LPGの化学工業への利用

—昭和33年9月18日例会講演—

三菱商事株式会社 岡 匡 彦

要旨：—LPG (Liquified Petroleum Gas) は逐年エネルギー源としての利用が増大している。米、英、伊、独におけるLPGおよび天然ガスの利用の現況を概説し、わが国におけるこれが化学工業への利用の経済性を価格、供給の安定性などの点より論じたが、LPGの価格は日本で20,000円/tであり、単に水素源として利用するのは極めて不得策であり、その特徴を生かして利用すべきである。その利用法として 1) オレフィンの製造、2) アセチレンの製造、3) 空気による部分酸化、4) ニトロ化合物の製造、5) その他の合成などがある。

I. LPG とは何か

いわゆるLPGとは、Liquified Petroleum GasまたはLiquid Petroleum Gasの略称であり、加圧または冷却下に液体となるが、常圧、常温においてはガス体となる炭化水素をいう。主としてプロパン、プロピレン、n-およびiso-ブタン、ブチレンをいう。なお時にはエタン、エチレン、ペンタン、ペンテンを含むこともある。

これらは主として油田地帯に噴出するケーシングヘッドガスまたは製油所で原油処理に際し発生するトップガスを低温にて加圧液化し、輸送に便利な状態にしたもので、

1. 油田地帯には非常に多量に産出する。
2. 価格が低廉である。
3. 発熱量が高い。

などの理由から逐年エネルギー源としてその需要が増加している。

またこれより沸点の低いメタンを主成分とした天然ガスも、これまた各国において広く利用されており、米国の北東部、ドイツ、イタリア、わが国の新潟地方などでは単に熱源としてのみならず、化学工業原料としても使用している。このメタンを主成分とした天然ガスはクラッキングしてアンモニア用合成ガスを製造することは、前記LPGより一層容易であるが、これを遠隔地へ輸送することは非常に不利であり、特に海を越えて輸入の対照とすることは経済的に引合わない。

II. 各国のLPG並に天然ガスの利用

LPG並に天然ガスの利用が最も進んで居るのは米国である。米国でLPGを使用し始めたのは1910年とされているが、数量の増加が目立つてきたのは1930年以降である。(第1表参照)

これらの産地は主としてTexasおよびOklahoma州近郊の油田地帯の石油系の湿性ガスで、パイプライン

第1表 販売用LPガス生産量 単位：米ガロン

生産量 合 計 1,000 gal	家庭用 および 自動車 用燃料 ※	一 般 工 業 用 (1)	都 市 ガ ス 用	有 機 合 成 化 学 用	合 成 ゴ ム 用
1922	223	(1928年以前LPガス販売は充填ガスに限定された)			
1925	404				
1928	4,523	2,600	400	1,500	
1930	18,017	11,800	2,200	4,000	
1935	76,855	21,380	47,894	7,581	
1937	141,400	40,823	62,610	11,175	26,792
1940	313,456	134,018	124,482	20,285	34,671
1944	1,060,156	445,617	254,590	45,879	151,985
1945	1,276,766	533,262	256,577	53,849	224,291
1950	3,482,567	2,022,464	355,456	251,694	624,468
1951	4,227,275	2,456,804	269,408	281,692	844,507
1952	4,477,379	2,636,736	338,959	259,697	870,990
1953	4,932,009	2,977,418	374,233	222,430	967,427
1954	5,125,533	3,174,012	401,615	191,932	1,050,239
1955	5,996,483	3,453,200	556,371	213,760	1,366,942
1956	6,635,763	3,774,492	659,730	212,293	1,571,147
1957	6,907,700	3,943,300	668,900	203,500	1,665,500

※ 家庭用の他に灌水、トラクター燃料、雑草焼刈、孵化、などの用途も含む。また工業用利用のものを除き一般販売業者より販売のLPガスも含む。さらに1950年以降においては、内燃機関用燃料の生産者並びに卸業者の直接販売分も含む。
1951年以前の各年は内燃機関補給燃料用LPガスを含む。

