エチレン製造原料*

平川 芳彦**

まえがき

わが国石油化学工業が生産を開始したのは1957年のことで、まだわずかに9年しか経っていない。それにもかかわらず、その原料のナフサ不足が叫ばれ、ジョイントだ、輸入だと騒いでいるのはなぜだろうか。一口にいうならば、わが国石油化学工業の成長率が生産金額で8年間平均92%という高度成長を成し遂げ、今なお30%以上の成長を続けているということである。

石油化学工業の規模を示すのにエチレンの生産数量をもってすることがある。これはエチレンが石油化学製品中間体として最大の需要を持っており、その生産に関連してプロピレン、ブタジエン、芳香族炭化水素などの副産物を副生して、エチレンの生産自体が石油化学工業の中心をなしているからである。わが国でエチレンの生産が始まったのは1958年以来のことで、7年間のエチレン生産実績の年間平均成長は77%で、今なお50%前後の成長率を続けているのである。

エチレンはオレフィン炭化水素であるから天然ガスまたは原油中の溶存ガス中には存在しない。石油精製作業において熱分解や接触分解の際に他の分解ガス成分とともに生産されるが、エチレン含有量はきわめて少ない。たとえば流動接触分解装置から副生する接触分解ガス成分の一例は表1の通りである。したがってこのようなエチレンは量的に不足するのみならず、経済的回収も不可能である。

したがってエチレンは製造せざるを得ない石油化学工業中間原料であるが、その製造原料は国と時代によって異なっている。以下、アメリカ、ヨーロッパ、わが国の

実情と将来の見通しについて述べよう。

1. アメリカのエチレン製造原料

アメリカにおいてエチレンが半工業的に生産されたのは1920年頃であって、今日の Union Carbide Corp. の前身の Carbide & Carbon Chemical Corp. の G. O. Curme が1914年にすでに Mellon Institute においてエチレン化学の研究を開始しており、これは同社が灯油を電弧分解してアセチレンを製造する目的で実験をして、予期に反してエチレンとプロピレンを得たことに端を発している。これは今日の知識からすれば電弧分解温度がアセチレンの生成には低かったので化学平衡上エチレンおよびプロピレンが多かったのである。

その結果、同社は1920年にこのようにして得たエチレンを塩素水に吸収させてエチレンクロロヒドリンの中間工業実験を開始している。そしてその生成物からエチレングリコールおよび副産二塩化エチレンを商品化したのは1925年のことである。また同社は1930年に合成エタノールの生産を開始している。

一方、ガソリンのオクタン価向上剤としての四エチル鉛が T. Midgley, Jr. を中心とする Standard Oil Co. (N. J.) と General Motors Co. の共同研究で2万余種の薬品の中から発見されて Ethyl Gasoline Corp. (その後 Ethyl Corp. と改称) が設立されたが、その製造技術を持たなかったため、その製造を Du Pont に依頼して1923年に発売されているが、この場合の原料である二塩化エチレンや塩化エチルは恐らく醗酵アルコールから製造されていたことであろう。しかしその特許の切れる1937年からは Standard Oil Co. (La.) (現 Humble Oil & Refining Co.) の Baton Rouge 製油所において石油系エチレンが製油所ガスからの回収とプロパンの分解によって製造せられ、隣接の Ethyl Corp. の工場で四エチル鉛の自家製造が始まっている。

これ以前から石油系エチレンの製造は製油業者の関心の的となっており、1932年の雑誌には表2の通りのエチレン製造原価計算書が発表されている¹⁾。当時の経済単位能力は1,750t/年と至って小さいが、年間操業日数は装置の掃除のために2週間のシャットダウンのみで順

表1 接触分解ガス成分1例 (容量%)

メタン	1.72	イソブタン	8.39
エチレン	1.49	正ブチレン	18.27
エタン	4.06	正ブタン	4.32
プロピレン	25.54	イソペンタン	0.46
プロパン	11.60	ペンタン類	0.38
イソブチレン	23.74	正ペンタン	0.03

