

水、フルフラール、アセトン、フェノール、  
f) 価格低廉なる事。

水、フルフラール、アセトン、フェノール、  
g) 沸点高く然も再生容易なる事。

水、フルフラール、フェノール、アセトン、  
等の諸条件を勘案し、結局、フルフラール（水4%を含むもの）が最適である事が確定的となつた。

フルフラールを助剤として抽出蒸溜を行う場合に、各成分の比揮発度の関係は次表の如くなる：

成分	比揮発度
i-C <sub>4</sub>	2.6
n-C <sub>4</sub>	2.020
n-C <sub>4</sub> <sup>≡</sup> (1)	1.718
i-C <sub>4</sub> <sup>≡</sup>	1.666
n-C <sub>4</sub> <sup>≡</sup> (2) Trans	1.190
n-C <sub>4</sub> <sup>≡</sup> (2) Cis	1.065
C <sub>4</sub> <sup>≡</sup> (1.3)	1.000

これより、ブタジエンの高純度のものを分取する最終的ステップとしては第2図及び第3図に示す方式が与えられる：

ブタジエン製造工程は非常に複雑であるが、オレフィン分離系統の大要は前記の通りである。いずれにしても沸点範囲の極めてせまい溜分の分離であるから、蒸溜段

数も200~100と云つた非常に高い塔が多数必要である。

## アセチレンの分離

石油系炭化水素の熱分解によるアセチレンの製造は、近年次第にその重要性を認められて来た。石油系炭化水素を熱分解して得たアセチレンは、カーバイドからのものと異り、水素及び他の炭化水素を混合して居るので、その精製が問題となつて来る。勿論、出来たままの10%以下のアセチレンをそのまま用いて反応させる研究も行われている。

アセチレンの分離、濃縮は水による選択的溶解を利用する方法が取られて来たが、近年、Dimethyl formamide (DMF) が優秀なるアセチレンの選択的溶解性を有する事が認められ、今後はこの溶剤が広く利用せられるであろう。

溶剤としての条件は、単に選択性が大きいのみならず、溶解度が大きい事が必要条件である。水とDMFを比較するに、選択性は水の方が大きいにもかかわらず、DMFが注目されているのは、溶解力が水の10倍以上である点である。同一量のアセチレンを溶解するのに、概略的に云つて、水はDMFに比し10倍の圧を加えるか、10倍量の溶剤を循環せねばならないから、動力費に於て当然不利な立場に立つ。

## ガス状オレフィンの利用

資源技術試験所\* 雨宮登三

東海硫安工業KK\*\* 藤井正一

石油精製工業の重要な工程の一つであるクラッキングに於ては、分解ガソリンとともに副産物として分解ガスが得られる。この分解ガス中には第1表に示す様な各種のオレフィンが含まれている。(1) また近年エチレン或はアセチレンを得るための特殊クラッキングも行われる。

これらオレフィンがリフォーミングプロセスからの芳香族と並んで石油化学工業の2大主要原料であることは今更いうまでもないが、その実際の利用はすでに米国その他で大規模に実現しており、例えば1950年に米国で石油化学製品の原料として生産された各種オレフィンは第2表に示す通りであつた。(2)

第1表 分解ガス中に存在するオレフィンガス

各 称	沸 点 (°C/760mm)	臨界温度 (°C)	臨界圧力 (atm)
エチレン	-103.7	9.9	50.9
アセチレン	-83.6	39.7	62.0
プロピレン	-47.7	91.4	45.4
イソブテン	-6.6	144.7	39.5
1-ブテン	-6.5	144	—
1:3-ブタジエン	-4.7	163	42.9
trans-2-ブテン	+0.3	—	—
cis-2-ブテン	+3.7	155	—

\* 埼玉県川口市  
\*\* 三重県四日市市



第4表 米国に於けるアルコール生産実績 (%)

原料	1944	1945	1946	1947	1948	1949	1950	1951	1953 *
糖蜜	32.50	27.83	24.64	18.12	38.75	33.88	31.45	22.10	—
穀類	32.50	41.22	29.69	13.30	9.44	3.05	0.74	23.82	—
合成	17.87	16.34	36.07	44.60	38.18	43.82	49.59	38.33	57.2
その他	10.02	9.54	1.03	1.64	1.50	5.64	8.52	0.46	—
半製品	7.11	4.82	6.70	16.58	9.40	6.56	8.68	7.48	—
馬鈴薯	—	—	1.07	4.30	1.32	5.73	0.03	6.65	—
亜硫酸パルプ廃液	—	0.25	0.80	1.46	1.41	1.32	0.99	1.16	—

