

# 石油のガス化について

三菱石油KK\* 研究課長 土屋 敦彦

## 緒 言

前世紀末石油は機械掘の成功からその大量生産が可能となり近代工業の発達に寄与したが、需要は灯、軽、重油から揮発油に移り1920年頃パイプスチルによるクラッキングが開始され副産するガス中の反応性に富むオレフィンを利用する有機合成化学が誕生した。石油化学工業という新しい名称で呼ばれ、石炭化学工業を凌駕しつつあり、現在米国では全有機製品の50%が石油から生産されており、10年後には75%に及ぶであろうと言われている。

石油の炭素、水素含有量はそれぞれ約85%、13%で石炭のそれぞれ約80%、5%に比して多く有機合成原料として適しており石油資源に恵まれた米国では早くから利用された。即ちアムモニア合成原料として従来の石炭ガス、電解水素の代りにメタンを主成分とする天然ガスのクラッキングにより水素を得る方法が1931年シエル石油のPittsburg工場で実施された。1952年の米国のアムモニア生産量250万屯の中120万屯が天然ガスからと推定されている。石油の部分酸化または水性ガス反応によるH<sub>2</sub>、COの製造も行われ合成原料ガスとして利用されている。オレフィン類はいわゆる製油所ガス(Rifinery Gas)中に多量に含まれており、これを利用して重合揮発油、アルキレート等燃料、アルコール、アセトン等の有機合成品が製造されている。現在前者は製油所で、後者は化学工場で実施されているが、その先駆をなしたのは1932年頃シエル石油のMartinez製油所におけるブチルア

ルコール、イソプロピルアルコール、アセトン等の製造開始である。当初最も利用されたものはブチレン、プロピレンであつたが、その後エチレンが最も重要なオレフィンとなつており、無数の有機製品の原料となつている。米国のエチレン生産量1950年約70万屯1952年80万屯、10年後には200万屯に達するであろうと推定されている。昨年末には世界一の日産325屯の工場が完成した由で、以てその規模の大きさが窺える。アセチレンもまた有機合成原料として重要な物質でありカーバイドから生産されていたが、レツパ化学の発展とともに需要は増

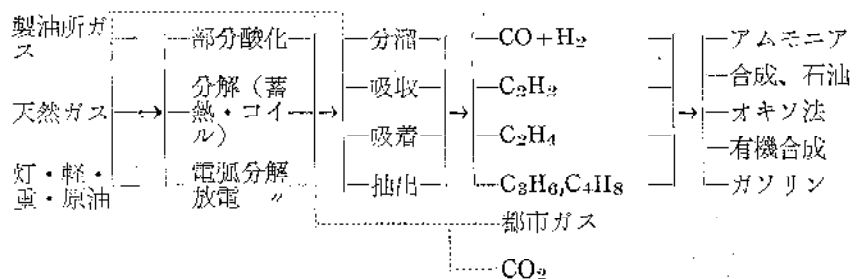
\* 東京都港区琴平町1、三友ビル

加しつつあり、石油系アセチレンの製造は1940年頃から企てられていたが最近漸く試験時代を終り大規模生産の緒についた。米国の1955年の生産量は5~50万屯、1960年100万屯と見られ、将来はエチレンの競争相手となり、またこれを凌駕するものと考えられる。

石油系都市ガスの製造も外国では古くから行われていたものであるが、我国では最近実施されトビツクともなつたので簡単に紹介したい。

## 1 原料および方法の概略

石油のガス化と言へば上述のように合成用ガス、都市ガス等を含むのでその原料としては天然ガス、製油所ガス、灯、軽、重、原油等が考えられる。天然ガス、製油所ガスそのままでは燃料に使用し得るのみであるから、当然これらを合成ガス化—Conversion—することが必要である。この方法としてはいずれの場合も分解(Cracking or Pyrolysis)、部分酸化等が用いられ分解には多管炉によるコイルクラッキング、蓄熱炉(Regenerative Furnace)による分解、放電分解等がある。生成粗ガスの精製には分溜、吸収、吸着、抽出等の方法が用いられている。



米国の原油および天然ガスの1955年、1957年の推定生産量はPaley報告(註)によればそれぞれ4億屯、7.5億屯、2.6千億m<sup>3</sup>、5千億m<sup>3</sup>であり、現在合成ガス原料としては天然ガスが最も多く用いられているが生産量の僅か数%に過ぎず1975年でも10%にも達しない。即ち原料的には全く問題はない。米国およびカナダの昨年の業種別、原料別工場数は第1表の通りである。