* 昭和41年8月24日 受理

** Yoshihiko Hirakawa 日本石油化学株式会社

調に運転されると述べてあり、その製造原価が 4.6¢/lb (¥ 36.5/kg) と出ている。当時 6¢/lb (¥ 47.6/kg) 以下の原価ならエチレン製造が製油業者にとって興味ある投資であったというのは、今日きわめて感慨深いものがある。

アメリカにおいては湿性天然ガスおよび製油所ガスとしてエタンおよびプロパンが豊富に入手できるので、今日一般にこれらがエチレン製造原料として用いられている。回分当り転化率を低く押えるとエタンおよびプロパンは次式によって分解されるといわれている²⁾。

式 (1) に従えばモル分率で 100%、重量で 93.3% のエチレンが得られる。また式 (2)~(4) を総括すれば式 (5) となり

エチレン収率はモル分率で 66.75%、重量で 42.5% となる。しかしここに得られたプロピレンも二次変化を受けて、

の反応を起こして好ましくない二次重合反応の原因となりタール状物質を生成する。したがって工業的には単流収率は下がっても二次反応を防止するため滞留時間を短くする方が有利であって、実際にはエタンから重量で 75~80%、プロパンから 40~45% ぐらいである。またナフサからは分解条件によって大幅に異なるが 15~35% 位、最近では大体 20% 以上である。

ナフサ分解によるエチレンの製造は元来ナフサの熱改質技術の発展したものである。アメリカにおいては増大するガソリン需要に応じるために重質油の熱分解法が W. M. Burton により 1912 年に発明せられ、翌年から急速に工業化されて来たが、今日のオクタン価に関する概念が生まれて来るにつれて、直留ナフサのオクタン価を上げるため熱改質技術が 1920 年頃から研究された。

ナフサの熱改質はその原料油の熱安定性から熱分解よりも高温の 510~580°C を要し、収率一例はガソリン分 75%、熱改質ガス 15%、残油 7% である。この熱改質ガスはエチレンやプロピレンに富むものであったが、当時の製油業者の立場からはガソリン収率を増大させるためにその改質ガスを再循環して重合させるのみならず、エ

表 2 エチレン製造原価 (米国, 1932 年)

変 動 費	1 日当り	固 定 費	1 日当り
原 料 費	\$ 250.00	減価償却	\$ 30.00
小蒸気消費	10.00	税	5.00
電 力	60.00	保 険	2.00
蒸 縮 水	20.00	投資利息	10.00
燃 料	10.00	借 地 料	8.00
労 務 費	40.00		
維 持 費	2.00		
合 計	\$ 394.00	合 計	\$ 55.00
総 計 \$ 449.00			
年間総費用 \$ 449.00 × 365 日 = \$ 162,885.00			
年間生産量 11,000 lbs/日 × (365 - 14) = 3,861,000 lbs			
エチレン原価 $\frac{\$ 162,885.00}{3,861,000 \text{ lbs}} = 4.64 \text{ ¢/lb}$			

表 3 アメリカにおける原料別エチレン生産量 (数量単位 1,000 t)

原 料	1960	1965	1970
製油所ガスから回収	415 15.6%	435 10.5%	504 7.0%
エ タ ン	1,431 53.8%	2,037 49.1%	3,675 50.9%
プロ パ ン	608 22.9%	1,146 27.6%	2,212 30.6%
そ の 他	204 7.7%	533 12.8%	828 11.5%
合 計	2,758 100.0%	4,151 100.0%	7,219 100.0%

タン、プロパン、ブタンなどをナフサに加えて熱改質することが行なわれ、Polyform 法、Gas Reversion 法などが生まれたのである。したがってアメリカにおいてはナフサを原料とするエチレンの製造は小規模なものは別として最近まであまり行なわれていない。

アメリカにおけるエチレン製造原料の最近の実情に関しては表 3 の通りである³⁾。この論文では 5 年先の見通しもエタンおよびプロパンを原料とする比率がむしろ増加気味であるが、アメリカにおいては昨年 (1965) 以来石油会社と化学会社の間にエタン製造原料の主導権争いが起こり、化学会社が輸入ナフサを用いれば安価なエチレン製造が可能であると主張して、ナフサがエチレン製造原料としてアメリカでも話題をにぎわしている。

