

# わが国の石油化学工業の現状と将来

大阪大学工学部\*

堤

繁

わが国の石油化学工業は総額約 800 億円を予定して発足し、現在では約 400 億円をもって第 1 期工事を略終了し、製品が市販される段階に到達した。

しかしてこの第 1 期工事の主体をなすものはポリエチレンであり、三菱油化、三井石油化学、住友化学、昭和油化および古河化学の 5 社が年産それぞれ 1 万 t 内外、合計 5～6 t の規模で発足している。

しかして三菱油化は BASF 法、住友化学は I.C.I 法を採用し、両方とも 1,000～1,500 atm の高圧法で生成ポリエチレンは比較的軟質のものである。これに対し後の 3 社は低圧乃至中圧法 (0～30 atm) を採用しており、生成ポリエチレンはいわゆる硬質のものである。

すなわち、三井石油化学は独自の Ziegler 法、一方昭和油化は酸化クロムを触媒とする Phillips 法、古河化学は Standard 法で酸化モリブデン系の触媒を用いるものである。

ところで上記の 5 社とも未だ本格的な生産をなすに至っておらず、技術導入先から製品を輸入し、専らその販路開拓に非常な努力を払っている現状である。そして本格的な生産が軌道にのつたときに初めて製品の輸入が中止されるようになるであろう。

さて高圧法で得られる軟質ポリエチレンの加工についてはわが国の中小加工業界ですでに試験済であるのに対し、硬質ポリエチレンについては加工の点においてかなりの問題が残されており、その販路に対してはかなりの苦心が払われている現状である。

ポリエチレンの原料はここに述べるまでもなく、エチレンであり、これは石油精製工場から出る石油精製ガス中にはあまり多く含まれておらず、そのため Stone & Webster 法を技術導入してナフサを 700～800°C で分解して製造されている。すなわち、日本石油化学からのエチレンは古河化学と昭和油化に対して供給される予定であり、一方三菱油化は昭和油化から、三井石油化学と住友化学は自己の工場でエチレンを上記の方法によつて製造しつつある。

しかしナフサを 700～800°C で分解すれば必ずエチレンと同時にプロピレンを副生する。

ここにプロピレンをいかに有効利用するかが問題となるわけである。

## 1. プロピレンの利用

日本石油化学はプロピレンを硫酸に吸収させ、これを水で加水分解する方法によつてイソプロピルアルコールを製造しつつある。このイソプロピルアルコールは脱水などによつてアセトンを生成するわけである。アセトンはわが国では従来 醱酵法によつて製造されているわけである。ここに石油化学との競合が予想されていたのである。ところが現在これについての報道はあまりなされていない。これは恐らく石油化学製品が予想よりも可なり高い価格になったことによるものと思われる。このことは必ずしもアセトンに限つたわけではなく、ポリエチレンの原料であるエチレンの価格も最初の予定の 1 キロ当たり 60～80 円を裏切つて 80～100 円と噂されるに至つたからである。

プロピレンの価格は通産省の予想によると米国並みのところまで低下させることができるとのことであつたが、現在の状態では恐らく 30～40 円/キロに落ち着くとみる外はない。米国におけるそれは現在 2 セント/ポンド、1 キロ当たり約 15 円位である。

プロピレンは現在三～四量体として表面活性剤方面、またフェノールの原料として利用されているが、現在のところその量は比較的少ない。

それではエチレンとともに副生するプロピレンの利用をどうしたらよいであろうか。

各社がこの点に対して大きな苦心を払っているときに、イタリアの Montecatini (Dr. Natta) からポリプロピレンの合成繊維化の発表がなされ、各社競つてその技術導入に奔走したのである。しかし通産省の態度は時期尚早として静観していたようであるが、少し軟化したとも報ぜられ、真偽の程は詳かでない。

ポリプロピレンは Ziegler 触媒、すなわちアルミニウム トリエチルとチタニウムのハロゲン化物とを組合せたものを用いてプロピレンを重合させて製造され、いわゆる Isotactic polymer として結晶性の高いものである。Montecatini 社においてもポリプロピレンの繊維化は未だ試験時代にあるといわれ、一方米国でも American Viscous 社でも検討されている由であるが、本格的な繊維化は恐らくここ数年を要するところであろう。