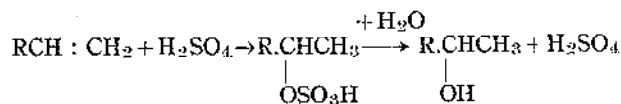
\* 1953年の合成アルコールの57.2%は全生産量に対する比率を示せるものである。

法を用いてエチレンより大規模に合成されており、原料別に見たエチルアルコールの生産実績の百分率は第4表の通りである。(4)

全生産量に対し合成エチルアルコールの占める割合は毎年増加の傾向を示しており、また最近の需要量増加のため急激にその比率は増加し、1953年には全生産量の半ば以上を占めるにいたつた。

濃硫酸法に対して稀硫酸(10%硫酸)を使用する稀硫酸法も1936年に特許を受けているが、(5)未だ工業化されていない。

濃硫酸法の主反応を一般式で示すと次の通りである。



原料ガスとしては純度40~95%のエチレンを用い得るが、各種オレフィンの硫酸吸収性は次の順序で増加するゆえ、原料ガスはプロピレン、ブテン等の高級オレフィン含有しないことが望ましい。

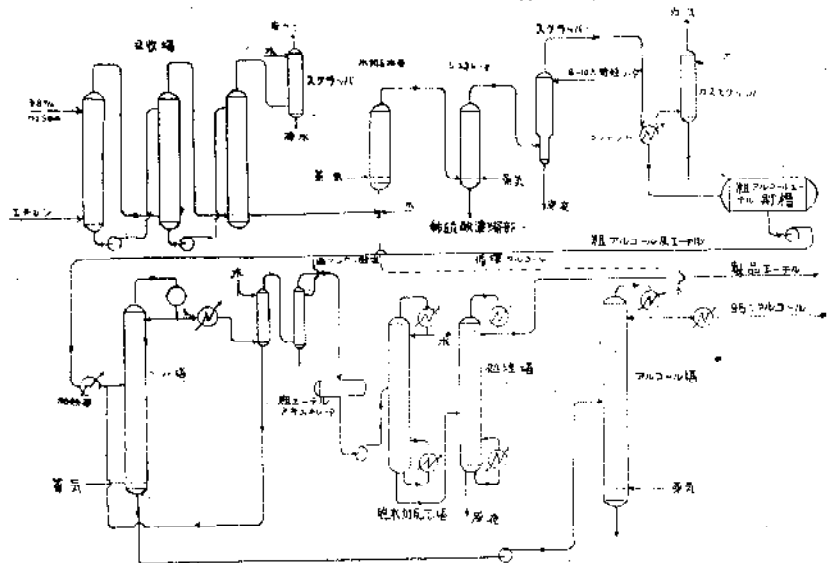
エチレン<プロピレン<n-ブテン<インブテン及び他の3級オレフィン。

吸収はオレフィンの種類に従つて50~98%の各種濃度の硫酸中にて行われるが、一般に硫酸濃度と吸収温度の関係は第5表に示す如きものである。(6)

副反応としてはエーテル、ポリマー、チアルキル硫酸等を生じ、ポリマー生成の難易も硫酸吸収性と同様な順序である。本法にて留意すべき問題は反応後の廃硫酸(濃度約35%)の経済的な回収及び濃縮である。濃硫酸法によるエチルアルコール合成の作業系統は第2図の通りである。

最近エチレンと水蒸気を触媒の存在下で直接反応させ

第2図 エチルアルコールの作業系統図

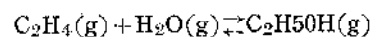


第5表 各種オレフィン-硫酸の反応条件

オレフィン	分子式	酸の濃度 (%)	温度 (°C)
エチレン	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	90~98	60~80
プロピレン	CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	75~90	25~30
1-ブテン	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	75~85	15~30
2-ブテン	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>		
イソブテン	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	50~65	0~25

てエチルアルコールを得る方法が、硫酸性と同様多くの人々により研究され、アルミナその他の金属酸化物や硝酸或は磷酸塩等が触媒として有効なことが判つた。(7)

然し

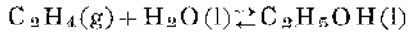


なる平衡系は Stanley, Youell, Dymock 氏等の研究の結果、エチルアルコールの濃度が小さいためと、他方硫酸法が簡単なため余り発展しなかつたが、(8)最近 Shell chemical Co. は磷酸系触媒を用いて、圧力70気圧、温度