2. 欧州における事情

文献によれば⁴⁾、1919 年にイギリスの Skinningrove Iron & Steel Works の記録にコークス炉ガス中のエチレンを回収してエタノールを合成したことが記載されている。ドイツおよびフランスにおいてもコークス炉ガスからのエチレン回収は行なわれたが、第二次大戦後はその増設は報ぜられておらず、むしろ自然廃棄処分されたのではあるまいか。ドイツにおいてはカーバイド系アセチレンを水素化してエチレンとすることが第二次大戦中に行なわれた。それは希薄塩素水で洗浄して硫化水素と

表4 BASF 法によるミナス原油分解

エチレン収率	23.0 重量%
エタン収率	4.5 重量%
プロピレン収率	12.5 重量%
C ₄ 留分収率	6.0 重量% (ブタジエン 45 容量% 含有)
分解ガソリン収率	14.0 重量% (ベンゼン等 63 重量% 含有)
ナフタリン留分収率	4.0 重量% (ナフタリン等 96 " " % 含有)
石油コークス収率	4.5 重量% (S 0.45%, 灰分 0.3%, 揮発分 1.7%)

表5 Hoechst 法による原油分解生成物 (重量 %)

	一次生成	C ₂ /C ₃ 分解併設
CO	0.1	0.1
H ₂	0.4	0.9
CH ₄	12.1	12.5
C ₂ H ₂	0.1	0.1
C ₂ H ₄	17.7	23.8
C ₂ H ₆	6.8	—
C ₃ H ₆	13.7	13.9
C ₃ H ₈	1.1	—
C ₄ 留分	6.0	6.2
C ₅ -C ₆ オレフィン	37.2	43.7
分解ガス合計	58.0	57.5
軽分解油	18.7	19.2
重 "	20.8	20.8
コークス	2.5	2.5

ホスフィンの微量を除去したアセチレンを 50% 過剰の水素で、0.01% のパラジウムをシリカゲルに沈着させた触媒を用いて 270°C、常圧で反応させてアセチレンの 85% をエチレンに軽化したのであった⁵⁾。

イギリスでは 1942 年に Courtaulds がその Spondon 工場に石油分解によるエチレン工場を建設して今日も運転を続けている。これは原料として当初からナフサを用いたかどうか判然としないが、その目的はエチレンの製造よりもむしろプロピレンの製造にあったのである。すなわちプロピレンからイソプロピルアルコールを経て製造せられるアセトンアセテート繊維溶剤に供するためである。戦後になると 1948~49 年頃 Imperial Chemical Industries および British Hydrocarbon Chemicals (British Petroleum と The Distillers Co. との合併会社) に相次いでナフサ分解によるエチレン製造工場が建設された。

しかし、ドイツは事情が違っていた。第二次大戦により炭坑およびカーバイド工業は戦災を受けて戦後化学工業の発展に応じ得られず、西ドイツにおける合成石油の製造は占領軍により禁止されており、当時ナフサ価格は原油価格の 3.5 倍もしていた。それで戦時中石炭液化や合成石油で重質油状物質の取り扱いに馴れていた旧 IG 3 社は合成化学原料として原油の分解を取上げたのであった⁶⁾。すなわち BASF と Hoechst は原油分解の工業的装置を開発し、Bayer は Ruhr/Lurgi のサンドクラ

ッカーを採用したのであった。

BASF が開発した方法は分解反応副産物として得た石油コークスを流動床として、これに原油と水蒸気と酸素を供給して 700~750°C で分解するものであって、スマトラ産 Minas 原油の分解成績は表 4 の通りである⁷⁾。そして工業装置はエチレン生産能力 20,000 t/年 で 1959 年以来順調に運転されており、その後増強されている。

Hoechst の方法は 1953 年に原油分解の基礎研究が行なわれ、1954 年にはパイロットプラントを運転し、1955 年には大規模のプラント設計および建設計画が進められ、1956 年 1 月に原油分解本装置の運転を開始した⁸⁾。この方法は BASF 同様石油コークスを用いて移動床方式により原油を分解するもので、分解温度は 700~740 °C である。パラフィン系低い原油の分解結果は表 5 の通りである。

またイタリアの Asfalti Bitumi Cementi Derivati SA ではシシリー島の Ragusa に同地の Gela 原油という重質原油を処理するため Koppers 炉を用いてエチレンを製造している。