(註) W. S. Paley, President's Materials Policy Commission の長で1953年6月に米国の化学工業の将来に関する報告を提出した。

## 生産と技術

第1表 米国のおよびカナダにおける石油化学工業業種別、原料別工場数

原料種	天然ガス	製油所ガス	軽質溜出油	残渣油	エタン メタン	液化ガス (L.P.G.)	原油	計
アムモニア肥料	25	2	—	—	—	—	—	27
カーボンブラック	33	—	5	12	—	—	—	50
硫黄・硫酸	17	10	—	—	—	16	—	27
脂肪族誘導体	24	26	3	—	5	—	3	74
芳香族誘導体	—	2	40	—	—	—	—	45
計	99	40	48	12	5	16	3	223

なお天然ガス、製油所ガス等の組成は産地、原料油、運転条件で異なるがその一例は第2表の通りで、これらをそのまま或いは分別しガス化装置、合成装置に送る。

第2表 ガス組成の一例

原料油	天然ガス	製油式分解	非製油式分解	接触分解	T.P.C.	プラットフォームニング
		カリフォルニア 54%残渣油	同左	カリフォルニア灯 軽油	クワイト 原油	クワイト・ ナフサ
揮発油収率%		20	28	50	35	80
ガス量, m <sup>3</sup> /原料, kl		60	160	100	460	120
H <sub>2</sub>		2.0	2.1	10.4	14.7	46.7
CH <sub>4</sub>	73—99	41.2	19.3	7.8	40.0	4.6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		2.3	3.6	1.6	26.9	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4—24	21.2	18.7	4.9	6.3	6.2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		1.8	5.3	6.0	8.0	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3—10	16.5	16.0	15.0	0.6	10.9
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		1.8	1.3	1.0	0.8	
n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		3.5	3.6	14.6	1.3	
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2—6	1.1	6.4	7.6	0.7	6.6
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2—15	3.4	20.0	25.0		9.1
C <sub>5</sub> +	3—6	5.2	3.7	6.1	0.6	15.9
N <sub>2</sub>	0—8					
CO <sub>2</sub>	0—7					
H <sub>2</sub> S	0—7					

## 2 合成用ガス製造法

最初揮発油の製造を目的としたクラッキングはその収率を上げるため副生するガスを抑制するような運転条件が選ばれていたが、ガスの利用の成功とともにガスの製造を目的とするクラッキングが行われるようになった。

ガス製造を目的とする場合の運転条件は揮発油製造の場合とは逆にガスの重合を防ぐため出来るだけ低圧で反応時間を短くし、かつ収率を増すために高温が選ばれる。

### 2.1 エチレン製造法

プロピレン、ブチレン等は有機合成、或いは高オクタン揮発油の製造に用いられているが、現在でも製油所

の、或いはエチレン製造の際の副産物が利用されているに過ぎない。即ちオレフィン製造の目的はエチレンにあり、これを主目的とする分解が約20年前頃から行われ今日の石油化学工業の基盤を築いたのであるが、従来は主として天然ガスを原料にしており、エタンから75%、プロパンから48%程度の収率でエチレンを得ていた。また灯、軽油を原料とするものも建設されたが灯油からの収率は約32%、軽油からの収率は26%(重量)といわれる。最近重油を原料とする装置も建設された。なお合成用エチレンの純度としてはオキシアイド用85%、一般には95%、ポリエチレン用99%以上が要求される。

またアセチレンの水素添加によりエチレンを得ることも可能であるが前者は約8セント/ポンド、後者は4.5~6.5セント/ポンド(1951)であるから現状では考えられない。エタノールからのエチレンも捨てたものではなく資本が比較的少なくて済むので場所によっては有利であり米国でもまだかなり生産されており(1948年約1万トン)現在エチレンの輸送方法としてエタノール

が考えられている。(使用先で脱水して再びエチレンにする)。

#### 2.1.1. ○分解法(Cracking or Pyrolysis)

##### a. コイルクラッキング

揮発油製造を目的とする多管式加熱炉による分解と同様の方式で上記条件でエチレンの製造を目指すものである。Foster-Wheeler, Lummas 社(註)等で設計、製作されている。