ンで大都市および工業地帯に送られているが、一部は産地でプロパンブタンを液化し、LPG として Gulf 湾より New York 周辺向けに 7,000t 級のタンカーで輸送している。米国内の大口価格は gal 当り 3~5¢ である。

英国においてはロンドンの都市ガス用にシェルヘブンの Shell 石油製油所の排ガスを高圧輸送して使用していることは著名なことであるが、今回 Constock Liquid Methane Corp. と契約し、ベネゼラより液化メタンを輸入して前記石油ガスと共に水性ガス化して使用する由である。7,000 屯級の船に液化メタンを 2,000 屯積載して輸送する計画であり、これが液化メタン輸送の Test Case となるようである。過日來日した Warren Petroleum Co. の Dr. White の言葉では、本件に関しても相談は受けたがメタンのごとき低沸点の液体の輸送は不利なので辞退したとのことであったが、この計画の成行きは注目すべきことと思う。

イタリーは米国に次ぐ LPG 並に天然ガスの利用国であり、ポー河畔のガスは湿性ガスであるために C₃, C₄ 溜分は LPG として利用している。

なおイタリーの Gas 価格は 1m³ 当り下記のとおりである。

用途別	井戸渡価格	輸送費	税金	合計
燃 料 用	Lit. 6.00	4.70	1.50	12.20
	¥ 3.48	2.73	0.87	7.08
化学工業用	Lit. 1.40	4.70	1.50	7.60
	¥ 0.81	2.73	0.87	4.41

ドイツにてはオランダとの国境の炭田地帯の岩盤下に天然ガスが多量に埋蔵されており、Chemical Works Hüls はこのガスを直径 1m のパイプにて 80km 引き、電弧分解によりアセチレンを製造している。ただし電弧分解法は同社独特の技術であるが、電力費が嵩むため、目下 LPG の熱分解による製法に切替えるべく実験中の由である。

Ⅲ. 化学工業への利用

工業原料としてはその価格と供給の安定性を無視することはできない。価格と量により使用方法は変わってくる。また如何に安価な原料でも供給状態が不安定では工業原料としては使用できない。ついては今日の話題ではないが一応価格の概念を得て置きたい。

価格は幾らか。

(1) 原産地 ベネゼラ或はメキシコ湾周辺の LPG の工場渡し価格は 1米gal 当り 3~4¢ (1t 当り ¥5,300)

(2) 日本へ持つてきた場合 長期契約で 1米gal 当り 11½¢ (1t 当り ¥20,000)

またプロパンまたはブタンの 95% 以上の溜分はそれぞれ 1米gal 当り 13¢ (1t 当りプロパンで ¥24,400 Butane で ¥21,200)

供給の安定性

その埋蔵量は無限に近く、輸送設備さえ充分間に合うならば供給量の不安はないようである。ただ LPG の供給のためには油田地帯に相当大規模なガス液化設備、貯蔵タンクなどを必要とする。しかも油田地帯に特有な政情不安を考慮すると、ガスは随所に在つても無闇に飛び着く訳には行かぬ。また組成の点で硫黄化合物などの好ましからざる不純物を含有するものもあるために、確実に御奨めできる LPG の価格は前記に近きものと御承知願いたい。

価格は前記のごとく (1t 当り約 ¥20,000 するので、LPG はこれを矢庭に分解してアンモニア合成用ガスとすること、これは一番損な使用法である。合成用水素を得るためなら排ガス或はメタンガスで充分でありかつメタンガスの方が分解も容易である。LPG をアンモニア用水素源に使用することは米国内でも成立していない。LPG の特徴を生かし、上手に利用する必要がある。

LPG の化学構造は

- (1) パラフィン鎖の炭素骨格を持つており、
- (2) しかも油田系の LPG は直鎖構造のものである。

まずこの性質を利用し、しかる後その排ガスをアンモニア製造に使用すべきと思う。

Ⅳ. LPG の利用方法

(1) オレフィンの製造

クラッキングすると好収率でオレフィン類を得ることができる。ガソリン或はナフサのクラッキングに比較し、一般にいえることは

歩留りがよい、設備が小さい、操作が簡便である。副生物が少ないなどの利点がある。米国においてオレフィン製造用に LPG を取上げている第一の理由は、副生物の少ないためである。直溜ガソリン或はナフサをクラッキングする場合は多量の不飽和ガソリンおよび芳香族ガソリンを副生する。或る工場ではこの副生物よりベンゾール・トルオール、キシロールを製造しているが、この方法が経済的に成立するや否やは一つにこの副生物は如何に処理するかに懸つている。この副生物は再びクラッキングしても、求めるオレフィンの収率は極端に低下するし、自動車燃料として使用する