Ruhrgas と Lurgi の共同開発になるサンドクラッカーは、Bayer と British Petroleum 合併会社 Erdölchemie の Dormagen 工場にエチレン生産能力 20,000 t/年の装置が建設されたが、重質生成物の処理部門の技術的欠陥とナフサ価格の低下から現在ではナフサ分解に転用されている。

ヨーロッパにおいては 1960 年前後から製油能力の増強とともにナフサ入手が容易となり、現在イギリスではエチレンの 95% がナフサ分解によるといわれており、フランスでは Lacq ガス田において SNPA がエチレンを天然ガスから生産しているので、ナフサ分解によるエチレンの製造は 64% といわれている⁹⁾。西ドイツではナフサ系エチレンは 80% とのことである。

このようにナフサを原料とするエチレン製造法はアメリカにおけるナフサの熱改質技術の流れをくむものであることは前述したが、原料ナフサ確保のためヨーロッパにおいて化学会社と石油会社の合併が前述した British Hydrocarbon Chemical や Erdölchemie のほかに、BASF と Shell の合併の Rheinische Olefinwerke があり、フランスの Saint-Gobain と Shell の合併の Chim. Shell St.-Gobain, Pechiney と British Petroleum の合併の Naphthachimie, イタリアでは Montecatini が Shell と提携して Monteshell を設立しており、またイギリスの ICI も Phillip Petroleum と Phillips Imperial Petroleum を設立している。

3. わが国の事情

わが国でエチレン製造が石油化学方式によって計画された最初は、アルコールからの転換を図った日本曹達で、それは昭和26年のことであった。また昭和30年7月に通産省の「石油化学育成対策」発表に前後して数多くの石油化学企業化計画が発表されたが、これらはいずれもエチレン製造原料として灯油または軽油を用いるものであった。これらはいずれもアメリカからの技術導入を前提としており、アメリカの石油事情からみるとガソリン消費比率が世界にずばぬけて高く40数%にも達するため、ナフサはきわめて高価であり重質油を分解してガソリンを製造する立場にあったことと、わが国石油精製業が昭和25年の太平洋岸製油所再開後、製油所近代化拡充の設備的重点が高オクタン価ガソリン製造設備と潤滑油製造設備に置かれたため、過渡的に需要増加のおくれていた灯軽油が石油化学原料として好ましいと考えられたからである。

しかしわが国はヨーロッパなどと似てガソリンの消費比率の低い国であり、その後重油の消費比率が高まって来たので、高オクタン価ガソリンは主として重質ナフサの接触改質によってまかなわれるようになって来た。さらに重質ナフサにはジェット燃料調合剤という用途もある。しかし軽質ナフサは接触改質装置にかけても経済的に引合うほどオクタン価が上がらないので、軽質ナフサの余りやすい国になって来た。

このような石油業界の変動に対して、昭和33年にエチレン製造を開始した三井石油化学は石油業界の商習慣が容量立てで化学原料としては比重の大きい方が有利であるとの考えから重質ナフサを受入れ、住友化学は少なくとも第一回受入れは灯油であったとのことである。しかしこれらの取引を含めてその後の関心は原料油のいかんよりは値段に重点が移って来た。

すなわち当初取引価格が自動車ガソリン出荷価格の2,000~3,000円安の約10,000円/kgということであったので、これを石油化学工業の国際競争力付与のため値下げする方法として当時の輸入外貨割合制度にメリットを与えることとなった。原油からのナフサ得率を25%とすれば所要ナフサの4倍の原油を輸入し得る外貨が必要という石油化学業界の主張に対し、その外貨を受けた石油会社は副産灯軽重油を増売し得て、石油会社間のアンバランスを増長するという立て前から、次の通りナフサメリットが実施された。

昭和33年6月 ナフサと等量の原油外貨（ただしナフサ供給量から製油会社への戻り量を差引いた量）

昭和33年11月 同上（ただし書削除）

昭和34年6月 ナフサの2倍量の原油外貨

昭和35年1月 ナフサの2.3倍量の原油外貨

このような施策とスエズ動乱後のタンカー運賃の下落、原油FOB価格の漸減などによって昭和37年にはナフサ価格は最低5,500円/kg位まで低下して石油化学工業の急成長に役立った。

