低 級 脂 肪 酸 工 業 の 展 望

佐 藤 隆

Takashi SATO*

低級脂肪酸と一般に称せられるギ酸、酢酸、プロピオン酸、および酪酸の工業について、主として生産および需要の面より概観する。この内酢酸を除いてはその用途が十分に開発されておらず、したがって生産量も少なく大きな工業とはいいいにくい。酢酸はビニロン、およびアセテート繊維工業に支えられ、わが国有機化学工業の一角を形成するに至っており、その用途についても開拓し尽された感がある。以下各酸の工業について概説する。

I. 酢酸の工業

1. 製造プロセスについて

i. アセチレン法 従来酢酸製造の主流となっていた方法で、カーバイドより発生したアセチレンを水和して、アセトアルデヒドとし、これを酸化して酢酸を製造する。

電力コストが値上りの傾向のため、コスト低下の見込がなく、石油化学に原料が転換される運命にある。

ii. ヘキスト・ワッカー法 石油化学工業のエチレンを原料とする。エチレンを塩化パラジウムと塩化銅の混合触媒の存在で酸素により酸化してアセトセルデヒドとし、前法と同様にして酢酸を製造する。

石油化学工業の発展と共に、エチレンコストは下降傾向にあり、このため新增設のプラントは逐次本法に変換しつつあり、現在酢酸製造の主流となっている。

iii. 直接酸化法（直酸法） 石油ナフサを無触媒または金属塩触媒を使用し、温度 150～250℃、圧力 15～60 kg/cm² で空気または酸素ガスにより、液相で酸化す

る。酢酸と共にギ酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸およびアセトン等を副生する。従来法に比べ、最低のコストで酢酸が得られるが、副産物を有用に利用する必要があり、また設備費はヘキスト・ワッカー法に比べ割高である。

わが国で行われている酢酸製造法は上記の3法である。米国では、LPG（主としてブタン）の直接酸化により大規模に酢酸の製造が行われているが、この方法は、わが国では原料費の点から不適當である。そのほかに、リン酸、コバルトカルボニル等の触媒の存在下メタノールに一酸化炭素を作用させ（210℃、500atm）一段で酢酸を製造する方法が Du Pont, BASF 等で開発されている。

2. 酢酸の生産状況

表 1 酢酸生産能力 酢酸工業会資料

製 造 プ ロ セ ス	生産能力（41年4月）
アセチレン法	60,000 t/Y
ヘキスト・ワッカー法	123,000 t/Y
直 酸 法	16,200 t/Y
合 計	199,200 t/Y

表 2 酢 酸 生 産 実 績 単位 t/Y

製造プロセス	昭 36	昭 37	昭 38	昭 39	昭 40
アセチレン法	97,240	92,480	109,720	98,460	53,320
ヘキスト・ワッカー法	0	9,440	12,340	41,320	86,300
直 酸 法	0	0	0	3,000	15,000
合 計	97,240	101,920	122,060	143,280	154,620
対 前 年 比	126%	105%	122%	118%	108%

酢酸工業会資料（直酸法は推定）

昭和 37 年から昭和 39 年にかけて、アセトアルデヒドが石油化学系に転換し、酢酸もアセチレン系からエチレン系に原料アルデヒドが切換えられ、しかも従来より大型化され、アセチレン系旧設備は閉鎖されたものが多い。酢酸の生産は表に見る通り、平均年率 12% 程度増加している。

* (株)鉄興社開発部（東京都中央区京橋 3—4—8）

* Tekkoshu Co. Ltd., (4-8, 3-Chome, Kyobashi, Chuo-ku, Tokyo)

3. 酢酸の用途 酢酸の用途は、大口需要が酢酸繊維素と酢酸ビニルで、これらのメーカーはほとんど酢酸を自家生産でまかなっており、全需要の50%以上を占め、しかも大口需要である工業用の70%は自家生産で占められる特徴を持っている。

表3 酢酸用途別内訳

単位 t/Y

用 途	昭 36	昭 37	昭 38	昭 39	昭 40
酢酸エステル	3,963	5,255	6,798	8,031	8,442
酢酸ビニル	26,788	27,915	32,341	37,191	39,385
写真, 試薬	1,485	1,957	2,410	2,211	1,956
染色	7,754	8,555	9,935	11,040	10,739
食用	8,479	9,621	9,958	9,646	10,401
医薬	2,379	2,549	2,313	2,282	2,551
モノクロル酢酸	5,503	4,694	6,138	6,455	7,001
無水酢酸	2,583	2,959	4,746	3,820	3,647
酢酸繊維素	22,834	24,421	25,133	34,855	42,409
テレフタル酸	5,053	5,231	7,753	8,412	8,051
合成ゴム	189	147	136	316	260
合成繊維	167	188	330	467	420
輸 出	1,687	2,254	3,954	3,535	4,663
その他	6,546	6,025	9,636	12,359	14,623
合 計	95,410	101,591	121,221	140,620	154,548