\*大阪市東区杉山町 応用化学科分室

ポリエチレンが現在生産過剰気味である点からみて、ポリプロピレンをポリエチレンと同じ用途に向けることは至難であり、したがって特殊、たとえば繊維方面に向ける外はないであろう。

## 2. LPG の問題

LPG (液化石油ガス) の主体をなすものはプロパンガスである。これはここに述べるまでもなく都市ガスのない家庭での最良のガス燃料となりつつあり、その供給量は現在都市ガスの半分位になりつつあると伝えられている。

さて家庭用プロパンガスとして最初の間供給されたものは FCC などの石油精製法から副生する P-P 留分 (Propane-Propylene) ガスであり、この中には50~75%のプロピレンが含まれていた。ところで若しこのプロピレンが石油化学用として使用されるとなれば、燃料用として供給されるものはプロパンの多いものとなるであろう。

しかしL.において述べたように、現在プロピレンのおもな用途がないとすれば、また Stone & Webster 法のような方法に用いて得られる C<sub>3</sub> 留分はプロピレンが主体でプロパンの含有量はごく僅かであるとすれば、家庭用燃料としてプロピレンを供給することも考えられるであろう。實際上プロピレンを燃料として市販せんとする工場も表われ初めたようである。

プロピレンを石油化学製品に向けるよりも家庭用燃料として市販した方が利益が多いといつても決して過言ではあるまい。

これに関連してLPGを近東または米国から輸入せんとする動きが最近極めて活発である。しかしこのときにLPGが1t当りどれ位の価格が輸入できるかが問題である。LPGの比重は0.5内外であり、1キロ立6,000円としても1tに換算すれば12,000円程度になるわけである。

近東からのLPGは恐らく原油のトッピングによつて得られたものと思われ、その成分はプロパン、ブタンでオレフィンの混在は期待できないであろう。

このLPGから石油化学の主原料であるエチレン、プロピレンを得んとすればこれを700~800°Cで熱分解する必要があり、ナフサの1t当り12,000円程度に比べてそう有利とも思われぬ、LPGの輸入は現在のところ燃料ガス方面に向ける目的なれば十分に経済的に成立することが可能であろう。

特に家庭用燃料ガスとして無害な、一酸化炭素を含まないガスの供給が要望される現状では、LPGの輸入は実現する可能性が可なり大きい。

## 3. 合成ゴム

昨年来年産5~6万tの規模を目標として半民半官的性質をもっている日本合成ゴム株式会社が発足した。この会社は米国のGR-S系ゴム (現在SB-R) を生産せんとするもので主原料はスチレンとブタジエンである。

年産5~6万tという数字はわが国のゴムに対する需要増加と天然ゴムの供給可能量の差をとつてきめられたもので、今後5年先にはこれ位の量のゴムが不足を来すものと予想されているわけである。

さてSB-R系の合成ゴムをつくるには29部のスチレンに対し71部のブタジエンを必要とする。

スチレンはエチレンとベンゼンから製造されるエチルベンゼンを脱水素すればよいわけで、量的にも少く、またスチレンはポリスチレン用としての用途も広く、原料的にあまり問題とならないが、要はブタジエンをいかにして原料的に確保するかにかかっているようである。

ブタジエンは石油精製ガスから得られるB-B留分 (ブタニブテン) 中の正ブタンと正ブチレンを脱水素することにより得られる。

現在四日市地域の工場からのB-B留分の確保に万全の策が講ぜられていると伝えられているが、これに対しては一抹の不安が残されているようである。

さてSB-R系の合成ゴムが本格的な生産を開始した後では、またこの事業と並行にどのような違った合成ゴムの計画が考えられるであろうか。

アセチレンを原料とするネオプレンの製造、あるいはオーロン系の合成繊維の原料としてその製造が軌道にのつているアクリロニトリルとブタジエンとを組合せたGR-A系のゴムなどが考慮されつつある。これらのゴムは耐油、耐化学薬品の特殊性を有し、GR-S系のゴムがタイヤ方面への用途を考えているのに対し、小規模でも経済的に成立し得る可能性がある。