(註) Refiner 32, 11, 130 (1953) には当初の4炉式に代りエタン、プロパン分解炉の2炉式のもの紹介されている。フローシートは紙面の都合で省く。

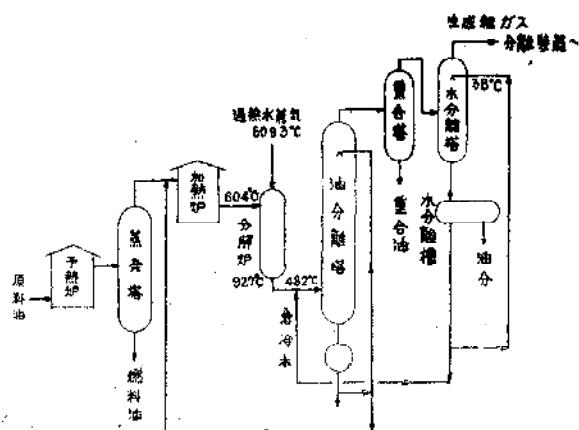
熱源はパイプスチルによる直接加熱であつて分解条件はいずれも約700°C-750°C、大気圧(0.2-2気圧)、反応時間は1秒以内である。本法の特徴は気相分解であり、廢熱回収を十分に行い熱効率を高めていることで、また天然ガスのほか石油溜分を原料となし得る点にある。水蒸気は生成ガスの分圧を下げ重合、炭素生成を防ぐために加えられ、量は原料1疋当り0.5-2疋である。

第3表に生成ガスの組成の一例を示す。本法で得られたガスから低温高压分溜により容易に99.5%のエチレンが得られる。また後述の Kellogg 法と同様過熱水蒸気を熱源とする管式分解法の実験が報告されている。温度は約980°Cで接触時間は0.015秒弱でエチレンの収率が良く炭素を殆んど析出しないという。(1)

第3表 各種エチレン製造法の生成ガスの組成(%)

原 料	エ チ レ ン					部分酸化法 (I. G.)
	コイルクラッキング	Dow法	T.T.C.	エタン	プロパン	
エタン	プロパン	天然ガス*	エタン	プロパン		
温度, °C	802	779	900-950	966	821	
圧力, kg/cm <sup>2</sup>	1.1	1.05				
反応時間, 秒	1.5	-	< 2	0.12	1.2	
変換率, %	71.1	-	51.5			
ガス組成, 容量%						
H <sub>2</sub>	40.8	9.4	9.6	44.8	20.6	27.0
CH <sub>4</sub>	2.9	21.9	65.6	10.5	35.4	8.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	36.5	19.7	10.5	33.3	29.0	31.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	17.2	0.5	4.8	6.4	2.5	17.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.6	24.5		0.4	6.3	(C <sub>3</sub> +2.5)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.3	0.6	5.9	0.3	3.8	(CO1.0)
C <sub>4</sub>	0.5	1.7	1.7	1.1	1.2	(CO <sub>2</sub> 1.4)
C <sub>5</sub> +	0.7	10.5	0.6	0.8	1.2	(O <sub>2</sub> 0.6)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>			0.25	2.4		0.5
N <sub>2</sub>			5.2			1.0
コークス, 対原料重量%				0.8	0.5	
* メタン 73.3 エタン 13.9 窒素 4.6						

第1図 Kellogg 式エチレン製造装置



英国で発明実施されている Catarole 法も多管炉を用いるリフォーミングで灯、軽油溜分を銅系脱水素触媒を用い1,5-3気圧、650-750°C で処理し芳香族を得る方法であるが、ガス収率が55%に達しエチレン含量も約13%でガス化装置とも考えられる。

b. 塔式分解法

上記の多管式反応炉の代りに塔型の反応塔を備えた型式のものである。第1図は Kellogg 式のフローシートである。

本法は原料をパイプスチルで予熱し、熱源として約1,100°Cの3倍量の過熱水蒸気を反応塔に送入し分解を起させる。その他の条件、特徴は前項の方法と余り変わらない。粗ガスは重合塔で副生ダイオレフィン、ブチレン等を重合させ還元塔でアセチレンをエチレンに還元した後、分離装置へ送られる。