しかし昭和37年10月以降貿易自由化と石油業法実施によってこのメリットが外され、大混乱をきたしたので、昭和38年4月以降再び37年上期実績を上回る分に対して1:1の原油処理基準の追加が実施された。ところが急成長する石油化学工業はこれでは将来ナフサメリットが全体として1:1に集束するのでその拡大を要求しているが石油業界との調整はまだついていない。そのような次第でナフサ輸入の途を拓くため、昭和39年4月からガソリンの輸入関税2,150円/kgを石油化学用ナフサに限って250円/kgに減税する措置がとられ、昭和40年度には大量の輸入が行なわれた。

これはこの頃からナフサ需要が石油化学用のほか都市ガスおよびアンモニア用にも大きく伸びて国内需給バランスをくずしたためである。特に都市ガスとアンモニアの大量ナフサ消費はICI式水蒸気ナフサ改質技術の発達によるもので、この技術はヨーロッパにおいても急速に普及しつつある。そのような理由から昭和40年度におけるナフサの大量輸入は特に中近東におけるナフサ需給を硬直させ、41年2月にはCaltexがナフサのFOB価格建値を4.5¢/gal（4,280円/kg）と発表したもので、これは運賃関税荷上げ費を含めて約5,800円/kgとなる。

これはここ2~3年来のナフサ価格5,900~6,000円/kg（エチレン製造用には原油関税還付が41年4月以降485円/kg）で実質約5,500円/kgであることから見て明らかに値上げとなり、国内石油業者からもkg当たり300~400円の値上げが要求されている。

わが国におけるナフサの需給バランスの実績と将来予測は表6の通りであるが、このうち石油化学用ナフサの内訳の将来予測は表7の通りである。表7のうち芳香族用はベンゼン、トルエン、キシレン類抽出のため利用されたPlatformateで昭和33年以降使用されており、その他は呉羽油化が実施しているナフサの高温分解によるアセチレンとスチレン混合ガスをそのまま塩化ビニル製造に用いるものと、大日本化成のナフサの直接酸化による酢酸製造用のものである。

そしてエチレン製造用は次表に基づいて計上されている。

年度	エチレン需要	原単位	ナフサ需要
45	180万t	6.5kg/t	11,700千kg
50	340万t	6.1kg/t	20,740千kg

すなわちここにはエチレン収率の向上が織込まれている

表6 わが国のナフサ需給

(昭和41年3月石油審議会資料を一部修正)
(単位 1000 kl)

会計 年度	(A) 石油 化学用	NH ₃ 用	都 市 ガス用	メタノ ール用	(B) ナフサ 需要計	ナフサ 輸入	(C) ガソリ ン需要	(D) 燃料油 需要計	A/D	B/D	B/(B+C)	(B+C)/D
32	35	—	—	—	35	—	3,509	14,522	0.24	0.24	0.99	24.40
33	268	—	—	—	268	—	4,124	16,260	1.65	1.65	6.10	27.01
34	635	—	—	—	635	—	4,702	20,872	3.04	3.04	11.90	25.57
35	853	—	—	—	853	—	5,860	29,518	2.89	2.89	12.71	22.74
36	1,314	—	46	—	1,360	—	6,796	36,281	3.62	3.75	16.67	22.48
37	2,191	—	166	—	2,357	—	7,899	46,195	4.74	5.10	22.98	22.20
38	3,139	—	374	—	3,513	—	9,277	55,866	5.62	6.29	27.47	22.89
39	4,758	—	785	—	5,543	22	9,718	67,952	7.00	8.16	36.32	22.46
40	6,536	—	1,244	—	7,780	659	10,890	77,826	8.40	10.00	41.67	23.99
41	8,052	453	945	119	9,569	767	12,080	88,160	9.13	10.85	44.20	24.56
42	8,417	1,164	1,050	160	10,791	890	13,192	99,679	8.44	10.83	44.99	24.06
43	9,704	1,201	1,174	180	12,259	986	14,270	111,441	8.71	11.00	46.21	23.81
44	11,355	1,362	1,322	200	14,239	1,139	15,411	123,914	9.16	11.49	48.02	23.93
45	12,470	1,600	1,497	220	15,787	1,263	16,640	135,857	9.18	11.62	48.68	23.87
50	21,780	3,400	2,500	460	28,140	—	22,045	207,371	10.53	13.57	56.07	24.20

