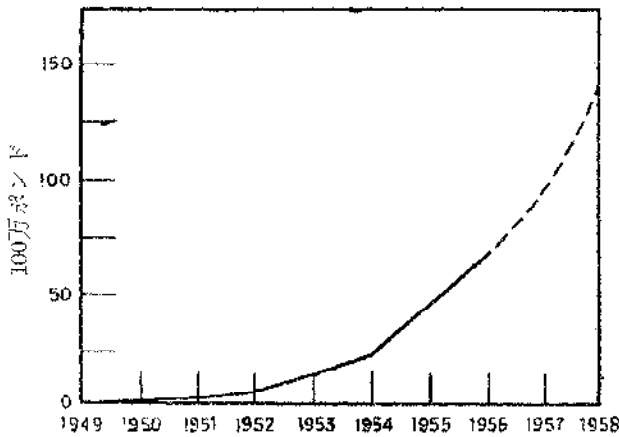
会社名	プラントの能力	主要製品
Carbide & Carbon Corp.	27,300 トン/年	Amyl, isooctyl, decyl, tridecyl, alcohols
Esso Standard Oil Co.	22,700	Isooctyl, decyl, tridecyl, alcohols
Tennessee Eastman	11,400	Isobutyl aldehyde, n-butylaldehyde, Isobutylalcohol
Amoco Chemicals (Standard Oil Co. of Indiana)	6,800	Isooctyl, decylalcohols
Gulf Oil Corp	6,800	Isooctyl, decyl, tridecylalcohol

第7表 アメリカにおけるオキシアルコールの生産会社

会社名	工場	生産量 (トン/年)	
		現在	計画
Amoco Chemical	Wood River	5,450	
"	?		22,700
Esso Standard Oil	Baton Rouge	27,300	
Gulf Oil	Port Arthur	5,450	
"	Philadelphia		16,400
Texas Eastman	Longview	13,700	
Union Carbide	Texas City	27,300	
		79,000	66,400



第 4 図 工業的オキシアルコールの原料と用途



第 5 図 アメリカにおけるオキシアルコール生産の推移

さらに最近にいたりチグラ—触媒を用いエチレンを原料として炭素数 8 ~ 20 の直鎖状第 1 級アルコールを合成する方法 (Alfol 法) が現われ注目されている。

アルコール類生産の石油化学は第 8 表のごとくアメリカが圧倒的に巨大である。

わが国においてオレフィンを原料とするアルコール合成の石油化学として既にイソプロピルアルコールと第 2 級ブタノールがエステル化—加水分解法によつて生産中であるが、合成樹脂、合成洗剤などの著しい発達に伴い日下オキシアルコール製造の建設計画がすすめられているから、石油系の各種のアルコール類が市場に登場するのも遠いことではないと考えられる。

第 8 表 アメリカおよび西欧における石油化学生産能力 (1958年) (単位：100ポンド/年)

	France	Italy	West Germany	United Kingdom	Others	U.S.A.
Hydrocarbon Intermediates						
Aliphatic						
Ethylene	72	200	220	550	nil	4000
Propylene	36	N.A.	17	260	nil	1700
Acetylene	N.A.	N.A.	500-20%*	N.A.	N.A.	600
Butadiene	24	45	N.A.	110	nil	1300
Aromatic						
Styrene	N.A.	30	N.A.	100	nil	1225
Benzene	N.A.	50	1200**	N.A.	130	2700
Toluene	N.A.	11	65	N.A.	4	1400
Xylene	16	11	65	N.A.	0.7	1100
Hydrocarbon Polymers						
Polyethylene	14	24	20	180	nil	675
Polysthrene	24	16	55	65	nil	680
Synthetic Rubber	44	77	122	140	nil	2000
Phenol	73-80%***	22-73%***	30	N.A.	N.A.	600
Ammonia	1000-40%*	1100	2000	750-15%*	550	6700
Urea	N.A.	180	N.A.	N.A.	N.A.	1000
Aliphatic Chemicals						
Formaldehyde (100%)	12	40	65	N.A.	N.A.	540
Methanol	70	85	450	N.A.	N.A.	1700
Ethanol	N.A.	N.A.	N.A.	200	24	1300
Butanol	N.A.	7	N.A.	80	N.A.	1100
Acetic Acid	N.A.	35	180	N.A.	N.A.	600
Acetone	52	10	N.A.	N.A.	N.A.	630
Ethylene Oxide	40	nil	75	120	20	1150
Polyvinyl	80	110	192	125	N.A.	800

*Percent Petrochemical Production, **All Coal Production, ***Percent Synthetic Production.

NOTE : N. A. —Not Available.

