

メキシコにおける第7回世界石油会議に出席して

大阪大学工学部 堤

繁

世界石油会議は4年毎に行われ、オリンピック・ゲームの1年前に相当する本年にメキシコ・シティで第7回がなされた。

筆者は New York, Frankfurt それに今度の Mexico City と3回目の出席である。

今回も前回と同様約90名の日本人がこれに参加し、全世界から約3千人が参加したと報ぜられている。

Mexico 政府はこの会議を国の行事として行ない、大統領自身で会議の Greeting に立ったことも、今回の会議がいかに盛大に行われたかを想像できよう。

前後3回を通じ、今回の会議における Reception は最もスケールが大きいものであったと考えられる。

さて過去10数回の外国旅行を経験した筆者ではあるが、Mexico への旅は今回が初めてであった。

Los Angeles から Jet 機で約3.5時間の距離にある Mexico City, 祖先は Mongolian との説にも興味をもって同市に着いたわけであるが、日本人のように比較的背の低い人々が多く、特に若い女の人々の中には日本人によく似た人が数多く見出され、只顔のホリが日本人に比べて少し深いのが相違しているように感ぜられた。

石油会議の事務局に集められた女の人々は来年の Olympic に再び登場すると伝えられている美人揃いであった。

Mexico 人の Anti-American は根強く、一方日本に対する親しみは話しに聞いた通り、極めてよい。

事務局の女の人に Japanese Coin をせびられたのは筆者1人ではない。孔の開いた5円と50円の Coin は余程珍しいものらしい。

さてこのような国際会議に出席して毎度痛感することは日本人の英語会話の下手さである。

Preprint は会議に出席しなくてもこれを手に入れる方法はいくらかもある。Preprint を読んで帰朝報告するだけでは国際会議に出席した意義は半減するように思われる。

会場での質問、また会場で出席者と色々と Discussion した結果の報告こそ、国際会議に行った本当の意味を表わすものではあるまいか。

I. 外国人のみた日本の石油化学工業

筆者はメキシコにおける石油会議終了後、New York 大学、U. S. Steel Co., Dow Chemical Co. などで講演を行い、日本に帰ってきたわけであるが、メキシコ人、米人その他の石油会議出席者はいずれも敗戦後における日本の化学工業、特に石油化学工業の急速な進歩に驚いており、あるヨーロッパ人は、日本は5年先には世界に冠たる化学工業国になるのではないかとお世辞さえ聞かされた程であった。

そう云われてみると東京のオーバーに活気に充ちた現状と New York の何となく活気のないそれと比べて、首肯できるような気がしないでもない。

どんと新しいビルがちつつある東京、大阪の現状は戦争放棄の賜と云って差支えなく、ベトナム戦に疲れた米国と対照的ではあるまいか。

ある米国人は、上記のような日本の化学工業の急速な進展は日本人の勤勉さによるもので、自分達もこれに見習ふべきであるとの発言も聞かされた。

誰かに日本人の勤勉さは世界的に有名であり、あまりの勤勉さのため、新しい Idea の出現—工業化は難しいとの極言を唱える人も多い。

これに関してメキシコの有力な人から聞かれた苦言を述べてみよう

日本の石油化学工業の発展はすばらしい。メキシコは金がないから是非日本から資金を投下してもらいたい。また日本からの技術導入を希望する。ただしこの技術は、本当に日本で Originate したものでなければならぬ。すなわち現在日本で採用されている技術の大部分は外国から技術導入され、またはその Modification であるからだ。

このような苦言を聞かされるまでもなく、日本の研究陣は、この際大いにパンチを發揮して、新しい国内技術の確立に突進すべきであることが痛感される。

II. ポリイソプレンの原料問題

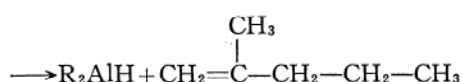
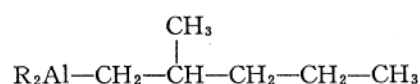
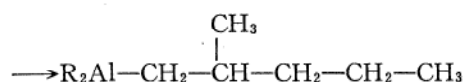
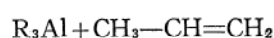
天然ゴムを高温度に熱するとイソプレンが得られる。