## 4. 合成繊維の原料問題

わが国独特の合成繊維とも思われているビニロンはアセチレンが主原料であり、また最近新しい合成繊維として宣伝されているカネカロン、カシミロン、エキスラン、ボンネルなどはいずれもアクリロニトリルを原料としている。これはアセチレンと青酸とから合成され、青酸はアンモニアとメタンからつくられる。

つぎにテトロンを挙げなければならない。

これは帝国人絹のテと東洋レーヨンのトをとつて名づけられたと聞いているが、これは英国のICIから技術導入されたもので、英国ではTerylene、米国ではDacronと称せられるものである。

このテトロン原料はテレフタル酸とエチレングライコールである。

さてエチレングライコールは酸化エチレンから合成され、酸化エチレンは三井石油化学がエチレンの空気酸化法によつて既に生産を開始しており、三菱油化、日本触媒もその工場を建設中で、将来生産過剰になるとも予想されているので、原料的にそう問題はない、またエチレングライコールは自動車の冷却剤としてかなりの用途をもっている。

これに対しテレフタル酸をいかにして安くつくるかが問題となつたわけである。

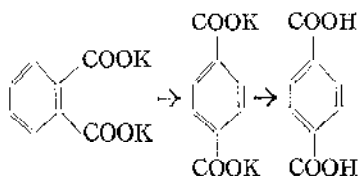
これの一般的な製法はキシレン留分からパラ化合物を分離し、これを1段または2段法で酸化するものであるが、そのキーポイントはキシレン留分からパラ化合物の分離で $-50^{\circ}\text{C}$ 位に冷却してこれを結晶させて採取しているが、1回の操作によつて得られるパラキシレンの量は原料キシレンに対して8~10%程度であり、後に残つたオルト、メタおよび残留キシレンの利用が問題となるわけである。

これの対策としては異性化法が採用されているのである。すなわち、一定の温度ではキシレンの平衡関係があり、普通水素気流中で白金、パラジウム系の触媒を用い $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 付近で加圧下で行なわれるが、この方法によつて得られる反応生成物中のパラキシレンの含有量は15%内外であり、この約半分が深冷分離により抽出されることになる。これは考えようによつてはあまり能率のよい方法ではない。これは三井石油化学で採用されている。

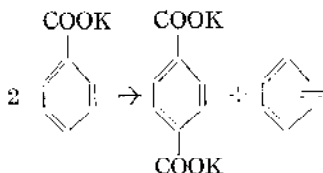
この方法に対し独乙のHenkel法が登場し、川崎化成と帝国人絹によつて技術導入されたが、実際に行なつているのは川崎化成であると伝えられている。

Henkel法はナフタリンの酸化によつて得られる無水フタル酸を原料とするもので、苛性カリの存在下で $450^{\circ}\text{C}$ で常圧または炭酸ガス加圧の下に反応せしめるものである。

反応式はつぎのようである。



同様な条件下で安息香酸を用いてもよい。



さらに丸善石油によつて技術導入が計画されているSDI法 (Scientific Design Inc)がある。これはキシレン混合物をそのまま酸化してフタル酸、イソフタル酸、およびテレフタル酸となし、これをエステル形で分離するものである。しかしこの方法ではイソフタル酸の用途が問題となるわけで、量的にもこれが一番多く生産されるのである。

イソフタル酸は熱可塑性樹脂としての用途をもち、耐熱度が優れ、その製法が簡単であるともいわれているが、その用途は現在のところそう広くない。

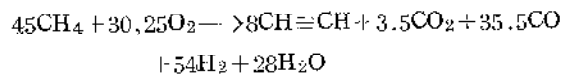
米国では以上の方法の他にアンモニア水と硫黄を用いてパラキシレンを酸化する方法がOronite Chemicalの手によつて工業化されているが、反応条件が可なり過酷であるのが欠点である。