2. オレフィンの単離精製

先に述べたように1価アルコール合成の原料オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、ブチレン、ヘプテン、ノネンおよびドデセンが工業的に重要である。

これらオレフィンは石油精製における熱クラッキングや接触クラッキングの副生ガスから低廉に製造されていたが、石油化学製品の需要が著しく増大したので、この龐大なオレフィンを賄うための石油分解法が急速に発達した。今日オレフィンの材原としては (i) 最も安価には接触クラッキング装置の廃ガス中に、(ii) 次に石油ガスまたは低沸点ガソリンの火焰分解による分解ガス中に、(iii) さらに石油ガスまたはガソリンの高温分解ガス中にあるものが利用されている。(i) のものはエチレン、プロピレン、ブチレンなどの一連のオレフィンが極めて低廉にとれるが、それらの生産量が接触分解ガソリン100部に対して、約26部であり、かつ接触分解装置の能力と操業条件、原料油などに支配される欠点がある。今後わが国において高オクタン価ガソリンの需要が一属高まり大型接触分解装置設置の機運があるから、この装置から出てくる副生ガスはオレフィン材原として見逃すことはできない。(ii) は最近登場した新しい方法でアセチレンとエチレンが同時に生産され、さらに水素と一酸化炭素を副生するもので、従来のパイプスチル式の石油高温分解にたいし、極めて小型バーナーで石油クラッキングが行なえるから今後工業装置として広く採用されてゆくであろう。(iii) はエチレンとプロピレンその他に少量のブタヂェンを製造するエチレン製造法と呼ばれているもので、世界的に広く普及している。この方法はポリプロピレンが将来大きく伸びようとしてから今後とも重要なオレフィン製造法といえる。

何れの方法においてもオレフィンは分解ガス中に混在しているから、各種オレフィンを単離精製することが必要である。分解ガスを液化して精密蒸溜する方法が採られている。エチレンとプロピレンはこの方法だけでよいが、イソブチレンと正ブチレンは化学的方法を組合せなければならない。さらにヘプテンはプロピレンとブチレンの縮合を、ノネンとドデセンはプロピレンの重合を必要とする。

エタンまたはプロパンをパイプスチル式分解炉で高温熱クラッキングし、得られる分解ガスを深冷液化してエチレン(99.9%純度)とプロピレンを分離する方法がある。⁸⁾

液化炭化水素ガスの精密蒸溜により分離したブタン-プロピレン溜分からイソブチレンを単離する方法。この方法は65%硫酸にイソブチレンを常温で吸収せし

め、次にこの吸収液を水で稀釈したのち、イソブチレンガス発生塔に送り、水蒸気を吹込んでイソブチレンを酸液から駆逐すると99.4%純度のイソブチレンをつくることができる。

また液化石油分解ガスの精密蒸溜で得られるプロパン-プロピレン溜分を原料として、UOP式の固定床磷酸触媒によるノネンとドデセンの製造法もある。

3. エステル化-加水分解法

この方法の触媒は工業的には専ら硫酸が使用されている。このアルコール合成の最も著しい特徴はエタノールを除き第2級または第3級のアルコールしか得られないことである。さらにC₈以上の炭素数をもつアルコールの合成に不適當である。オクテンを硫酸で処理すると水和反応よりも重合反応の方が優先しオクタノールの収率は理論量の15%にしか過ぎない。したがって硫酸法によるアルコール合成はエタノール、イソプロパノールおよび第2級ブタノール、第3級ブタノールが工業的に実施せられている。オレフィンからの重合油を少くしてアルコールの収率を高めることが肝要である。また硫酸を使うので加水分解部および稀硫酸の濃縮部における金属材料の腐蝕にたいする工夫が重要である。

(1) エタノール

35-95%のエチレン含有のプロピレンを全くふくまないガスを90-98%硫酸に75-85°C、100psigの条件で吸収せしめると、

$$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{HSO}_4 + (\text{CH}_3, \text{CH}_2)_2\text{SO}_4$$