ると気筒が汚れるなどの障害がある。一例を掲げるとエチレン 10万 t 製造するためには、原料直溜ガソリン 55万 t を要する。これに対して副生分解ナフサ 187,000tを生ずる。これを原料として得られるベンゾール、トルオール、キシロールは合計 82,000t である。この数字はわが国のタール系の年間生産量の合計 120,000t と比較すると軽視できない量である。

副生物少なく且目的のオレフィンを歩留りよく製造するために、LPG を使用したエチレン、プラントが特に米国においては大規模なものよりむしろ最少経済単位の設備が急増している。

(2) アセチレンの製造

従来の Sachsse 法がメタンガスを原料としたために工場の立地条件に制限を受けているのに対し、LPG を原料する諸法が既設工場のアセチレン供給用に諸社にて研究され始めたのは数年来の新傾向のように見受けける。Eastman 法 (Pet. Week Dec. 20, 1957, Chem. Eng. Progress Jan. 1958 参照)

さらに Societe Belge de Lasote, Höchst, Hüls 社など米欧共に LPG よりアセチレンの製造研究が進められている。只この方法はいずれの方法にても常にアセチレンと等量より以上のエチレンを副生する。今後はこのエチレンの処理方法が重要な課題となるように見受けける。

(3) 空気による部分酸化

本法を企業化した著名な例は Celanese 社である。炭化水素の酸化速度は炭素の級により甚しい差がある。第一級、二級および三級炭素の酸化速度比は 300°C においては 1:3:30, 600°C に於ては 1:2:10 といわれている¹⁾。

メタンの酸化は最も困難であり、常圧では 600°C に於いてはじめて酸化される。

エタンは 425°C、プロパンは 350°C にて酸化が始まる。爆発限界を避けるために酸素または空気過剰にて反応させるか、または炭化水素を過剰にて反応させるか、いずれかを採用するが、メタン、エタンは反応生成物が極めて低濃度となり、捕集が困難にて企業としては成立しない。プロパン以上のガスについては Celanese Corp. of America が 1944 年以来大規模に企業化しているので、その概要を申述べる、製品の明細は第2表を参照されたい。同社は LPG を原料とし、製品の目的に応じて原料ガスを変え、気相および液相で空気酸化している。

第2表 プロパンおよびブタンの酸化製品(セラニーズ社)

I. 一次製品

a. 酸

酢酸

プロピオン酸

ラク酸

b. アルコール

メチルアルコール

n-プロピルアルコール

iso-ブチルアルコール

CS-203 (n-ブチルアルコール iso-ブチルアルコール混合物)

CS-301 (sec-ブチルアルコール n-プロピルアルコール混合物)

CS-901H C₄~C₆ アルコール

CS-902H 高沸点アルコール混合物

c. アルデヒド

フォルムアルデヒド

アセトアルデヒド

d. エステル

酢酸エチル

エチルアングリコールジアセテート

e. ケトン

アセトン

メチルエチルケトン

CS-601 (MEK 基混合溶剤)

f. 酸化物

1,2-プロピレンオキサイド

混合ブチレンオキサイド (非市販)

II. 二次製品

a. 酢酸

無水酢酸

酢酸ソーダ

酢酸n-プロピル

酢酸n-ブチル

CS-203 アセテート

CS-301 アセテート

CS-901 アセテート

b. アセトアルデヒド

酢酸

ブタノール

ブチラルデヒド (非市販)

クロトンアルデヒド (非市販)