したがってこれを高分子重合せしめると、いわゆる合成天然ゴム Synthetic Natural Rubber (SN-R) が得られるわけである。

この線に沿って、原料イソプレンをいかにして安く多量に製造するかが大きな問題となっていた。

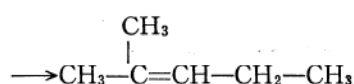
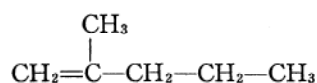
石油精製の際に副成する C₅ の留分を熱分解してその中のイソプレンを抽出する方法がある程度工業的に行われてきたが、合成的に製造することがより望ましいわけである。

今回の石油会議において The Goodyear Tire & Rubber Co. の Dr. V. J. Anhorn によって発表されたことを概説すると、まず触媒としてトリプロピルアルミニウムを用い、つぎのような反応を行わしめる。

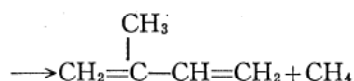
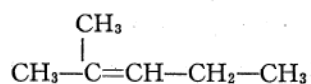


R = プロピル

ここに得られた 2-メチル-1-ペンテンは、ついで 2-メチル-2-ペンテンに異性化される。



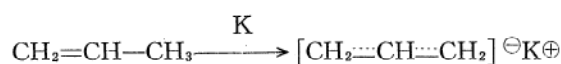
ここに得られた 2-メチル-2-ペンテンは熱分解によってイソプレンとされる。



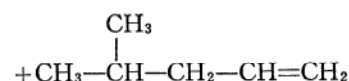
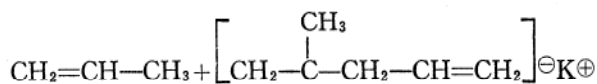
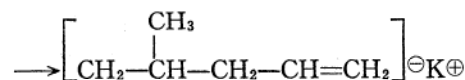
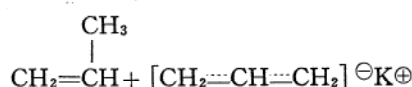
The Goodyear Tire & Rubber Co. は前述の方法によってイソプレンの工業的製造を実施しつつある。

この方法に対し、プロピレンの 2 量体化用触媒として金属カリウムを用いる新しい方法が Chevron Research Co. (Richmond, California) の Dr. J. S. Wilkes により発表された。

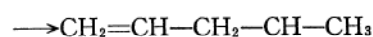
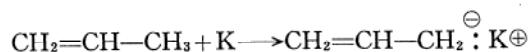
プロピレンは金属カリウムの作用によって



この中間体にプロピレンが反応すると



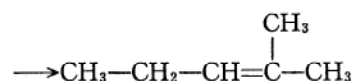
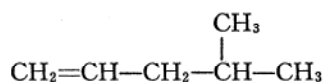
しかし上記の反応を割切って考えると、つぎのようになる。



ここに得られる 4-メチル-1-ペンテンは、ついで 2-メチル-2-ペンテンに異性化され、ついで熱分解によってイソプレンとされる。

上述の異性化はグラファイトに担持せしめた金属カリによって行われる。

4-メチル-1-ペンテンは最初 4-メチル-2-ペンテンに異性化され、ついで 2-メチル-2-ペンテンとなるわけである。

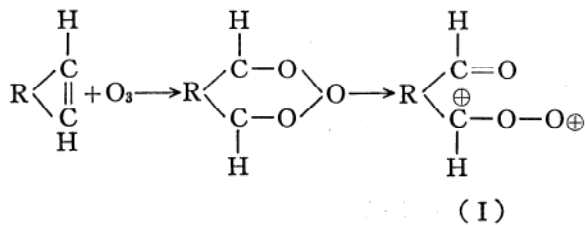


しかし、この方法の工業化に当っては、さらに多くの検討が必要で、たとえばカルシウム、マグネシウム、アルミニウムの珪酸塩に担持せしめた金属カリを流動または固定状態で反応せしめることも検討された。