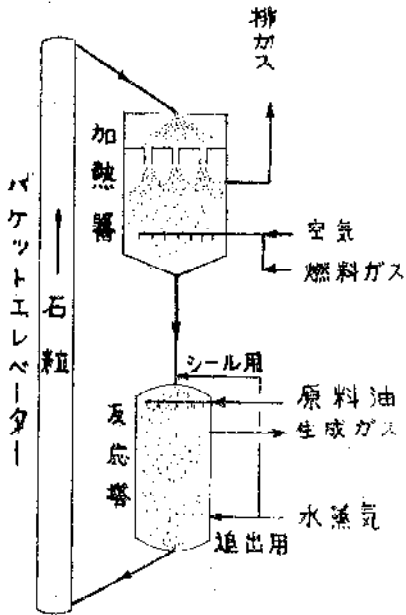
なお最近 Dow Chemical Co. では耐火物の表面に Mn, Fe, Co, Cu 等のオキサイドシリケートを配した触媒を反応塔に充填し800-1,000°C で選択的に分解を行うことにより精製を要しないエチレンの製造法を発表している。(U.S. 2,629,753) 沈着炭素は燃焼によつて除くいわゆる固定床式のものである。

T.P.C. (Thermofor Pyrolytic Cracking) 法は Socony-Vacuum Oil Co. で考案されたもので第2図はそのスケッチである。本法の目的と特徴は炭化水素の熱分解で問題となる高温と生成炭素とを石粒 (Pebble)

を循環させることにより解決しようとした点である。本法は流動式接触分解法に類似しており、触媒の代りに比熱が大きく破損磨耗し難い5-10耗の耐火石粒をバケツトエレベーターで循環し反応塔内で石粒上に出来た炭素を燃焼室で焼却し同時に石粒を820-930°C に加熱し分解熱源とするパイプを用いないので炭素による閉塞のおそれなく原料の選択が極めて自由である。反応時間は0.1-2.5秒、圧力は0.035kg/Cm<sup>2</sup>、蒸気量は対原料0-50重量%である。生成ガスの組成は第3表に示した。

(註) 1 R.A. Carpenter et al., Refiner 31, 4, 148 (1952)

第2図 T.P.C. 法フローシート



### 2.1.2 部分酸化法

エタンの部分酸化によるエチレンの製造はドイツ I.G. で行われているのが世界最初のものであつて年産 13,000 屯に達している。脱水素触媒を用い 95% 酸素でエタンの一部を接触面積を増すために  $1\frac{1}{4}$ " の耐火物の球を充填した炉内で燃焼させ、その熱によつてエタンを分解する。炉内温度は  $880^{\circ}\text{C}$  に達する。外熱を必要としないが価格の高い 95% 酸素を要し生成ガス中に CO 等を伴う欠点がある。しかし生成した  $\text{H}_2$  の一部も反応炉内で燃焼するのでエタンからエチレンへの脱水素反応が進行し One Pass 当りのエチレンの収率は大きい。U.O.P. でも本法同様の Autothermic 法を発表しているが、炉内は  $930\text{--}980^{\circ}\text{C}$ 、約 2 気圧で副生するアセチレンを水素添加によりエチレンに変える設備を附属させている。

## 2.2 アセチレン製造法

アセチレンを原料とする有機合成法の今日の発展は一にレツペに負うものであつていわゆるレツペ化学と呼ばれている。レツペは今次大戦中有機物の合成原料としてアセチレンに着目し、一般技術者の信念にも等しかつたアセチレンは爆發するという観念を打破しアセチレン化学の基礎および応用を確立した。戦後アメリカでもこれに注目しアセチレン化学工業を発展させるとともに天然ガスおよび石油を原料とするアセチレン製造法を研究発展させている。

### 2.2.1 カーバイド法

アセチレンを最も容易に純粋に得る方法は古くから知られているカーバイドを水と反応させる方法である。問題はアセチレンの原価、換言すればカーバイドの価格如

何により本法の採否が決定される。カーバイドが安価で容易に定常的に得られるならば本法は最も優れた方法であり、米国においては電力の豊富なナイアガラ地方で多量にカーバイドが生産されており、その全国生産能力は 1950 年 75 万屯、1955 年 150 万屯でその 60-70% が有機合成用に消費されると推定されている。我國の生産高は 1952 (昭 27) 約 60 万屯、有機合成用が約 9 万屯で 15% に当る。