**生産と技術**

約250°Cにて反応せしめ、収率95%でエチルアルコールを得る方法を完成し、年産6万觔の合成装置を Deer Park に建設した。同種の装置が British Petroleum chemical Co. の Grangemouth にも建設された。

以上の外、酸化亜鉛-酸化タングステン-シリカゲル触媒を使用した直接水合法がドイツで発表された。(9) 即ち

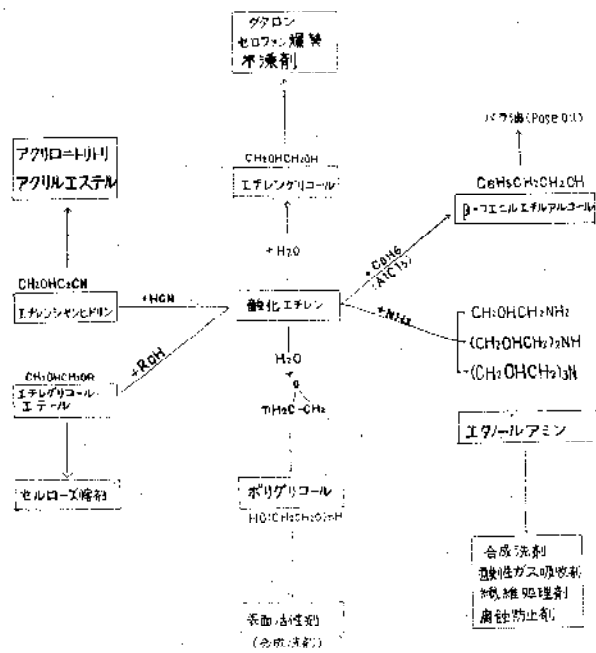


300気圧、250-300°Cで反応せしめ、生産量はエチルアルコール、11/日/1、触媒充填空間であると発表されている。

**ii. 酸化エチレン**

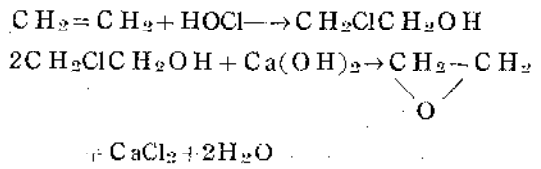
酸化エチレンはそれ自体として最終製品となることはなく、各種製品の中間体として利用される。即ちこれを原料とする各種誘導反応は第3図に示す通りである。酸化エチレンの製法にはクロルヒドリン法と直接酸化法とがある。

第3図 酸化エチレンの主要反応図



**(イ) クロルヒドリン法**

クロルヒドリン法は2段階に分れ、まずエチレンに次亜塩素酸を作用せしめてエチレンクロルヒドリンを生成せしめ、次いで消石灰にて加水分解して酸化エチレンを生成せしめる。



この際、副反応生成物として二塩化エタン及びデクロルエチルエーテルを生成する。

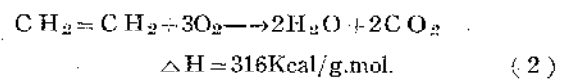
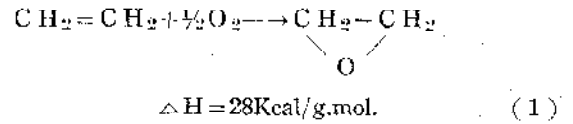
次亜塩素酸との反応速度は大きく、クロルヒドリン化の重点は次の2点である。

- 1、過剰量のエチレンを使用すること。
- 2、反応生成物中のクロルヒドリンの濃度を低く保つこと(約5%)。

加水分解反応はクロルヒドリン溶液に10%の水酸化カルシウム溶液を加え、約100°Cに加熱して行ふ。生成するガスは水分70%、酸化エチレン26%、二塩化エタン3%、その他1%等を含み、これを蒸溜して精製すれば、純度99%の酸化エチレンを分離することができる。

**(ロ) 直接酸化法**

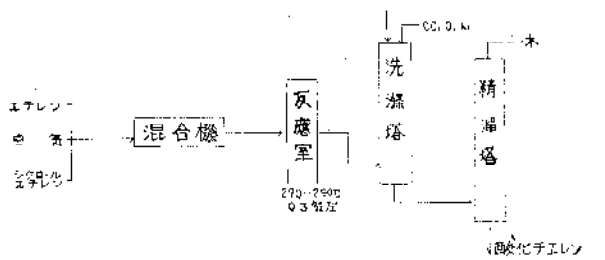
この方法は1930年 Lefart氏により発見されたものであり、アルミナを担体とせる銀触媒を使用して空気酸化が行われる。その反応機構は次の如きものである。