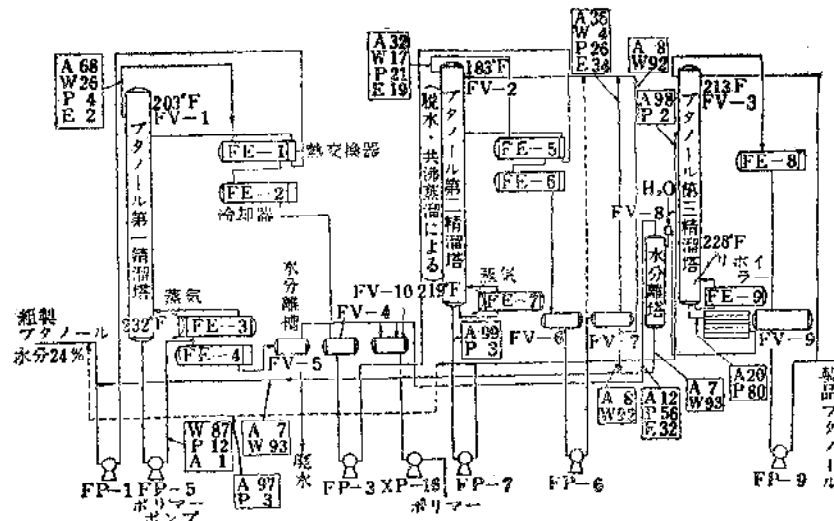
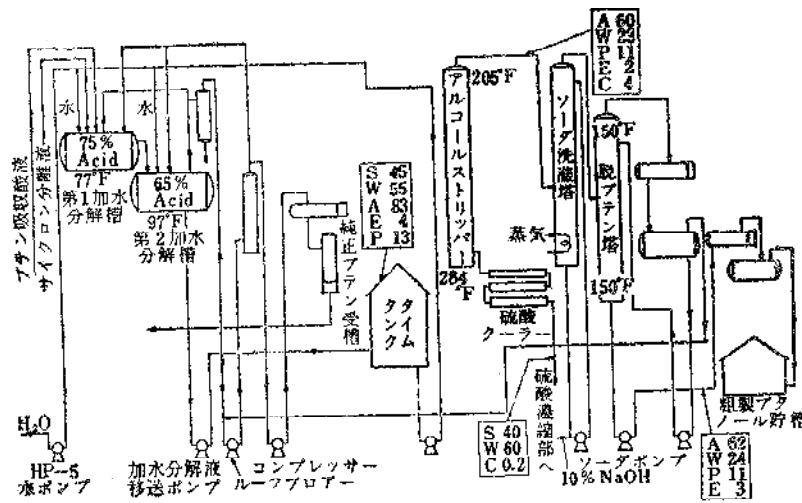
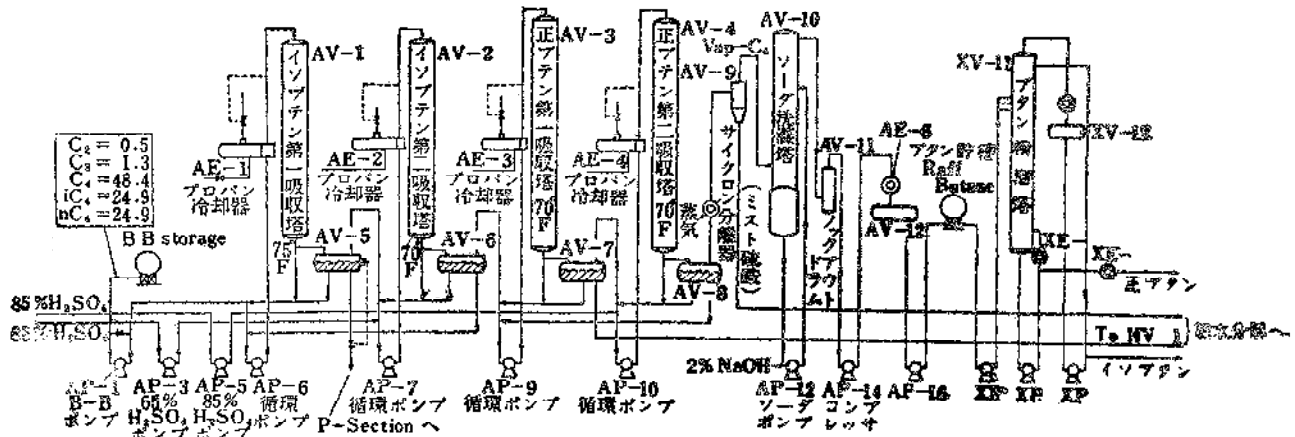
が得られる。次にこの混合液を加水分解槽に送り、水で稀釈して50%硫酸となし、生成するエタノールを水蒸気ストリッピングにより酸から蒸気として駆逐する。アルコールの収率はエチレンにたいし90モル%である。副産物としてエチルエーテルが5-10モル%生成する。¹¹⁾

(2) イソプロパノール

硫酸は70%のものが用いられ、加水分解で得られるイソプロパノールの濃度は87Wt%であるが、さらに精精溜して99Wt%のものにする。収率は95モル%という。¹²⁾

(3) 第2級ブタノール

この合成装置の系統図を第6図に示す。¹³⁾このアルコール製造の原料はブタン-ブチレン溜分である。ブチレンとしてイソブチレンは有害であるので予め65%硫酸で原料を処理して、これに完全にイソブチレンを吸収させることが必要である。イソブチレンが残溜していると次の85%硫酸に正ブチレンを吸収さす工程において、イソブ