つぎの項に合成繊維(ビニロン、オーロン系)の主原料であるアセチレンの問題について述べてみる。

## 5. アセチレンの問題

アセチレンは従来カーバイド工業によつて独占されていた。ところで電力開発が進むにつれてかえつて電力は値上りの傾向を示し、また電力地帯と都市との間の電力の値崩しが少くなりつつある現在、カーバイド法以外の方法によつてアセチレンを製造せんとする傾向が強くなつたことは無理ならぬところであろう。

石油系炭化水素を原料とするアセチレンの製造法は独乙のSachsse法にはじまつた。この方法は独乙のBASFの手により工業化されたので一名BASF法ともいわれている。この方法はメタンを酸素を用いて部分燃焼せしめてアセチレンと同時に一酸化炭素と水素の混合ガスを生成せしめるものである。反応式はつぎのようである。



この方法は独乙ではあまり大規模な工業的發展を示さず、米国に涉つて可なりの規模で工業的に実施されている。この方法では多量の一酸化炭素—水素の混合ガスを副生する結果、この副生ガスをアンモニア合成用水素源として、またメタノール合成用として使用する必要があり、米国で工業的に実施されている方法もこの方向に進められているようである。

Sachsse法と並行に、またこれに先んじて電弧を用いるHuls法が独乙で工業化されたが、現在では電力に支配され、カーバイド法よりも多くの電力を必要とする欠点があるので、小規模で実施されているに過ぎない。

一方米国では $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のガス状炭化水素特にプロパンを原料とするWulff法が工業化された。これは原料炭化水素を $1,200^{\circ}\text{C}$ 、減圧下で分解してアセチレン化するも

ので、現在米国の Los Angeles の Wulff 工場で月産 1.5 t 程度の アセチレンを製産し、熔接用として市販している由である。

ところで、炭化水素からアセチレンを生成するときには可なり大きな熱量を吸収する結果、これを連続的に操作するためには反応炉を2つおき、反応と加熱とをくり返す必要がある。Wulff 法では1分間おきの交互操作を行なっている。

この方法の欠点は、この操作の困難さにあるわけで、特に大規模装置への拡大のときにこの困難さが著しくなる。

石油アセチレン製造法は以上のような経路を辿つたのであるが、最近原料炭化水素はメタン、プロパンから軽質ナフサに移行し初めた。

この方面の代表的なものは独乙の Hoechst 法、米国の Eastman 法と Phillips 法、ベルギーの S B A 法などである。

しかしこれらの方法では適当な燃料ガス、たとえばメタン、プロパンまたは水素含有量の多いガス、すなわちコークス炉ガスのようなものを酸素で完全に近く燃焼せしめ、そのときの発生熱を利用して原料軽質ナフサをアセチレン—エチレン化するものである。このとき酸素をもつて完全に近く燃焼させる結果、燃焼室の温度が 2,000°C 近くになるため特殊な耐火煉瓦、たとえばジルコニヤ、カーボランダムを用いる必要があり、また温度の上昇を防止するために可成りの量の水蒸気が導入されている。

かつ原料ナフサ最適導入口はガスの種類とその流速によつて可なり左右される結果、数個の導入口を設けなければならぬなどの欠点がある。特にわが国のように燃料ガスの選択がそう自由でないところでは、この欠点の是正には慎重な検討を必要とするであろう。

筆者の研究室では、これらの欠点をなくするため軽質ナフサと酸素のみの反応によつてアセチレン—エチレンをつくることに成功した。

この新しい方法は軽質ナフサに制限量の酸素を加えて -600mmHg の減圧下で操作するもので、反応温度も 1,200°C 位の低温度であり、特殊耐火煉瓦の使用も必要なく、SK40 番程度のもので充分であり、長期実験においても煉瓦の損傷は殆んど認められない。この新しい方法は筆者の研究室にて約 1~2 t の規模にまで拡大されてパイロット・テストが完了され、近く本格的工業化に進む可く準備を進めている。