(2)式の分解反応は強い発熱反応で、その発熱量は(1)式の約10倍である。この様にエチレンの酸化反応は発熱反応であり、(2)式の分解反応を防ぐため温度調整が最も大切である。

本法は Carbide & Carbon Chemicals Corp (Port Neches, Tex) で始めて工業化されたが、その作業系統は第4図の通りである。(10)エチレン及び空気(1:10)

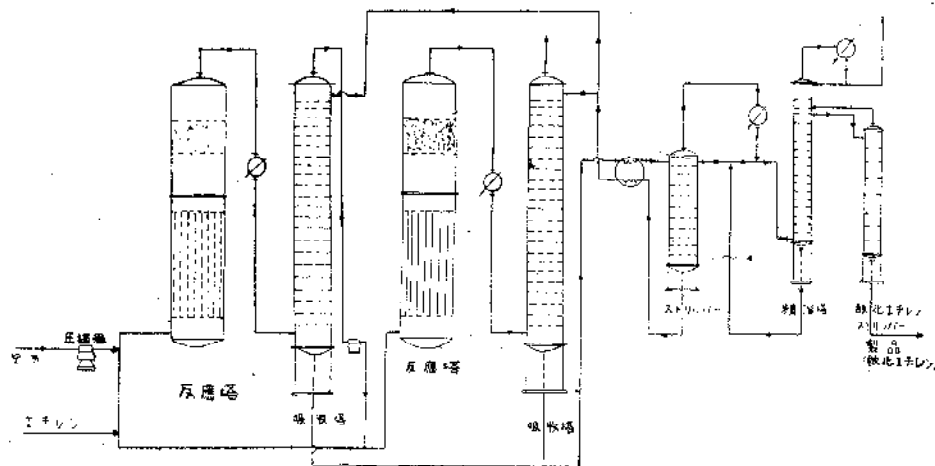
第4図 酸化法による酸化エチレン合成作業系統図



に少量のエチレンジクロライドを添加した混合ガスを、殆んど常圧下、270~290°Cで酸化銀-カーボラダム触媒上に通じ、約1秒間反応せしめるとエチレンの約55%が酸化エチレンに転化し、一部は燃焼して炭酸ガス及び水となる。塩素及びアルカリを使用しないので、収率は多少劣つても有利なわけである。この方法は Societe Naphthachimie (フランス)でも採用され、年産8千觔の装置が建設されつつある。また最近発表された Vulcan-

Atlantic 法は Vulcan Engineering Div, と Atlantic Refining Co. の協力により Lnmus Co. の設計にかかるものであり、流動触媒法を使用して部分加熱による2式の分解反応を抑制し、固定触媒床法に比し良成績(55~60%)を収めたと発表されている。(11)第5図はその

第5図 Vulcan-Atlantic 法作業系統図



簡単な作業系統を示すものである。

現在、米国を初め酸化エチレンを製造している各国では、クロルヒドリン法と直接酸化法の両法を行っており、両法の何れによつて酸化エチレンを合成すべきかは主としてエチレン及び塩素の価格に従つて決定すべきであるが、装置の建設費は直接酸化法の方がクロルヒドリン法の約2倍になっている。わが国では日本曹達がクロルヒドリン法によつて酸化エチレンを製造している。

### iii. ポリエチレン

ポリエチレンはエチレンの高重合物で、分子量が数万程度のパラフィンである。エチレン重合用触媒としては古くから塩化アルミニウム、金属触媒等が使用されていたが、これらの場合何れも液状重合体が得られるに過ぎなかつた。I.C.I. の E.W. Fawcett 氏等は(12) 1000気圧以上の高圧下でエチレンを重合せしめ、今日ポリエチレンといわれるものが得られることを明かにし、1937年英国の特許を得た。以来ポリエチレンはその特性の優秀なため急激な発展をした。最近のポリエチレン生産量並に生産能力の増加状況を示すと第6図に示す通りである。