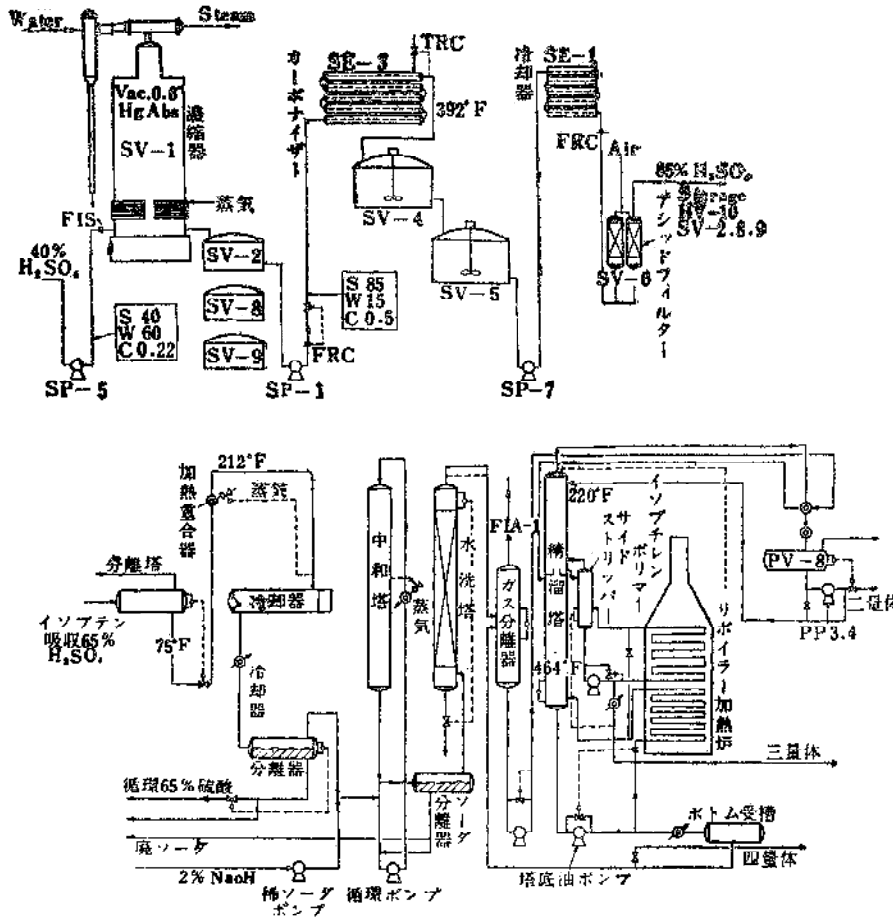


第6図 (1) 第2級ブタノール合成装置(1) (吸収部門)
 第2級ブタノール合成装置(2) (加水分解部門)
 第2級ブタノール合成装置(3) (アルコール精溜部門)

チレンと正ブチレンとが縮合して正ブチレンの損失をまねく、85%硫酸吸収において接触時間と吸収温度が適正でないとき正ブチレンの重合反応が現われアルコールの収率が低下するばかりでなく、硫酸液の汚損度が増す。硫酸吸収液は水で稀釈したのちアルコールストリッパーに

送り、水蒸気を吹込みアルコールを塔頂から採り塔底から稀酸を抜取る。この水蒸気吹込みにおいて酸液の発泡現象が必ずおこるが、アルコール-酸混合物のストリッパーにおける接触時間が過大にすぎると重合反応が過大となるばかりでなく、アルコールの脱水反応も起り正ブチレンガスを発生し、従つて発泡が激しくなり操業の困難、生産量の低下、収率の減少および回収硫酸の汚損を激しくする。そのためこのアルコールストリッパーの操業条件と設計とは極めて重要である。得られる粗アルコールは弱酸性であるので、苛性ソーダにより熱蒸気の状態に洗滌し、次にアルコールの脱水を正ブチレン重合油による共沸蒸溜によつて行ない製品とする。アルコールストリッパーから得る45%硫酸は85%に濃縮したのちリサイクルされる。硫酸の汚損度が激しいときは濃縮後に炭化水素分を炭化させるため約200°Cに加熱しこれをろ過器で除去することが必要である。炭化水素で著しく汚損している硫酸を用うと、(1)正ブチレン吸収部門においては、硫酸吸収液とラフィネートとの分離が悪くエマルジョンとなり易いため運転が不調となり、(2)アルコールストリッパーにおいては、発泡現象が激しくなり操業が困難なばかりでなく、重合反応と脱水反応が大きくなり、従つてアルコールの収率が著しく低下し、(3)アルコール中に硫黄化合物の含有量が多くなり、そのため苛性ソーダ洗滌塔で完全に硫黄化合物の不愉快臭を除去することが困難となる。