さて軽質ナフサを原料とするときにはアセチレンとエチレンの混合物が得られ、また可成りの量の一酸化炭素と水素が副生する。この副生一酸化炭素と水素の混合ガ

スをどのような用途に向けるかが問題であり、アセチレンのコスト低下のためにも有効な利用、たとえばアンモニア合成、メタノール合成あるいは一般水素添加用水素源として用いることが必須の条件となるであろう。

またアセチレンと同時に生成するエチレンをどの方面に用いるかも問題となる点である。

一般石油アセチレン製造法では反応装置に比べて、アセチレンの濃縮装置が莫大な建設費を要する。大体反応炉のそれに比べて 10~20 倍を必要とするのである。

従つて 8~10% 含有量の薄いアセチレン、エチレンの利用が軌道に乗れば石油アセチレン法は経済的に極めて有利な方法となるであろう。

この方面の研究は石油アセチレン法をさらに経済的に有利にするためには是非行なわなければならないことを痛感する。

## 6. 新しい合成法の出現

石油化学工業は新しい工業であり、今後続々と新しい方法が出現することは疑いないところであろう。

たとえばオーロン系合成繊維の原料であるアクリロニトリルは従来のアセチレンと青酸から  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$  混合触媒の存在まで合成する方法からプロピレンとアンモニアの反応による方法に変わりつつあり、また青酸の製造も従来のメタンとアンモニアの反応からメタンの代りにプロピレン、またはガソリン級の炭化水素を用いる方法に移り変わるものと思われる。

またアセトアルデヒドと青酸からのアクリロニトリルの新しい合成法も出現した。

一方酸化方面も従来の五酸化バナジウムを用いる気相法に代つて次第に液相、低温法が採用されるようになってきた。

この代表的なものはキューメン法によるフェノールとアセトンの合成法であり、炭化水素の酸化のとき中間にできるヒドロパーオキシドを巧みに応用し、これを酸分解するものである。しかしこれが契機となつて最近有機過酸化物の研究が非常に活発になつてきた。

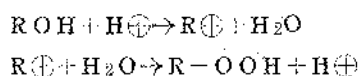
このような過酸化物の母体をなすものは過酸化水素であり、これの製造法も従来の電解的方法に代つて新しい非電解的な方法が工業的に進展してきた。

非電解的な方法としては従来アルキルアントラキノンの還元—酸化によるもの、またアゾベンゼン—ヒドラゾベンゼンを組合せたものが工業的に実施されていたが、石油化学の進展とともにプロピレンの水加によつて得られるイソプロピルアルコールを 80~140°C で酸化して過酸化水素と同時にアセトンを副生させる方法が工業的に実施されつつある。

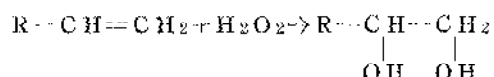
この方法によるイソプロピルアルコールの反応率は定量的に近く、11bの過酸化水素より1.71bのアセトンを生産する。アセトンは従来イソプロピルアルコールの脱水素により生成せしめられていたが、上記の方法は貴重な過酸化水素が同時に生成する点からみて極めて有利であろう。

このようにして過酸化水素が廉価に且つ豊富に生産されるようになれば、これを酸化試薬として使用することも近い将来可能となるであろう。

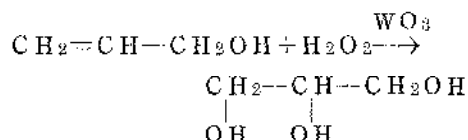
たとえばアルコールに硫酸の存在下で過酸化水素を作用させると可なり高濃度のヒドロパーオキシドが得られる。



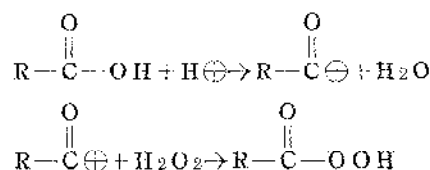
過酸化水素そのものはオレフィンのヒドロキシ化によるグリコールの生成も使用できる。