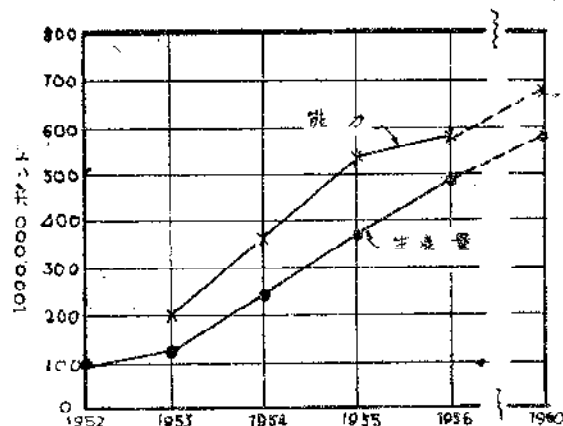
ポリエチレンの製法には一般に気相重合、溶液重合、乳化重合等の諸法があり、工業化の優劣はなかなか決しにくい、いずれの方法でも1000気圧前後の高圧と、酸素その他の触媒を使用する。各法についての詳細な説明は兎玉、(13)水谷兩教授(14)により発表されているので省略したい。わが国では京大兎玉研究室にて気相重合法

によるポリエチレンの製造試験を行つている。

ポリエチレンの研究は現在米国を初めとして非常に盛んであり、最近 Phillips Petroleum Co. は低圧重合(500 Psi 以下)法を完成した模様である。(15)

ポリエチレンは石油系又はフィツシヤー合成法パラフィンが随い性質であるのに反し強靱で可撓性があり、薄膜や繊維にし得る。炭化水素であるため力率、誘電恒数が低い等電気的特性が良く、高周波ケーブルの絶縁に必須のものとなり、その他化学的耐蝕性大きく、低温で脆くならない等の性質のため工業上に、また家庭用品としても各種の用途が見出される。本邦でも住友化学、積水化学の両社によりポリエチレンの製造が計画されている。

第6図 ポリエチレン生産量並に生産能力の増加



## 2 プロピレン誘導体

プロピレンを出発原料とする主要反応は第7図の如きものであり、米国に於けるプロピレンの部門別消費実績は第6表の通りである。(16)

エチレン誘導体の発達に伴い、最近プロピレン誘導体も大に開拓され、米国では1950年の全石油化学製品 730万噸の中 135万噸はプロピレン誘導体であつた。プロピレンの最大消費部門は第6表より明かな通り、イソプロピルアルコールであり、また最も新しいものにはプロピレンとベンゼンより生成するキユメンがある。キユメンを過酸化裂断せしめてフェノールと同時にアセトンを生成する所謂キユメン・フェノール法は新しい時代の開光を浴びて登場しつつある。



ii. アセトン

アセトンの石油系原料からの製法には次の如き方法がある。

- (イ) イソプロピルアルコールの脱水素反応
- (ロ) イソプロピルアルコールの酸化反応
- (ハ) キュメン (イソプロピルベンゼン) の過酸化裂断法
- (ニ) エチルアルコール、アセチレン及び醋酸よりの製法

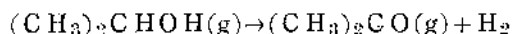
米國に於ては醱酵法によるアセトンの製造は第一次大戦の最中に始まり今日に及んでいるが、現在漸次、合成法の影響を受けて減少しつつあることは第8表に示す通りである。(21)

第8表 米國に於けるアセトンの生産状況  
(単位、百万ポンド)

年次	醱酵法	合成法	総生産量
1949	24,800	388,100	412,900
1950	23,705	458,786	482,491
1951	21,200	537,900	559,100

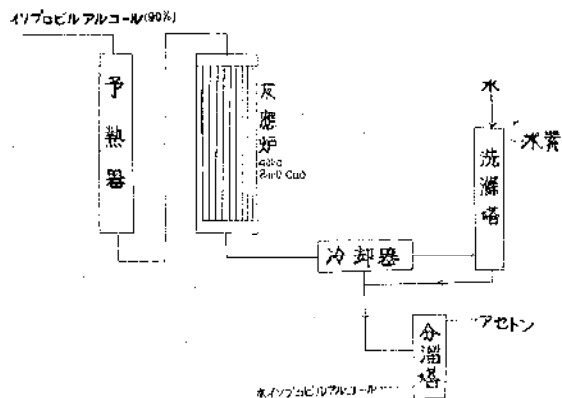
合成アセトンの大部分はイソプロピルアルコールからのものであり、現在このアルコールの70%はアセトンに変換されていると云われる。

- (イ) イソプロピルアルコールの脱水素反応  
この反応は次の如きものである。



本法の作業系統図は第8図の通りであり、原料イソプロピルアルコール(純度90%程度)蒸気を予熱器で400°C附近に加熱した後、軽石に附着せしめた酸化銅或は酸化亜鉛触媒を充填した管状反応管を通過せしめる。その際の反応温度は350~400°C、圧力は常圧~3気圧に保たれる。反応後のガスはアセトン、水及び未反応のイソ

