

かに勝れているが、油脂は食料としてきわめて重要である関係上、特に油脂資源の乏しい国ではこれを石鹼を初めとして工業原料に消費することは問題がある。それで、例えば第1次世界大戦中、油脂に欠乏したドイツではナフタリンを原料とした洗剤 Nekal で代用したが、第2次大戦中にはパラフィンの酸化によって脂肪酸を合成し、これを石鹼、塗料、可塑剤その他の原料に供していたのはもちろんのこと、合成脂肪（バター）を製造して食料にも利用していた。しかしパラフィン酸化して脂肪酸とする研究の歴史は相当古い。

パラフィンを酸化して脂肪酸に変える方法は1884年 Schaal によって初めて特許⁽¹⁾が得られているが、この方法は Schaal 自身が後に述べているように工業的価値のないものであった。その後も酸化に関する研究は行なわれていたが、前大戦終了直後、すなわち1921年 BASF (後の I.G.) ではこれに深い関心を寄せて研究を開始し、1926年 I.G. の Oppau 工場に試験装置が作られ、1928~1930年にはパラフィンより合成した脂肪酸を用いた真の意味の合成石鹼がドイツ市場に現われて家庭用、工業用に使用された。1931年にはこの I.G. の方法はアメリカの Standard Oil Co., New Jersey (Esso) でも日産3トンの規模で工業化された。1934年には Fischer-Tropsch 法によって水性ガスより得られる合成石油製造の際に生成するパラフィンの酸化が計画され、1936年に試験的に行なわれ、1939年にはこの方法による大量の石鹼が製造され、第2次世界大戦中は I.G. の Ludwigshafen 工場および Heydebreck 工場年産各2万トン、Deutsch Fettsäure Werke, Henkel und Cie, Märkische Seifen Industrie Ag で4万トン、Hubbe-Fahrenholtz で2万トン工場を建設した⁽²⁾。

原料としては Fischer 法のパラフィン（沸点 320~450°C; 分子量 280~290）が酸化されたが、石鹼製造には C₁₈~C₂₈、平均分子量 284 の側鎖を有しないパラフィンが最も良い結果が得られるということであり、第2次大戦中には I.G. の Magdeburg, Witten (Ruhr), Heydebreck, Ludwigshafen (Oppau) の各工場で大規模に行なわれ、1940年には6万トン、終戦時の1944年には年産10万トンの脂肪酸が製造された。

パラフィンの酸化には触媒が無効であると Pflugk が述べているが、I.G. では最初硝酸ガスを使用した。その後は過マンガン酸カリ 0.2% 溶液あるいはマンガン石鹼が用いられ、110°C で空気を吹き込んで空気酸化を行ない、未反応のパラフィンは循環して使用し、パラフィンに対して80% 収率で脂肪酸を得ている。その工程図は図-127 に示したが、図-128 は中規模試験工場における酸化塔である。

(1) D.R.P. 32705, 1884

(2) G.Wietzel; Angew. Chem. 1938 51 531

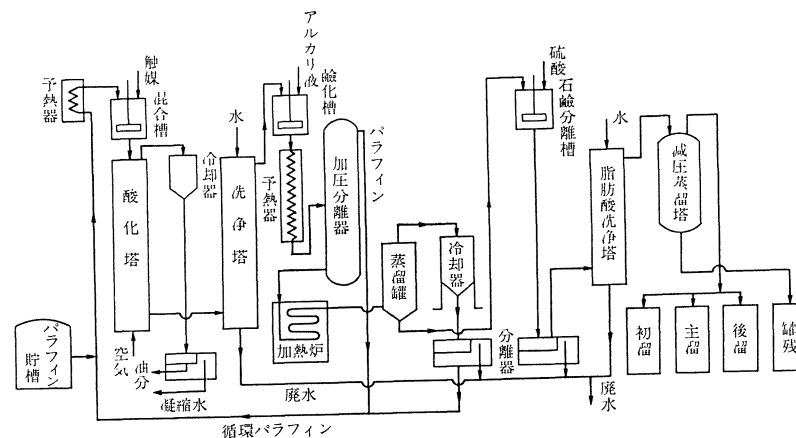
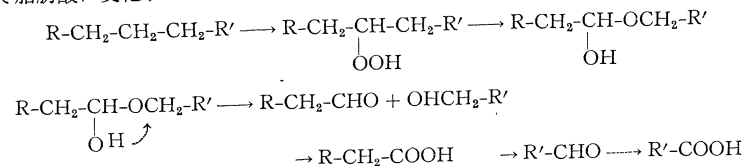


図-127 パラフィンの直接酸化による脂肪酸の合成工程

この反応の詳細な機構は不明であるが、恐らく中間体としてヒドロパーオキシドが生成し、これが次式のごとく分解してアルコール、アルデヒド等になり、さらに酸化が進行して脂肪酸に変化するのではないかと説明されている。



したがって実際には反応生成物は極めて複雑であり、相当低級な脂肪酸も生成する。

工業的には沸点 320~450°C のパラフィンを直径 2m、高さ 10m、容量 10~12 トンの酸化塔に入れ、0.2% の KMnO₄ 溶液と 110°C において 50m³/時/トンの速度で空気を吹き込んで酸化を行なうと、次のような組成の脂肪酸が得られる。

脂肪酸	C ₄ ~C ₁₀	12%
	C ₁₀ ~C ₂₀	65%
	C ₂₀ ~C ₂₈	14%
	C ₂₈ ~	9%

この内 C₁₀~C₂₀ の脂肪酸が石鹼原料として使用され、C₄~C₁₀ の低級脂肪酸はそのままでは石鹼として使用することが出来ない、これは可塑剤原料に供するか、あるいは後述する方法によって第2級高級アルコール洗剤 (A-5) に利用していた。ところで、この反応自身は発熱反応 (500 cal/kg) であるので、反応を開始するにはあらかじめ外部より加熱