酢酸ビニル

プロピオン酸ビニル

3-メトキシブタノール

高級アルコール混合物

2-エチルブタノール

c. フォルムアルデヒド

パラアルデヒド

トリオキサン

フォルムセル

メチラル

トリメチロールプロパン

- ペンタエリスリトール
メチルイソプロピルケトン
- d. プロピオン酸
プロピオン酸ソーダ
プロピオン酸カルシウム
- e. プロピレンオキシド
1,2-プロピレングリコール
ジプロピレングリコール
- f. 混合ブチレンオキシド
1,3-ブチレングリコール
2,3-ブチレングリコール
- Ⅲ. ポリオール (アルドール製品)
- a. ペンタエリストール (PE)
b. トリメチロールプロパン (TMP)
c. トリメチロールエタン (TME)
d. アンヒドロエネアヘプチトール (AEH)

第 3 表 mol. %

酸化生成物	原 料 ガ ス			
	プロ パン	プロ ピレ ン	iso ブタ ン	iso- ブチ レン
フォルムアルデヒド	1.25	1.00	1.05	1.02
アセトアルデヒド	1.50	1.50	0.82	0.30
メタノール	1.20	1.12	0.62	0.12
アセトン	0.11	0.02	1.35	1.90
n-プロパノール	0.04	0.04	—	—
iso-プロパノール	0.05	0.06	0.04	—
プロピレンオキシド	0.12	0.58	0.14	0.12
プロピオンアルデヒド	1.09	0.09	0.05	0.20
アクトレイン	0.04	0.14	0.12	0.03
ブタノール	0.05	0.06	0.17	0.45
合 計	% 4.45	4.61	4.33	4.14

(1 回通過の転換率)

アセトアルデヒドおよびフォルムアルデヒドを製造するためにはプロパン-プロピンを原料として気相酸化を行う。

アセトンを製造するためには iso-ブタン, iso-ブチレンを原料として液相酸化を行っている。

n-ブタン, n-ブチレンは使用しないらしい。これは米国においてもブタジエン原料として貴重なガスで

あるためと思う。わが国においても都市ガス用に LP G を輸入する場合, n-ブタンだけは分離して合成ゴム用に活用すべきではないか。

本法では多数の副生物を生じ, これらの综合利用を必要とする。(第3表参照) 最少経済単位はアセトアルデヒドで日産 100t 位のものである。

(4) ニトロ化合物の製造

米国 Commercial Solvent 社は一連のニトロパラフィン類を工業規模で製造している。メタンおよびエタンは反応性に貧しいので使用しない。主としてプロパンと硝酸を 400°~450°C で気相で反応させ, 年間 5,000t のニトロ化合物を製造している。反応生成物は

これらの製品は溶剤, 燃料添加剤, アルキルアミンの製造原料, ニトロメタンはクロロピクリン原料に使用する。

(5) その他の合成

本品を直接塩素化することにより諸種のハロゲン置換体が得られる。トリクロロエチレン, パークロロエチレンと同一目的に脱脂剤として金属工業に使用されている。

米国のビスコース人絹工場にて二硫化炭素の製造を天然ガスとイオウより行っている例がある。また将来の問題ではあるが, プロパン或はブタンとアンモニアの部分酸化による。アクリロニトリル或はメタアクリロニトリルの合成は可能なことと思う。

以上, 商人のみた LPG の化学工業への利用の一端を述べ御参考に供した。

文 献

1) *Erdöl und Kohle.*, Feb (1958)

Utilization of L.P.G. in the Chemical Industries

by Masahiko Oka

(Mitsubishi Shoji Kaisha, Ltd.)

SYNOPSIS:—L.P.G. (Liquified Petroleum Gas) has been gradually utilized as an energy source. The author summarizes the outline of the present status of L.P.G. and natural gas in U.S.A. England, Italy and Germany. He also discusses on its commercial problems, cost stability of supply, etc. and concludes that it may be very disadvantageous for use only as hydrogen source, because its price is 20,000 yen/tin Japan. The profitable utilization processes are as follows: 1) preparation of Olefins, 2) preparation of acetylene, 3) partial oxidation by air, 4) preparation of nitrogen compounds, 5) other syntheses.