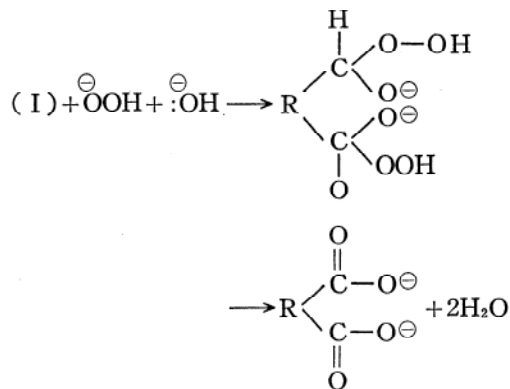
V. 酸化反応

ナフサの酸化による酢酸の製造については、2, 3の発表があったが、アニオン試薬の存在下におけるオレフィンの Ozonolysis に関して Amoco Chemicals Cor. の Dr. E. K. Fields の発表があった。

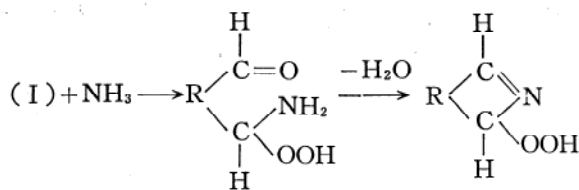
シクロオレフィンを Ozonolysis すると



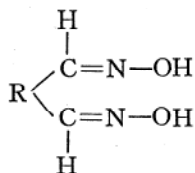
ここに生成した (I) はアルカリ性の過酸化水素の共存下では



一方アンモニアの共存下では

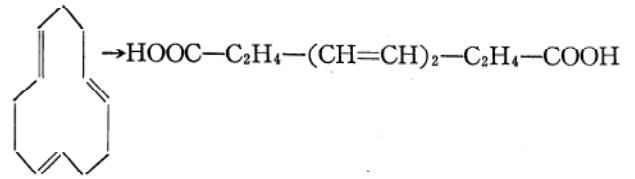
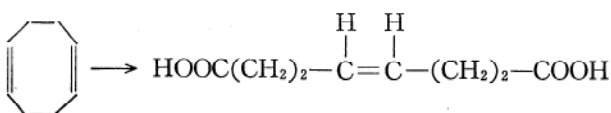


さらにアンモニアの代わりに NH₂OH を用いると

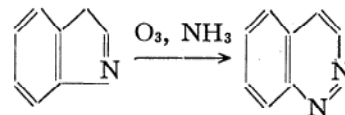
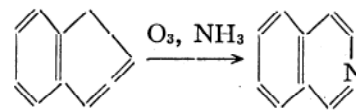
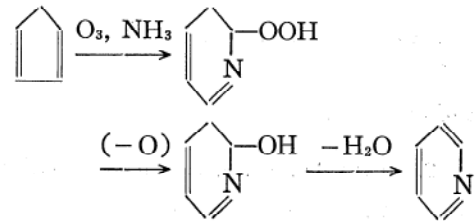


上述のように、アニオン試薬の共存下でオレフィンを Ozonolysis すると興味ある生成物が得られる。

たとえば



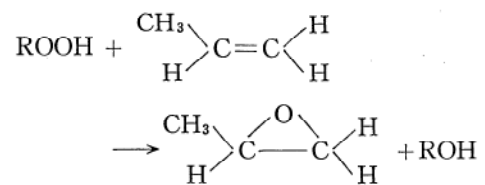
また NH₃ の共存下では



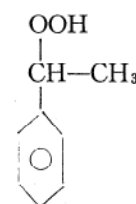
シクロペンタジエンからのピリジンの生成は興味深い。つぎに酸化反応に關聯して興味あることは、オレフィンのエポキシ化についての Halcon International, Inc の Dr. R. Landau の発表である。