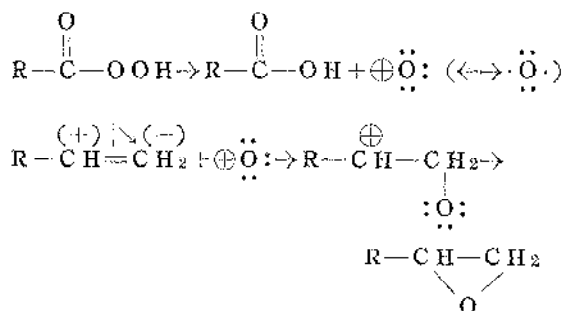
このとき触媒として四酸化オスミウム、酸化クロム、メタバナジン酸、酸化タングステンなどが用いられる。グリセリンの合成はアリルアルコールを中間体としてなされているが、アリルアルコールは過酸化水素によりグリセリンとなる。



つぎに過酸化水素を硫酸の存在下で脂肪酸と作用させると過酸となる。



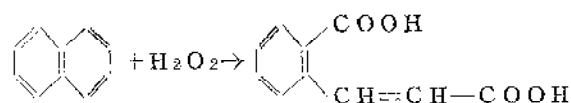
この過酸は分解して活性酸素を出し、酸化力が著しく大であるので、一般酸化反応に酸化剤として用いることができる。たとえばオレフィンに過酸を作用させるとエポキシドになる。



このエポキシドは酸の存在下でグリコールに変

化する。上記の反応を水の存在下で行なうとグリコールが得られるわけである。

また適当な触媒の存在下でナフタレンに過酸化水素を作用させるとローカルボキシ肉桂酸となる。

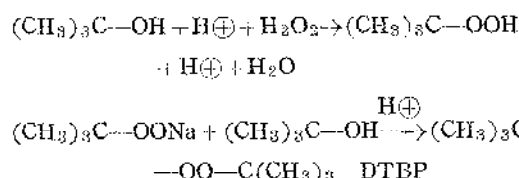


これを脱炭酸すればスチレンとなる。このようにナフタレンの1つの核も容易に過酸化水素で酸化されるのである。

つぎに最近の新しい合成法の1つは遊離基を用いるもので、オレフィンとアルコール、オレフィンとアミン、オレフィンとアルデヒドが附加されて、それぞれ高級アルコール、高級アミンおよび高級ケトンが得られる。

このときの反応開始剤としては第3級ブチルパーオキシド (DTBP) が賞用される。

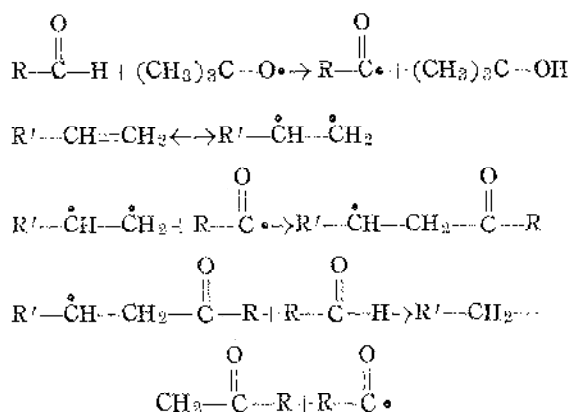
この DTBP は第3級ブタノールから つぎの反応によつて合成される。



この DTBP は分解して遊離基の反応開始剤となる。

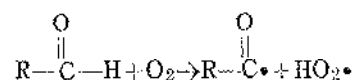


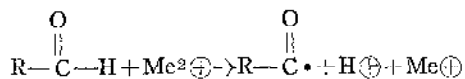
いま DTBP を用いてオレフィンとアルデヒドを反応させて高級ケトンができるときの反応式を示してみる。



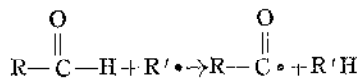
R-C-Hなるアルデヒドから水素をとる役目を DTBP が行ない、R-C• (アチル基) ができれば後はオレフィンと容易に結合する。