酢酸工業会資料

酢酸ビニルは主としてPVA(ビニロンの原料)の原料となるほか、接着剤、ガムベース、塗料、その他に使用されている。酢酸の生産ならびに需要は表に見る如く、年率約10%程度伸びており、今後も持続すると考えられるが、主用途であるアセテートおよびビニロンは一段落の形で、今後も従来の如く急速に伸びることは期待できない。最近話題にのぼっているものに、酢酸を原料とする発酵法によるアミノ酸の製造があげられる。石油化学への転換により酢酸のコストもしだいに低下の傾向にあり、デンプン、糖蜜等天然品原料に替り、酢酸よりグルタミン酸、リジン等が大量に製造されるようになるのも近年中と思われる。このようになれば酢酸の生産も又大きく伸びるものと考えられる。

表4 酢酸価格の推移

単位 円/kg

	昭 36	昭 37	昭 38	昭 39	昭 40
大口需要	80	75	70	65	60
小口需要	100	95	90	90	90

II. ギ酸の工業

1. ギ酸の製造プロセス

i. ギ酸ソーダ法(ギ酸石灰法) カセイソーダに二酸化炭素を加圧下に加熱して作用させギ酸ソーダとし、

希硫酸で分解、蒸留してギ酸を製造する。カセイソーダの代りに石灰を使用する方法もある。

ii. ペンタエリトリットの副産 ペンタエリトリット、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン製造の際副生するギ酸ソーダを希酸分解して、ギ酸を製造する。ペンタエリトリット、TME、TMP等の好況により現在ギ酸製造の主流を形成している。

iii. ナフサ直接酸化 ナフサ直接酸化法による酢酸の副生として生産される。酢酸の約8%生成され、コスト的には最も安価である。

現在ギ酸ソーダ法はほとんど行われておらず、他の2法により生産されている。

2. ギ酸の生産状況

表5 半酸生産能力

製 造 プ ロ セ ス	生 産 能 力
ペンタ系の副産ギ酸ソーダ法	400 t/M
ナフサ直接酸化法	125 t/M
合 計	525 t/M

表6 ギ酸生産実績 化学工業統計資料より

年 別	生 産		出 荷		単 価 (元値)
	数 量	対前年比	数 量	対前年比	
昭36	2,572 t	111%	2,546 t	116%	128円/kg
昭37	3,420	133	3,456	136	120
昭38	4,267	125	4,056	117	120
昭39	4,507	105	4,512	111	107
昭40	5,427	120	5,280	117	97

生産、出荷共平均年率19%の伸びを示しているが、これはギ酸の需要増加によるものでなく、ペンタエリトリット、TMP等の増産によるものである。

3. ギ酸の用途

表7 ギ酸の需要量

用 途	需 要 量 (推定)
染色助剤	3,000 t/Y
皮なめし	1,800 "
可型創	500 "
その他	200 "
合 計	5,500

ギ酸は羊毛の染色助剤として用いられ、価格の低下、取り扱い方法の改善等により逐年需要量は増大の傾向がある。皮なめしには従来主として硫酸が用いられているが、硫酸では皮の組織を破壊する傾向があり、価格の低下

と共に一部これに替り、使用量は増加してきている。ギ酸全体としては、若干過剰の傾向を示しているが、価格が酢酸なみとなれば、さらに需要は大きく増加する。ギ酸は現在副生的に生産されているので、今後共年率 10～15% 程度の伸びは期待される。

III. プロピオン酸の工業

1. プロピオン酸の製造 プロピオン酸の製法には直接的合成法と間接的な副生法があるが、わが国ではプロピオン酸製造を主目的とした合成法は採られておらず、副生的生産が行われている。一つはニトロパラフィンよりヒドロキシアミン製造のさい、副生物としてできるプロピオン酸を蒸留精製して製造されるが、数量的にはきわめて少量に過ぎない。この方法は昭和 41 年以降中止されている。他の一つはナフサ直接酸化による酢酸製造のさい副生するもので、これは数量的にも多く、プロピオン酸の生産は現在このプロセスによっている。

2. プロピオン酸の生産状況 プロピオン酸は従来輸入と国産の両方でまかなわれており、国産はニトロパラフィン法の副生プロピオン酸で 2～3 t/M 程度の生産である。直酸法副生プロピオン酸の生産開始された昭和 40 年より、これが他に替り、現在輸入ならびにニトロパラフィン法は中止されている。

表 8 プロピオン酸生産能力

製造プロセス	生産能力	備 考
ニトロパラフィン法	5 t/M	昭 41 より中止
ナフサ直酸法	150	
合 計	155	

表 9 プロピオン酸輸入実績

年 別	輸 入 量	輸 入 元	CIF 価 格
昭 38	26 t	独	200円/kg
昭 39	21	独, 米	170
昭 40	5	独	170

表 10 プロピオン酸の需要

用 途	使 用 形 態	使用量 (推定値)
防 バ イ 剤	プロピオン酸カルシウム プロピオン酸ナトリウム	70t/Y 40
除 草 剤	DCPA DPA	20
医 薬 試 薬	ホルモン, 風邪薬, 原料	20
合 成 香 料	プロピオン酸エステル	10
プラスチック	プロピオン酸ビニル プロピオン酸セルローズ	30 0
そ の 他		70
合 計		260