このように硫酸法によるオレフィンからアルコールを合成する方法は、特に炭素数の大いオレフィンを原料と



第6図 (2) 第2級ブタノール合成装置(4) (硫酸濃縮部門)
第2級ブタノール合成装置(6) (重合部門)

する場合、オレフィンの重合反応と生成するアルコールの脱水反応およびオレフィンと硫酸との複雑な反応による硫酸の汚損の問題がアルコールの収率、工業装置の設計と運転管理、したがってアルコール製造の経済性に極めて重大な影響を与える。

(4) 第3級ブタノール

前項にて述べたイソブチレン製造の副産物として製造することができる。ブタン-ブチレン割合の65%硫酸処理液はイソブチレンを吸収している。これを加熱するとイソブチレンは重合して二量体、三量体などの重合油となるが、水で稀釈して加熱するとイソブチレンガスを発生するが、その際第3級ブタノールが同時に溜出する。イソブチレンの用途が広いので、この副生する含水の第3級ブタノールはリサイクルされて原料混合酸に混入しイソブチレンの収率を高めるのに使用されている。したがって第3級ブタノールを製造するためには、この粗アルコールのアルカリ洗滌と脱水蒸溜の工程が必要であるが、第3級ブタノールは第2級ブタノールよりも水にたいする親和性が大きいから、脱水蒸溜に加える第3物質として適当なものを選択することが肝要と思われる。

4. 接触水合法

この方法はオレフィンと水蒸気との混合物を触媒層中に通じてアルコールを直接製造しようとするものである。Shell Chemical Co. がアメリカにおいて1948年エタノールの工業的合成を完成している。この場合触媒は珪藻土を担体とする燐酸で、400°C、1,000 psig の条件で $CH_2=CH_2 + CH_2O \rightarrow CH_3H_2OH$ の合成が行なわれる。一回通過の収率は4.2%という極めて低い値であるが、リサイクルするので最終収率は97%に達する。副産物としてジエチルエーテルがとれる。

原料エチレンは通常97%純度のものが使用され、これが1,000 psigに圧縮され、これに水蒸気をエチレンノモルにたいし0.6モルの割合で混入し、570°Fに加熱されて合成塔に入る、このときの反応は熱熱で1ポンドモ

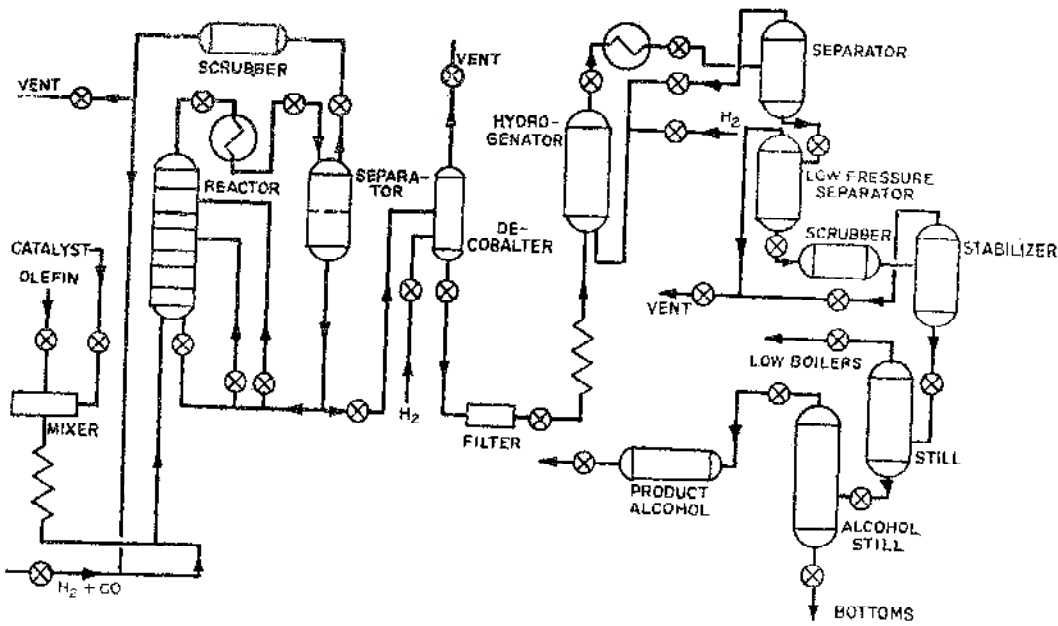
ル当たり19,000 B T Uの熱が発生する。原料エチレン中に不純物としてアセチレンがあると、