第8図 イソプロピルアルコールの脱水素反応によるアセトン合成の作業系統図

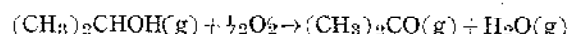


ロピルアルコールよりなり、これを冷却して水素以外を凝縮せしめるが、加圧下で作業すれば凝縮効率が向上する。水素ガス中にはアセトン蒸気が伴われるのでこれを水洗によつて回収し、凝縮液と併せて分溜塔に送る。分溜塔々頂よりアセトンが得られ、塔底より水及びイソプロピルアルコールが流出する。通常85~90%の収率を示す。

ドイツでも本法はフイツシャー法のC<sub>3</sub>~C<sub>4</sub>オレフィンの利用に関連して実施されている。(22)

- (ロ) イソプロピルアルコールの酸化反応

空気によるイソプロピルアルコールの酸化反応は金属触媒上にて行われ、次の如きものである。



本法は幾つかの作業上の困難がある。即ち強い発熱反応であるため、温度上昇による製品分解の誘発等その一例である。(23)

金属触媒としては銅、銀、ニッケル、白金等が提案され、海綿状銀触媒はイソプロピルアルコール-水共沸体よりアセトンへの酸化用触媒として使用されており、反応温度は650°Cである。

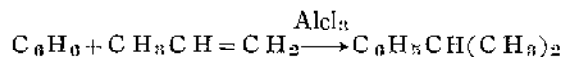
本法の作業系統図は第8図と同様であり、洗滌塔の上部からは水素の代りに窒素を主として排出する。冷却器及び洗滌塔中のケトンの回収を幾分容易ならしめ、かつ洗滌塔の所要水量を減少せしめるため、アセトンの生成は3~3.5気圧下で行われる。

脱水素反応あるいは酸化反応の何れが工業的に有利であるかは充分明かにされていない。前者は副産物として純水素を生成する利点を有するが、料燃費は嵩む。

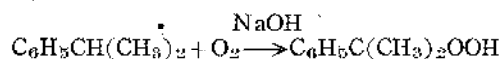
- (ハ) キュメンの過酸化裂断法

これはベンゼン及びプロピレンを原料としてフェノール及びアセトンを同時に得るという極めて興味ある方法で、基礎反応は Hock 及び Shon Lang 氏等によつて発見され(24)工業化は米英共同会社たる Hercules Powder-Distillers Co. によつて行われた。(25)

基礎反応は先ずベンゼンをプロピレンでアルキル化してキュメン即ちイソプロピルベンゼンを得る。これは通常のアルキレーション或は重合装置を用いて塩化アルミニウム触媒の存在下で行われ、燐酸、硫酸等も重合用触媒として用いられる。



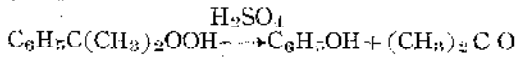
次にキュメンをアルカリ溶液中で90°Cで空気酸化を行えばキュメンヒドロパーオキサイドが得られる。