プロピレンの直接エポキシ化による酸化プロピレン (PO) の合成については、各方面から強い要望がなされていることはここに述べるまでもないが、Dr. Landau によるとエチルベンゼンとプロピレンの混合物を酸化するとプロピレンの PO 化が円滑に進み、一方エチルベンゼンは最終的にはスタイレンとなる。

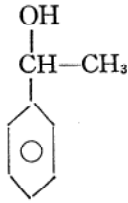
一般式を示すと



すなわちエチルベンゼンがまず酸化されて R-OOH 型のヒドロパーオキシド



となり、これが上式に従って PO と α-フェニルエチルアルコール



となる。

しかし乍ら、これらの反応を円滑に進行せしめるためには適当な触媒の撰択が必要であり、つぎの Table 2 に触媒の影響を示す。

Table 2. プロピレン-エチルベンゼン-HPO-エチルベンゼンの反応

触媒： すべてナフテン酸塩
 //濃度： 0.002 Mole 金属/ROOH/Mole
 反応条件： 110°C, 1 hr

触媒	ROOH 変化率 (%)	撰 択 率 (変化した ROOH 1mole 当り生成エポキシサイド Mole 数)
Mo	97	71
W	83	65
Ti	54	55
Nb	22	20
Ta	25	23
Re	100	10

上表からみると PO の生成のためには触媒として Mo が最もよいようである。

つぎにエチルベンゼン-HPO の代りに他の HPO を用いた結果を Table 3 に示す。

Table 3. ROOH+t-BuOH+プロピレン 触媒：ナフテン酸モリブテン

HPO	ROOH 変化率 (%)	撰 択 率 (%)
エチルベンゼン	92	83
キューメン	79	85
t-ペンチル	29	92

上述の Halcon 法は、エチルベンゼンを用いたときには PO と α -フェニルエチルアルコールが得られ、後者は脱水によってスタイレンとなる。

さてこの方法を工業的に考えるときに、PO の需要増加とともに、これに付随してスタイレンの副成が増加するわけで、PO とスタイレンの需要がバランスがとれて初めて工業的に有利となるのが欠点である。

この点ではアセトアルデヒド-プロピレンの混合物を酸化して PO と酢酸とを生成せしめる英国の ICI 法が優れているかもしれない。

アセトアルデヒドは最初酸化されて過酢酸となり、こ

れがプロピレンと反応して PO と酢酸を生成するとみられる。

因みに各種オレフィンの過酢酸によるプロピレンの PO 化の比反応速度をつぎの Table 4 に示す。

Table 4. オレフィンと過酢酸との反応速度

オレフィン	比反応速度
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	21
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$	27
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	56
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	450
シクロペンテン	925
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	5600

V. 石油のクラッキング

最近わが国でも空気の汚れについての公害問題が大きくクローズ・アップされ、石油からの直接的なイオウの除去が問題となりつつある。

石油の脱硫法としてはまず水素を用いることが問題となるわけで、そのためには水素をいかにして安くつくるかが問題であるわけである。

米国での水素の価格は安い天然ガスを原料とする結果 1m^3 当り 2~3 円といわれ、これに対し日本では 5 円内外と伝えられている。

石油コンビナートの中に水素センターをつくることも真剣に考えられつつある。

さて石油の分解によるアセチレンの製造に対しては、Plasma-jet による水素分子の分解によって得られる水素原子を石油に衝突せしめることが工業的に検討され初められた。

たとえば Plasma-jet によって水素分子を原子となし、これにメタンを衝突させると、アセチレンが得られるが、経済的には所要電力費が大きなキーポイントとなる。

報告によると 1 kg のアセチレンの生成に対し 10 Kwh を必要とするとされている。

電力価格のコスト・ダウンは原子力発電に大いに期待がもたれるわけであるが、米国においても従来の電力と同じようなものになるためには、今後 5 年またはそれ以上を要するとされており、よってアセチレンと同時にエチレンを生成せしめて経済的に有利に導くよう努力が払われている。

すなわち、アセチレン生成のときの余熱を利用して 2 次的に導入された炭化水素を主としてエチレンとするものである。

Plasma-jet 法, Arc 法, Spark 法何れが工業的に有

以下24頁へ