さてアルデヒドから水素をとる方法としては DTBP を用いる以外にいろいろの方法が考えられている。



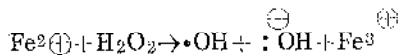


また DTBP を用いる方法を一般的に表わすと



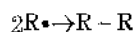
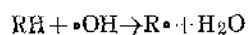
このR'・としては・OHでも差支えない。

この・OHを生成させる方法としては過酸化水素を光照射によって生成させるか、または過酸化水素に硫酸第一鉄を作用させてもよい。



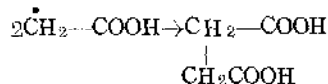
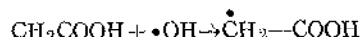
これは Fenton 試薬と呼ばれるもので、ビニル化合物の重合開始剤として用いられているものであるが、上式で生成した・OHはアルデヒド、アミンまたはアルコールから水素をとる役目をなし、オレフィンとの化合を容易ならしめるわけである。

さらに Fenton 試薬をRHなる化合物に作用させると

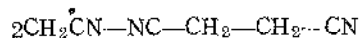
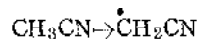


のようにしてR-Rなる化合物を生成させることができる。

この方法によつて、酢酸からコハク酸、アセトニトリル

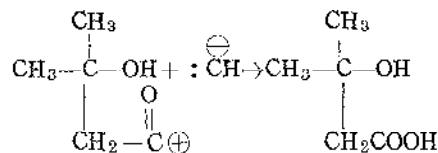
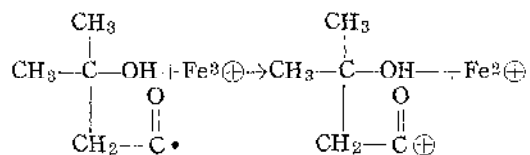
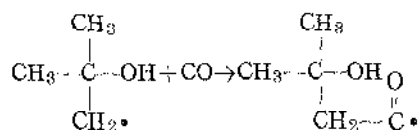
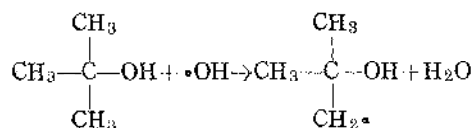


からコハク酸ニトリルを生成させることができるようになった。

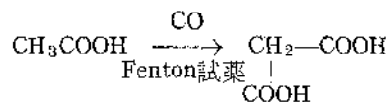


また、このときに一酸化炭素を作用させると、カルボン酸をうることができる。

たとえば第3級ブタノールのときには

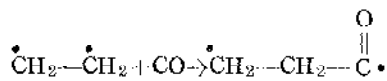
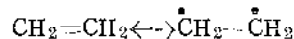


同様な原理の下に酢酸に一酸化炭素を作用させるとマロン酸が生成することになる。

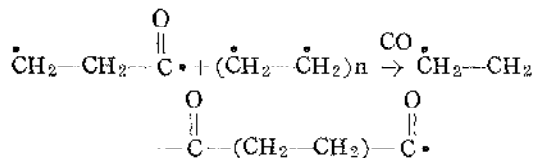


このように遊離基は容易に一酸化炭素と結合し易い。これを利用してオレフィンと一酸化炭素を結合させることが可能となつた。このときの反応開始剤としてはDTBPが實用されている。

エチレンと一酸化炭素の反応を例示すると



オレフィンが過剰であれば



そして生成物は白色固体のポリケトンである。

遊離基的合成法は最近の極めて興味ある問題となつており、いままで至難とされていた反応も、これを利用することによつて比較的容易に進行させることができるようになった。

## むすび

以上わが国の石油化学工業の現状とその将来について概説した。石油化学工業は新しい工業であり、今後新しい方法が続々と表われ、数年後には恐らく可なりの変革を来すものと考えられる。

このような大きな変革に対処するため研究体制を大いに強化する必要があるであらう。外国法の改良に終始するようでは到底新しいプロセスの出現は望めないわけで、想像を逞くして新しいアイデアを産み出すことの必要性を痛感する次第である。想像化学の振興を切に望むものは筆者1人ではあるまい。