### 2.2.2 熱分解法

天然ガス、石油等からアセチレンを得る方法はエチレン製造の場合と同じく熱分解反応を利用する。熱源としては再生炉による燃焼熱、空気、酸素の送入による燃焼熱、放電エネルギー等を用いる。一般に触媒を使用せず、 $1,400^{\circ}\text{C}$  以上の高温を要するので炉にはアルミナ、カーボランダムのような耐火物を用いる。分解反応で重要な点はエチレン製造の場合と同様高温で反応時間を短かくし生成物の重合反応等を防ぐため急冷することである。

一般には水素または水蒸気で希釈し減圧下で行う。Wulff 法は Wulff Process Co. の特許で 1950 年頃試験が開始され現在約  $3\text{万m}^3$ /月のアセチレンが本法により生産されており、9,000 屯/年の装置が計画されている。方法はアルミナ製チエツカーを積んだ蓄熱炉を用いて加熱、分解を交互に行うもので耐火煉瓦を充填した二つの炉に約 1 分毎に原料ガスを交互に送る。原料ガスは加熱により  $1,100^{\circ}\text{C}$  に熱せられた炉内を 60 米/秒で通り分解される。(約 0.04 秒)。

プロパンを原料とする場合原料、循環ガス、水蒸気の送入比は約 1 : 2 : 6 で炉内圧力は 0.5 気圧以下で操作される。生成ガスの一例を第 4 表に示す。Tennessee Eastman, Petroleum Chemicals, Ruhrchemie 社等で実施されている。

### 2.2.3 部分酸化法 (Sachse 法)

1935 年頃から Badisch Anilin Soda Fabrik で研究実施されていた方法で 1944 年爆撃により破壊するまで Oppau で半工業的に行われていた。本法は天然ガス中に含まれるメタンを一部酸化燃焼させるいわゆる Partial Oxydation 法であつてメタン 5 容酸素 3 容を別々に  $400^{\circ}\text{C}$  に予熱し特殊構造の混合部、燃焼部、水冷設備を持つアセチレン製造パーナーへ入れる。ガスを完全に混合する必要があり逆火が起らないように反応速度以上の流速 10 米/秒で通す。反応時間は 0.1 秒以内である。温度は  $1,500^{\circ}\text{C}$  に達し生成ガスを噴霧状の水で急冷する。

アセチレン 1 屯を生産するには炭化水素 4.3 屯、95% 酸素 4.9 屯、溶剤 0.005 屯、蒸気 4 屯、電力 (動力用) 1.5

-2KW を要する。熱効率はカーバイド法の55%、放電法66%に比して本法は75%で最も良い。生成ガス中のアセチレン含量は8.5-9%で一例を第4表に示す。Hydrocarbon Research, Monsanto 社等で実施されている。

2.2.4 空気酸化法 (Air Oxydation 法)

空気酸化法は Sachse 法に似ており酸素の代りに空気を用いるもので高価な酸素製造設備を必要としない代わりに予熱温度を高くする(約820°C) 必要があり、また生成ガス中のアセチレンの含有量は僅か3.5%に過ぎない。Danciger Oil & Refining 社等で実施されている。

2.2.5 放電分解法 (Schoch 法)

1942年頃 E. P. Schoch が研究に着手した方法であるが、H<sub>2</sub>, CO の製造に用いられるメタンの電弧分解の電弧の代わりに無声放電を用いたものでガスは1気圧またはそれ以下で電気反応室に入る。反応室の外筒に一方の電極があり、内部には他方の電極となつている細孔のある回転翼がある。放電によつてガスは約300°C以下で分解される。

第4表 各種アセチレン製造法による生成ガスの組成<sup>(1)</sup>

モル%	原料		生成ガス			都市ガス <sup>(2)</sup>
	天然ガス	Wulff 法	Sachse法	空気酸化法	Schoch法	東京ガス法***
H <sub>2</sub>	.....	61.4	51.3	24.3	42.2	19.7
N <sub>2</sub>	.....	.....	1.6	54.2	.....	2.8
CO	.....	3.5	26.3	9.4	2.1	2.2
O <sub>2</sub>	.....	.....	.....	.....	.....	2.3
CH <sub>4</sub>	84.3	22.6	5.8	3.6	39.2	35.9
CO <sub>2</sub>	4.3	1.5	5.9	3.5	1.0	1.8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	.....	9.0	8.5	3.5	9.9	.....
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	.....	0.9	0.1	0.2	0.5	20.8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6.8	0.2	.....	1.0	2.2	2.2
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> *	.....	0.5	0.4	0.2	0.7	.....
C <sub>3</sub> +**	4.6	0.4	0.1	0.1	2.2	12.3