最後にパーオキサイドを10%硫酸で1時間加熱処理すれば、好収率(70~80%)でフェノールとアセトンが得

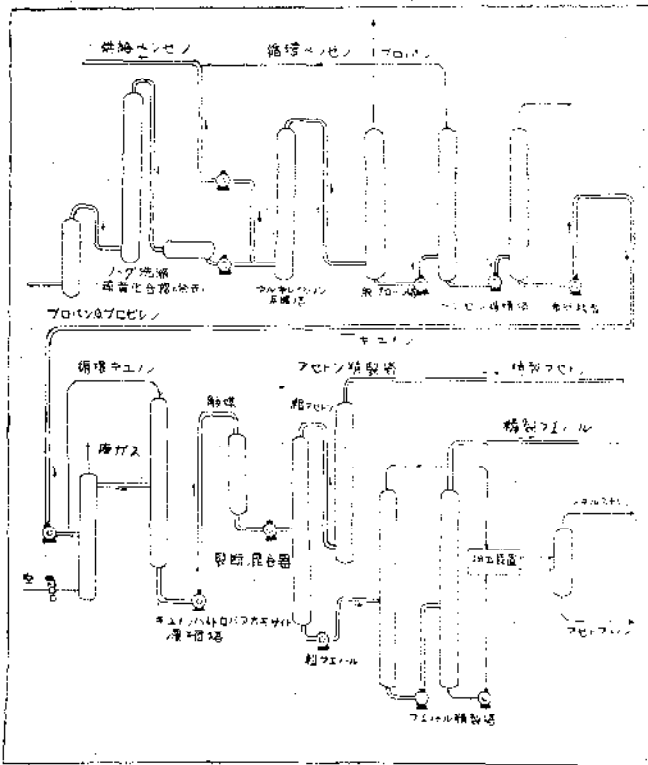
生産と技術

られる。



本法によるフェノール及びアセトンの合成プラントはカナダの Montreal に於て B.A. Shawinigan により工費 400 万ドルで完成された。該プラントは年間アセトン、800 万ポンド及びフェノール、1300 万ポンドの生産能力を有し、建設は M.W. Kellogg Co. により行われ、既に運転に入っている。また Hercules も工費 800 万ドルのプラントをニュージャージー州に建設中であり、<sup>(26)</sup>他に次の如き各社がキユメン法によるフェノール・アセトン合成プラントを建設中と伝えられる。<sup>(27)</sup>本法の作業系統図は第 9 図の通りである。

第 9 図 キユメン法作業系統図



第 9 表 キユメン法によるフェノール・アセトン合成工場建設状況

国名	会社名	工場所在地	生産能力 <sup>1)</sup> (萬/年)
米 国	Allied chemical	Frankford, Pa.	14,000
	Hercules	Paulsboro, N. J.	7,000
	Oronite	Richmond, Calif.	16,000
小 計			37,000
フランス	Rhone-Paulenc	Rousillon	16,000
	Piagil		7,000
小 計			23,000
ドイツ	Phenol-chemie Gmb. H.	Gladbeck-Zweckel	6,000

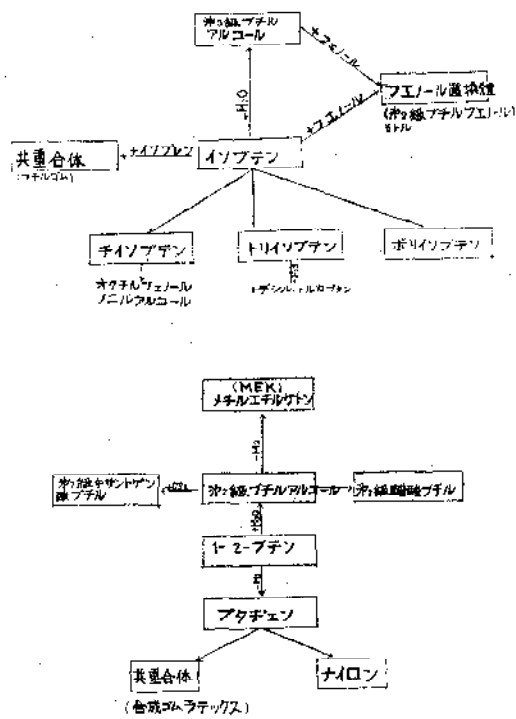
註 \* 生産能力はフェノールの生産量を指摘したものである。

以上の諸用途の外、注目すべきプロピレンの用途としてはアリルクロライドを経て合成されるグリセリンがあり、これも既に Shell chemical Corp により実現されている。

3 ブテン誘導体

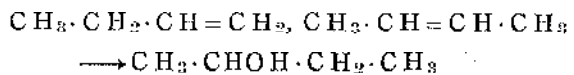
ブテンを出発原料とする主要反応を一括して示せば第 10 図の通りであり、C<sub>4</sub> オレフィン類は既に重合法、アルキル化法等によつてイソオクタンに変え、航空配合燃料に供するという大きな用途が拓けているため、合成ゴム製造関係を除けば、化学的用途の開拓されたものはいたつて数少ない。

第 10 図 ブテンの主要反応図



i. ブタノール及びメチルエチルケトン

加水反応の対象になるのは主として 1-及び 2-ブテンで、生成されるアルコールは専ら第 2 級ブタノールである。即ち



この際興味あるのは、両異性体のうちで 1-異性体の方が速かに加水され、2-異性体は硫酸により前者に異性化された後に加水を受けるという反応機構である。

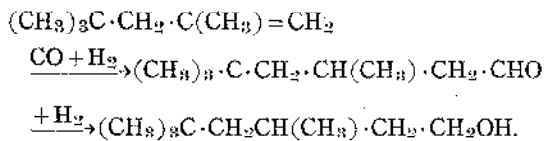
とも角この様にして得られる第 2 級ブタノール (米国の年産量は 1951 年度 7.5 万担) の大部分は、イソプロピルアルコール→アセトンの場合と全く同様な脱水素反応によつて相当するケトン即ちメチルエチルケトン (M.E.K.) に変えられる。このケトンは石油精製工業に於て脱