$C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO$ の反応でアセトアルデヒドが生成するが、ニッケル触媒で水素添加してエタノールに変える。副反応としてエチルエーテルの外にエチレンの重合によるオレフィンポリマーが生成するが通常1%以下である。合成塔における空間速度は30VSVMである。水の一当たりのコンバージョンは7%である。

5. オキシ法

エチレンと一酸化炭素、水素との混合物をコバルト触媒上を通すと含酸素有機化合物が得られることが知られ、その後 Roelen などの研究が行なわれ、ドイツにおいては第2次大戦の直前にパイロットプラントによつて技術が開発されていた。戦後この技術がアメリカおよびイギリス、フランスにおいて工業的に利用されるに到つたものである。オキシ法の技術の詳細は非常に龐大なものであるが、プラントの操業の実際のデータは殆ど発表されていないので、その細部をうかがい知ることはできない。

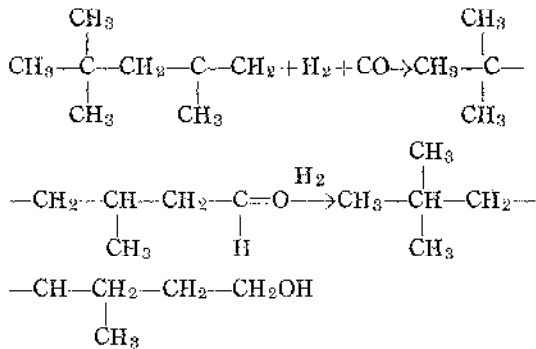
オキシアルコール製造の系統図を第7図に示す。



第7図 オキソアルコールの合成装置

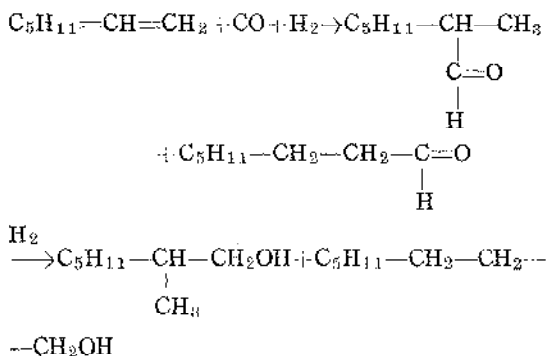
この方法の原料オレフィンにはエチレンから……ダイソプチレン……チクロヘキセン、ピネンまで広い範囲のものが使用でき、しかも90%以上の収率で第1級アルコールが生産できるという特徴がある。

反応はCO:H₂ 容量比 1:1 のものが用いられ、温度 120-145°C、圧力 100-250 気圧の条件ですすめられる。ダイソプチレンを原料としてトリメチルヘキサノールをつくる場合、反応は



3, 5, 5-Trimethyl Hexanol

またヘプテン混合物からイソオクタノールをつくる場合、反応は



第9表 オキソアルコール合成用原料オレフィンの異性体含有率

Type	Structure	VOLUME PERCENT		
		Heptene	Tripropylene	Tetrapropylene
I	RCH=CH ₂	1	1	2
II	RCH=CHR	12	14	10
III	R ₂ C=CH ₂	11	8	7
IV	R ₂ C=CHR	54	35	26
V	R ₂ C=CR ₂	22	42	55

したがって得られる C₈, C₁₀, C₁₂ のアルコールも異性体の混合物から成っているが、そのまま工業的に使用されている。これらのアルコール物理性状を第10表に示す。なおこのイソオクタノールの異性体は3,4-dimethyl-1-hexanol 20%, 3,5-dimethyl-1-hexanol 30%, 4,5-dimethyl-1-hexanol 30%, 3-methyl-1-heptanol と 5-methyl-1-heptanol 15%, 不明アルコール 5% である。

第10表 オキソ法による C₈-, C₁₀-, C₁₂-アルコールの物理性状

CONSTANT	ALCOHOL		
	Isooctyl	Decyl	Tridecyl
Boiling Range, Initial to Dry Point, C	185-190	215-222	253-270
Refractive Index, n _D ²⁰	1.4303	1.4390	1.4475
Specific Gravity, 20/20C	0.8315	0.8370	0.8454
Pour Point, F	<-95	<-95	<-95
Flash Point, Tag Open Cup, F	>180	210	245
Coefficient of Expansion per°C	0.000814		
Surface Tension, at 20C., dynes/cm	29.5	30.4	30.7
Specific Heat (50-150 C.), cal./g./°C	0.79		
Solubility in Water, g./100 g.:			
25 C	0.06	<0.05	<0.05
50 C	0.08	<0.05	<0.05