\* 高級アセチレンを含む。 \*\* 高級パラフィンとオレフィンを含む。

\*\*\* 原料は重油 発熱量 10,243Cal/m<sup>3</sup>、ガス量 約1.5m<sup>3</sup>/原料 1l

2.3 ガス分離法

工業的には分溜法、吸収法、吸着法、抽出法等の4方法が実施されている。これらの方法は上述の様なガス製造装置の生成ガスの分離のみでなく、送入原料ガスの調製にも利用されている。

2.3.1 分溜法

最も一般的な方法で普通はガスを圧縮冷却液化し成分

の沸点差を利用して分溜によつて分離する。処理条件はガスの組成、求める製品とその純度によつて左右される。設計、運転に当つては水の除去、低温に耐える材質の選定に留意せねばならない。エチレン分離の場合の一例を述べると、原料ガス→30~40気圧、20°C→脱水剤塔→冷却、-10°C→脱メタン塔、塔頂-90°C、40気圧→エチレン塔60段、塔頂-20°C、27気圧→95%エチレン。材質としては3.5% Ni鋼が良く銅、真鍮はアセチレンドを生ずるおそれがあるから避ける。本法は冷却に要する動力費が大きく高圧操作では(エチレン塔、-26°C)除熱1,000 Kcalにつき2.1 KWH 低圧(-100°C)では0.54 KWH を要する。プロパン、エタンの熱分解のようにエチレンの含有量が多く、H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 等の永久ガスの少ない場合に有利である。

2.3.2 吸収法

H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 等が多い場合に吸収法が有利である。一般にはガスを圧縮し液化油を除き吸収塔に送入、吸収油と交流させた後、ストリツパーで吸収油からガスを追出す。吸収油としては芳香族の多いナフサ、灯、軽油等が使用される。一例を述べると粗ガスを30気圧に圧縮、液化油を除き吸収部、追出部からなる塔へ入れる。20°Cの吸収油を頂部から入れガスを吸収させ追出部で120°Cに加熱H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> を追出す。ついでストリツパーで29気圧、230°Cでエタン、エチレンを追出す。さらに分離が必要ならば分溜塔へ送る。最近この吸収、分溜を組合せた高圧、低温を要しないガス分離法が報告されている。<sup>(1)</sup>

2.3.3 吸着法

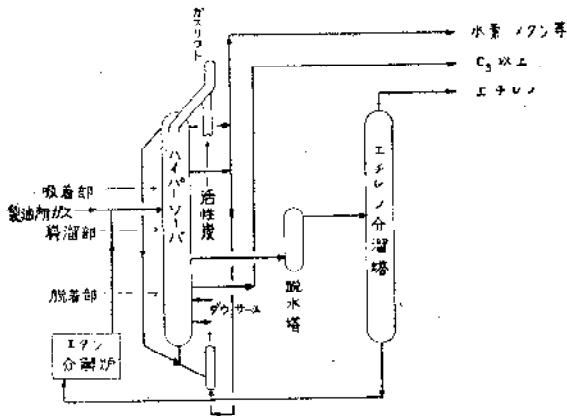
活性炭の吸着能を利用しガスを分離する方法が Union Oil Co. によつて發明され、Hypersorbtor 法と呼ばれ工業化されている。本誌は H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 等種々のガスの単離に適用出来るが第3図はエチレン分離の際のフローシートである。本法の特徴は流動法を採用している点で Hypersorbtor で吸着、脱着を連続的に行う。炭素の損失は1日0.7%、副資材としてエチレン1屯当り電力75 KWll、蒸気40屯を要する。

註(1) T. Happel et al., Chem. Week, April 28, 1951, P 17

(2) 田中三郎、燃協誌 32, 480 (昭28)

註(I) Chem. Eng. 61, 4, 260 (1954)