蠟溶剤として重要なばかりでなく、醋酸エチルに対抗する優秀な溶剤でもある。

## ii. ノニルアルコール

C<sub>4</sub> オレフィンの重合体イソオクラテンがイソオクタンの中間体であることはいうまでもないが、このものはまた天然にはなかなか得難い中級アルコールの原料となつてゐる。例えばダイソブテンを OXo 法で処理して C<sub>4</sub>O + H<sub>2</sub> を附加せしめるとノニルアルデヒドが得られ更に水蒸気添加すれば表面活性剤、可塑剤等の原料として貴重なノニルアルコールが得られる。



以上の外、C<sub>4</sub> オレフィンの用途としては香料、表面活性剤等の合成もあるが、量的には余り重要でない。

—参考文献—

- (1) Grause and Stevens, "Chemical Technology of Petroleum," Reinhold, 1942.
- (2) U.S. Tariff Commission 発表の数値より収録
- (3) 1940~1950年消費実績は U.S. Tariff Commission Report. 1955~1975年推定所要量は Materials Policy Commission Report による
- (4) Bureau of Internal Revenue Report より収録
- (5) Lewis, W.K., U.S. Pat. 2,045,785.

- (6) Pet Refiner., 33, 2, 143 (1954).
- (7) S. Berkman, J. Morrell & G. Egloff. "Catalysis," 730 (1941).; Gilliland, Gunness, and Barnless, Ind. Eng. Chem., 1936, 28, 370. (1936).
- (8) Ind. Eng. Chem., 27, 278~282 (1935).
- (9) F. I. A. T. 968.
- (10) Chem. Eng. 58, 6, 192 (1951).
- (11) T.E. Corrigan, Pet. Refiner, 32, 2, 87-9 (1953).
- (12) B. P. 471590.
- (13) 児玉信次郎: "最近の化学とその応用" 第4集, 123.
- (14) 水谷久一: "合成繊維合成樹脂"
- (15) Pet Refiner., 33, 6, 155 (1954).
- (16) U.S. Tariff Commission Report より収録
- (17) Faith, Keyes, Clark. Ind. Chemicals より収録
- (18) B. I. O. S. 131.
- (19) U. S. Pat. 2,050,443.
- (20) U. S. Pat. 2,055,720.
- (21) U. S. Tariff Commission Report より収録
- (22) B. I. O. S. 131.
- (23) I. C. I. U. S. Pat. 2,015,094.
- (24) Ber., 1944, 257; Armstrong et al., J. Chem. Soc., 1950, 666.
- (25) Chem. Eng., 58, 10, 215 (1951).
- (26) Chem. Eng., 60, 8, (1953).
- (27) Chem. Week., May 2, 30~39. (1953).

# 昭和30年第1号より新編集方針実施

生技産術の指導誌として発行されて来た本誌は明30年には第7年を迎えることとなりましたが新年を期し内容の拡充を実現し御愛読各位の御要望に応えたいと存じます。今度新たに設けられる頁は次の如くであります。色々の点で御参考になることと思ひます。

## 講義欄

在米本誌は出来るだけ広範囲の参考となる特集号を多数発行して参りましたがこの行き方を更に検討し全産業界必読の頁として本欄を設けました。これは長期連続掲載とし全編集完成の暁は堂々たる講座となるものです。先ず第1回に掲載されることに決定したのは“近代統計学”、著者は数学の権威・阪大理学部小川潤次郎氏が担当。更に内外に原子力の平和利用を力説され斯界の大斗として有名な浅田常三郎教授が“原子の工業的応用”を担当されます。

## 学内研究ニュース

総合大学の実現を達成した大阪大学の研

究は特筆すべき数々の成果を発表されてはいますが産業界に貢献するような内容の研究を一刻も早く紹介する研究の窓がこの欄です。工・理学部、産研は勿論法・経・文・医・商各学部で生産に関係ある本内容のものは速に分り易く発表されます。

## 隨筆頁

本誌は今日まで余りに内容が堅過ぎると云う評を頂戴してはいますのでこの頁を設けて息抜きをすることにします。学内で軽妙な筆で鳴っている方々は勿論、産業界の代表的な人々を選んで技術者の隨筆グループを作つてます。御期待下さい。