VAPOR PRESSURE

TEMPERATURE		PRESSURE, mm. Hg		
C.	F.	Isooctyl	Dccyl	Tridecyl
50.....	122.....	1.95
75.....	167.....	8.4	2.1
90.....	194.....	1.3
100.....	212.....	30	8.4	2.2
125.....	257.....	94	28.2	7.8
150.....	302.....	250	82	24
175.....	347.....	600	225	64
180.....	356.....	700
200.....	392.....	500	155
225.....	437.....	340
250.....	491.....	685

VISCOSITY

TEMPERATURE		CENTIPOISES		
99.....	210.....	1.76	2.61
37.8.....	100.....	6.4
20.....	68.....	12.7	21	47.5
-9.4.....	15.....	51.3	115	382.2
-17.8.....	0.....	84.4	209.5	308.3
-31.7.....	-25.....	224.2	701.3	3692
-40.0.....	-40.....	1649	11,081
-53.9.....	-65.....	8826	95,433

オキソ反応の第1工程においては目的とするアルデヒドの外に、極く少量ではあるが、ケトン、酸の外にエステル、アルドール、ヘミアセタルおよびエステルのような含酸素縮合高分子化合物を副生する。このような副反応の発生を最初ならしめるため、一般に液相中で反応が行なわれる。エチレンのごときは反応においてガス状となるので、エチレンからプロピオンアルデヒドを合成する場合にはトルエンまたは水の存在で反応さすと好収率が得られる。このような副生不純物は次の水素添加および蒸溜の工程においてある程度除去することはできる。

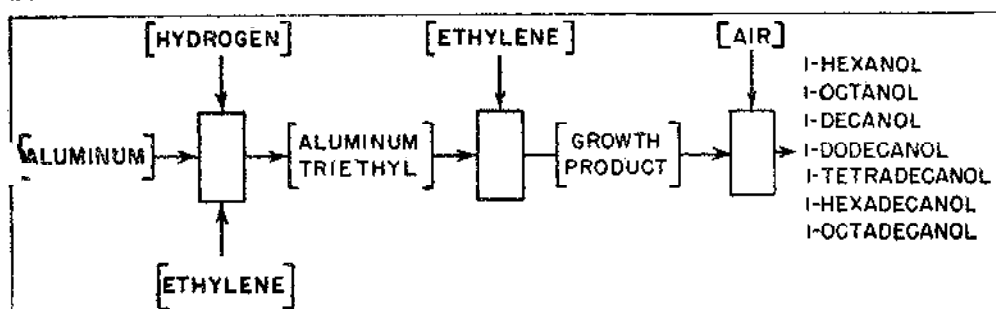
このようにつくった高純度でない溜出アルコールを、特に無水フタル酸、無水マレイン酸とエステルをつくり、塩化ビニル樹脂の可塑剤に使用すると着色の原因となる。そこで高純度オキソアルコールを如何にしてつくるかは非常に重要な問題となる。

最近このような目的でオキソアルコール100部にたいし、Li, Na, Ca-Borohydrideを0.001—0.1部通常0.01部加えて、20—70°Cに30分—2時間加熱処理して着色性物質を除去することが試みられている。ただこのBorohydride Complex中でLiが最も反応速度が早い¹⁸⁾が、何れも固体であるから、これが水、アルコールに殆ど不溶であるため使用量が少量ですむという。

6. チグラ—触媒法 (Alfol法)

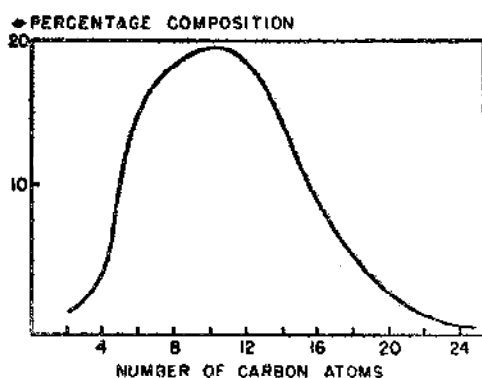
Ziegler 触媒によりオレフィンから高分子量の直鎖第1級アルコールをつくる新しい方法がアメリカの Continental Oil Co. によつて開発され、Alfol 法と呼ばれている⁷⁾。この方法による新プラントは1961年に操業開始が予定されている。原料オレフィン⁷⁾はエチレンである。

第8図に示すごとく、先づトリエチルアルミニウムをつくり、これにエチレンを反応せしめて有機アルミニウム分子の成長を行なわせ、適当な炭素数の化合物となつたときに空気で酸化してアルミニウム、アルコサイドとなし、これを加水分解すると直鎖状第1級アルコールの混合物が得られ、このアルコールの分布状態の一例を第9図に示す。有機アルミニウム化合物の成長反応を調節することにより生成するアルコールの分布をかえることができる。