第3図 ハイパーソープシオンフローシート



### 2.3.4 溶劑抽出法

溶剤のガスに対する溶解力親和力の差を利用して特定ガスを分離する方法で吸収法のように分溜法を併用する必要がない。エチレンの場合にはこれが塩化銅と作用し  $\text{CuCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$  という附加物を作ること、モノエタノールアミンがオレフィンをよく溶解しパラフィン溶解し難いことを利用し硝酸銅、モノエタノールアミン、アムモニアの水溶液を用いてエチレンを分離する。Oppauでは硫黄化合物を除き、不純物として伴う、アセチレンを水添しエチレンとした後上記溶液で加圧下に処理した後減圧してエチレンを収得していた。なおオレフィンが硫酸に吸収反応させて分離する方法もあるが、これは最も簡単であるが、非可逆反応であるからアルコールの製造、アルコールを経ての合成にのみ利用される。

アセチレンの場合には溶解力の大きいジメチルフォルムアミド (DMF) を溶剤として用いる。DMF は常温、低圧でも 2,500 容のアセチレンを吸収する。Wulff 法と組合せて工業化されており 99% アセチレンが得られるという。

### 2.4 合成ガス ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) 製造法

天然ガス、石油を分解して合成用の  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  を作ることは最も早くから工業化されていたものでガス化の方法は既に述べたと同様の方法で (1) 蓄熱式分解炉によりメタン-水蒸気またはメタン-炭酸ガス反応を行わせる法、(2) 触媒を用い外熱により同様反応を連続的に行う方法(リフクオーミング)、(3) 部分酸化法、(4) 触媒を用いメタン-酸素-水蒸気の反応を行わせる方法、(5) Sachse 法により  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  を得る方法、(6) 流動触媒によりメタンを酸化する方法等がある。反応温度は  $1,400^\circ\text{C} \sim 1,500^\circ\text{C}$ 、触媒を用いる際は  $800 \sim 1,000^\circ\text{C}$  である。アムモニア合成原料を目的とする場合は石炭からの場合と同様にして生成ガス中の  $\text{H}_2 : \text{N}_2$  を 3 : 1 に調整する。アムモニア電当り  $1,000\text{m}^3$  の天然ガスを要す

る。メタノール合成は 1940 年代 Union Carbide 社が始めたのであるが、この場合  $\text{H}_2 : \text{CO}$  は 2~2.5 でメタノール電当り  $2,500 \sim 3,000\text{m}^3$  の天然ガスを要する。またこの合成<sup>(1)</sup>ガスはフイツシャー法 ( $\text{H}_2 : \text{CO} = 2$ )、オキソ法 ( $1 \sim 1.25$ )<sup>(註1)</sup>、ハイドロコール法<sup>(2)</sup><sup>(註2)</sup>等利用される。上述の諸法によつて得られるガスの組成はいくらか異なるので目的に沿う適当なものが選ばれる。

新潟の日本ガス化学工業株式会社では天然ガスから (1)の方法で現在 1,000 屯/月のメタノールを生産している。本格的とは言えないが本邦最初の石油化学工業である。

### 3 都市ガス製造法

石油を原料とする燃料ガス製造法も歴史は古いが我国では昭和 26 年頃から東京ガス、大阪ガス等で計画、実施されている。蓄熱分解、部分燃焼等による方法があるが、前者によるものが多い。これにも種々の型式があつて生成ガスの組成、熱量等が異なるが一般に油ガスの特徴は熱量が高く (約  $1 \text{ 万 Kcal/m}^3$ ) 石炭ガスの 3 倍容に当り貯蔵に適し運転、停止が極めて容易であるからピーク時に適している。組成の一例を第 4 表に示す。最近英国で発明された Segas 法は触媒を用いるもので油 1 立につき水蒸気 2 立、空気 7 立を要し  $4,500 \text{ Cal/m}^3$  のガス  $6.5\text{m}^3$  を得るといふ。

### 4 経済性について

現在米国の石油系アセチレン製造工業は創生期にあり経済的考察も多数<sup>(1)</sup>見られるが、その一つを掲げたものが第 5 表である。

なお精製法はハイパーソープシオンを適用したもので、いずれの場合も DMF による溶剤精製法より安い (1951)。

しかし現在 DMF が用いられていることから DMF の方が有利になつて来たものと考えられる。この場合総資本はプロパン、天然ガスを原料とする場合それぞれ 11 億、12.5 億円を要する。エチレンについての資料は見当たらないが、35~50 円/立であるからアセチレンは Wulff 法の

註 (1) オレフィン、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  からアルデヒド (還元すればアルコール) を得る方法。