注) 1. 石油化学用はエチレン用、芳香族回収用、塩化用、酢酸用の合計

2. メタノール用は天然ガス工業の原料不足分

表7 石油化学用ナフサ需要内訳

(単位 1000 kl)

	エチレン用	芳香族用	その他	合 計	メタノール用
39*	3,698	290	34	4,022	15
45	11,700	480	290	12,470	220
50	20,740	500	540	21,780	460

注) * 39年度分は集計時点が異なるので表6の数字とは合致しない。

表8 ナフサ分解条件の想定

分解区分	収率(重量)	39 年		45 年		50 年	
		構成比	収率	構成比	収率	構成比	収率
マイルド	18%	90	16.2	60	10.8	40	7.2
メデリアム	24%	10	2.4	30	7.2	40	9.6
ハイ・シビヤー	28%	—	—	10	2.8	20	5.6
収 率、ナ フ サ		18.6%		20.8%		22.4%	
エ		0.8%		1.2%		1.1%	
合	計	19.4%		22.0%		23.5%	
原単位ナフサ kl/エチレン t		7.4		6.5		6.1	

が、これは従来エチレン収率20%(重量)前後であったものをハイ・シビリティ分解技術の採用によってナフサ所要量を低減しようとするもので、産業構造審議会有機化学小委員会収率向上分科会の報告によれば、分解条件とエタン分解の組み合わせは表8の通り予想している。

なお表6によればガソリンとナフサの合計が石油消費に占める割合は一時22%台に落ちていたが、最近24%台に上昇しており、ガソリンとナフサの比率はほぼ対等に近づきつつあり、将来ナフサがガソリン消費を上回することは必死である。そのような次第で石油化学業界としては好ましくないがナフサの価格上昇傾向は否めない。特に海外ナフサ需給が硬直するようではなおさらである

そのような次第でわが国でも通産省を中心として大型研究開発プロジェクトとして「原油分解によるエチレンの製造」がテーマとして採り上げられている。いずれにせよエチレンが石油化学工業中間体として将来も大幅需要増加が見込まれ、また装置大型化の傾向から最近海外では最低経済単位が1基18万tといわれ、45万t以上の装置の建設が行なわれている折から、わが国としてもナフサに限らず石油需給バランス上余り気味のものを原料とし得る技術の開発が必要であり、場合によっては原料分解も辞さないデータの集積は必要であろう。すでにDu Pontが原油分解にエタンを水蒸気の代わりに使用する特許を持っていることは¹⁰⁾、備えあれば憂いなしといわざるを得ない。それとともに輸入LPGや輸入LMGで代替し得る都市ガスやアンモニア工業は原料転換を進めるべきと考えるが、これは放っておいても経済原則から自然そのような途をたどることであろう。

文 献

- 1) Th. C. Ponder & Fr. L. Evans: *Petroleum Refiner*, [38] p. 179, Jan. 1959
- 2) W. L. Nelson: *Petroleum Refinery Engineering*, p. 644, 4th edition, 1958, McGraw-Hill
- 3) N. I. Lewis: *Hydrocarbon Processing*, [45], p. 195, June, 1966
- 4) C. Ellis: *The Chemistry of Petroleum Derivatives*, Vol. II, 1937, Reinhold Publishing
- 5) R. F. Goldstein: *The Petroleum Chemicals Industry*, 1950, John Wiley & Sons
- 6) P. Stockfish: *Oil & Gas International*, [4], p. 66, June (1964)
- 7) A. Steinhof, O. Frey & H. Nonnenmacher: *Oil & Gas International*, [3], p. 50, August, 1963
- 8) ヘルベルト・カンブトナー: 化学と工業, [14], p. 1034, 11月号 (1964)
- 9) 平川芳彦: 化学経済, [11], 1082, 11月号 (1964)
- 10) Chemical Week, April 28, 1962; 英国特許 886,006