Alfol 法の最も大きな特徴は、従来のアルコール合成法では天然の油脂から製造できる直鎖状第1級アルコールを全く合成することが不可能であつたものが、この新しい方法では製造条件をコントロールすることにより任意の直鎖状第1級アルコールの工業的製造の途を開いた点にある。

第8図 Alfol 法による高級アルコールの製造



第9図 Alfol 高級アルコールの分布

天然の高級アルコールは価格が高にかかわらずアニオン型、カチオン型、非イオン型の各種の界面活性剤として工業用、家庭用の洗剤および農業用その他にすぐれた性能をもっているから、このようなアルコールが工業的に合成されたことは着目し値するといえる。

このような方法は西ドイツの Dorthmund Harpener Bergbau, A. G. においてフィッシャー法のオレフィンについてパイロットプラントによる研究が進められているという。

7. 結 語

アルコールは人類史上最もはやく発見され製造された有機化合物の一つである。

石油工業の画期的大発展の結果アルコールが石油系オレフィンから極めて大量に生産され、しかも従来学術的興味で取扱われていた各種のアルコール類が工業的に生産され多量に消費されるようになった。

わが国においても漸くインプロパノールと第2級ブタノールが石油から製造されるようになり、今後は石油工業と石油化学工業とがますます発達しようとしているから、アメリカその他の国で現在生産または将来生産されようとするアルコール類が合成されるのも遠いことではあるまい。

参 考 文 献

- 1) Guthrie, V. B., *Petroleum Processing*, November, 1955, p. 1713
- 2) Kuhn, W. E., and Hutchison, J.W., (to Texas Co.), *Petroleum Processing*, September, 1956, p. 107
- 3) Hatch, L. F., *Petroleum Refiner*, Nov. 1958, p. 217
- 4) Katzen, R., *Petroleum Refiner*, November, 1958, p. 171
- 5) Sherwood, P. W., *Refining Engineer*, Feb. 1958, p. C-16
- 6) Thorn, J. P., and Wickson, E. J., (to Enjay Laboratories, Linden, N.J.), *Petroleum Refiner*, August, 1957, p. 141
- 7) Dr. Hinds, G. E. (to Continental Oil Co.), *Oil & Gas J.*, April 13, 1959, p. 95
- 8) *Oil & Gas J.*, Sept. 2, 1957, p. 109
- 9) *Petroleum Refiner*, November 1957, p. 302
- 10) *Petroleum Refiner*, November 1957, p. 279
- 11) *Petroleum Refiner*, November 1957, p. 235
- 12) *Petroleum Refiner*, November 1957, p. 257
- 13) 林, 化学工業, 1957年8月号, 18頁
- 14) *Petroleum Refiner*, November 1957, p. 234
- 15) Nelson, C.R., and Courter, M. L., *Chem. Eng. Prog.*, 50 526 (1954)
- 16) Smith, Hawk, and Gdden, J.A. C. S., 52, 3221 (1930)
- 17) Roelen, U. S. Patent 2, 327, 069, filed in 1939, issued in 1943)
- 18) Wise, R.H., and Hammond (to Standard Oil Co. of Indiana), U. S. Patent, 2, 867, 651, Jan. 6 1959

(30頁より続く)

- (1953)
- 18) L. Raphael, *Mannf. Chemist* No.6, 1953, P.237
 - 19) U.S. 2,330,217; C.A. 38, 1300 (1944), U.S. 2,364,192, U.S. 2,415,069; C.A. 41, 2752 (1947)
 - 20) U.S. 2,626,249; C.A. 47 4106 (1953)
 - 21) U.S. 2,586,385
 - 22) U.S. 2,610,955; C.A. 47 2539 (1953)
 - 23) "Synthetic Resins and Allied Plastics" (Oxford University Press.), 1943, P.261~273
 - 24) U.S. 2,675,335; C.A. 48, 8589 (1954)
 - 25) Brit. 455,014
 - 26) U.S. 2,220,345; C.A. 35 1897 (1941)
 - 27) Chem. Age, Jan. 24, 1959, P.168, Brit. 803,557
 - 28) U.S. 2,073,316; C.A. 31 3504 (1937)
 - 29) U.S. 2,467,824
 - 30) U.S. 2,072,825, U.S. 2,459,137
A.O. Zoss, W.E. Hanford and C.E. Schildknecht
Ind. Eng. Chem. 41, 73 (1949)
 - 31) G.M. Wolf, T.E. Dejar et. al. *Ind. Eng. Chem.* 38 1157 (1946),
U.S. 2,398,253, Brit. 591,283, U.S. 2,425,824
 - 32) U.S. 2,560,044; C.A. 45 9299 (1951)
 - 33) *Niedrel Ind. Eng. Chem.* 30, 1272 (1938)