(2) 天然ガスを原料とするフイツシャー法の一つで流動触媒を用いる方法。

(1) Chemical Week, April 28, 1951, P. 17; Chem. Eng. Prog. 49, 35 (1953); Ind. Eng. Chem. 45, 2596 (1953); Chem. Eng. News, Sept. 28, 1953, P. 3999; World Petroleum 24, 4, 37 (1953)

第5表 各種アセチレン製造法比較 (アセチレン年2,000万ポンド……9,1千屯)

方 法		Schoch	Sachse	空気酸化	Wulff
製 造 法		天然無声アセチレン ガス→放電	天然高温アセチレン ガス→燃焼	天然高温アセチレン ガス→燃焼	天然高温アセチレン ガス(メタン)→熱分解
生産原単位 (一トナリ)	天然ガス (1.87円/m <sup>3</sup> )	6.66m <sup>3</sup>	5.41	6.23	6.80
	冷却水 (28.5円/m <sup>3</sup> )	0.442m <sup>3</sup>	0.251	1.142	0.055
	水蒸気 (277.2円/屯)	自己副生	5.52屯	自己副生	自己副生
	電力 (2.52円/KWH)	12.5KWH	2.11	0.031	0.031
	燃料ガス (2.14円/1万Kcal)	……	1,294Kcal	9,610	14,414
粗アセチレン1トナリ製造費		48.00円	46.73	21.15	17.90
" 精製費		29.22円	28.83	48.47	28.35
精製アセチレン1トナリ全経費		77.22円	75.56	69.62	46.25
長	所	副産カーボンブラツクはゴム工業用	電力費稍少	電力費少	電力費、精製費とも少
短	所	カーバイド法以上に電力を要す	酸素製造設備を要す	精製費が多い	エチレンも相当できる

カ ー バ イ ド

石 灰 2100°C 氷		カーバイド	アセチレン
+ コークス 電気炉		→	→
生産原単位 (一トナリ)	石 灰 (4,680円/屯)	2.09屯	
	コークス (5,400円/屯)	1.32屯	
	電 極 (63.4円/屯)	88屯	
	電 力 (1.26円/KWH)	6,600KWH	
	カーバイド1屯当りの経費	22,248円	
アセチレン1トナリ当りのカーバイドの総費		75.64円	
アセチレン1トナリを発生させるための総費		13.70円	
製品アセチレン1トナリ当りの全経費		89.34円	
カーバイドは運搬、貯蔵に便利			
電力費が多い。			

(註) カーバイド(純度80%)は年産31,000屯として見積る。1ドル360円で換算。本邦ではカーバイド系アセチレンは80~100円/屯と推定される。

発展を考えると精製が容易で収率が多く誘導体合成費も少なくすむものが多いので、その進出が予想される。

また天然ガスも米国内においては需要増のため騰貴しつつあるので石炭ガスによるアムモニア合成も再検討されているが現状ではまだ前者の方が有利である。(1)

なお建設費は原油蒸溜装置処理量1屯当り1ドル熱分解装置4.6ドル、カーバイド法アセチレン製品1屯につき210ドル、石油系トルオール280ドル、Schoch法410ドルで化学装置の投下資本が桁違いに大きいことが判る。

註(1) Ind. Eng. Chem. 44, 2381 (1952)

### 5 結 び

我国でも石油化学工業の実現が望まれるが、灯、軽油を利用する企てはいずれも立消え、天然ガスを利用する新潟のメタノール合成が唯一のものである。本邦の天然ガスの可採量は730億m<sup>3</sup>と推定され、かなり纏つて出るのであるから発展が切望される。特に東京近辺の天然ガスの開発、利用は地域的にも有望であろう。製油所ガスについては石油化学を行うためには製油所の処理量最低5,000軒/日といわれているが既存の製油所の設備が3,000-4,000軒/日で分解装置も少ないので四日市、麻里布、徳山等の旧燃料廠の活用による石油化学の実現が望まれる。しかし接触分解、プラツトフォーミング等が建設、運転されているのでこれらのガスを近接化学工場と提携利用するのも一方法であろう。また原油を原料とする石油化学工場(製油を行わない)ならば300-600軒/日でも採算がとれるとのことで現に計画中と言われている。石油系、都市ガス中にはエチレンが20%も含まれているので、この利用が東京ガスで考えられているので、この場合生産と実験、研究が平行して行えるので経済的にも極めて有利であり成功が期待される。(29.7.10)