3. プロピオン酸の用途 プロピオン酸は現在需要開拓の初期にあり、需要の動向は確定的なものではないが、防バイ剤、除草剤、プラスチック、医薬試薬、その他で 250 t/Y の需要となっているにすぎない。

表 11 米国に於けるプロピオン酸の需要構成

用 途	1960	1965 (推定)
プロピオン酸セルローズ	5,450 t/Y	6,450 t/Y
プロピオン酸カルシウム	2,400	2,860
プロピオン酸ナトリウム	1,500	1,770
除 草 剤	2,260	2,620
可 型 剤	1,360	1,630
そ の 他	450	540
合 計	13,420	15,870

プロピオン酸系防バイ剤は昭和 38 年 7 月パンおよびケーキに限定して食品添加が認可されているが、プロピオン酸ナトリウムはイースト菌の発酵を著しく抑制するので使用されず、パンにはプロピオン酸カルシウムが小麦粉に対し、0.15～0.20% 使用される。一方動物飼料用防バイ剤としてプロピオン酸ナトリウムが 0.5% 程度添加使用されている。いづれも冬期かびの繁殖しない季節には、ほとんど使用されず、この需要には季節による波がある。国内需要については急激な増加は期待できないようであるが、価格の低下と共に今後輸出による増加が考えられる。

DCPA (ジクロルプロピオンアニリド) は水稻及び陸稲の苗代、直蒔き稲作向けの除草剤として使用されており、今後も年率 10% 程度の伸びとなろう。現在国産品および輸入品の両方が使用されている。DPA(αα')ジクロルプロピオン酸ソーダ)は果樹園等に使用される除草剤で、単独で使用するケースよりも他の農薬と混ぜ

表 12 DCPA 使用実績

年 別	使 用 量	備 考
昭 36	24 t	輸入品
昭 37	390	"
昭 38	470	"
昭 39	374	輸入, 国産合計
昭 40	372	"

て使用されることが多い。未だ国産されておらず、ダウボンの商品名で全量輸入に依っている。

プロピオン酸ビニルは昭和 40 年より国内生産されているが、未だ開発の段階で多く使用されていない。ポリプロピオン酸ビニルはエマルジョン塗料としてその優れた耐候性、耐アルカリ性により、屋外塗料としてその性能が認められつつある。価格の低下と共に大きな需要と

なるものと予想される。この他ガムベース、接着剤、重合原料としての用途開発中の状態である。

米国における最大の需要はプロピオン酸セルローズであるが、未だ国産されていない。優れた透明性、成形性を有しており遠からず国内で企業化されるものと思う。

VI. 酪酸の工業

1. 酸の生産並びに輸入の状況 酪酸はわが国で未だ一般化されていない製品で、現在直酸法酢酸製造のさい副生的に生産されており、生産能力は 20 t/M である。酪酸は以前よりわづかではあるが輸入されていたが、需給関係に関する統計資料は皆無に等しくほとんど見当らない。

表 13 酪酸輸入実績

年 別	輸 入 元	数 量	CIF 価 格
1963	米 独	8,283 kg	261円/kg
		1,800	280
1964	米 独	19,389	240
		22,160	250
1965	米	3,765	232
	独	9,060	238
	仏	15,210	200

2. 酪酸の用途 酪酸の用途は表 14 の如きものであるが、これ以外に用途が無いとは断定できない。

表 14 酪 酸 の 用 途

用 途	使 用 形 態	備 考
プラスチック	セルローズアセテートブチレート	米独より輸入
香料	酪酸エステル	
可 塑 剤	ペンタエリスリトール等のエステル	
除 草 剤	MePB	
合 成 乳 脂	酪酸グリセライド	
そ の 他	医薬、殺虫剤等	

表 15 セルローズアセテートブチレート輸入実績

年 別	輸 入 元	数 量	CIF 価 格
1963	米 独	39,490 kg	480円/kg
		5,000	459
1965	米 独	101,247	460
		17,240	490
1965	米 独	55,830	470
		38,225	480

セルローズアセテートブチレートは耐候性、耐衝撃性、加工性に優れたプラスチックで米国ではかなり広く使用されている。昭和39年には100t以上も輸入されたが、ABS レジンに押され、昭和40年には稍減少している。国内メーカーにより企業化されて、価格が低下すれば、品質的には優れた点が多いので、飛躍的に伸びるものと期待される。この他の用途については資料少なく推定困難である。

合成乳脂として、加工油脂に酪酸グリセライドを添加して、乳脂と同様な風味を与える研究が行われているが、食添の認可を要するし、未だ研究の段階と考えられる。天然乳脂の代用品として、やし油を原料とした加工油脂がかなり以前より使用されているが、天然乳脂とやし油ではその脂肪酸組成が異なっており、天然乳脂には酪酸分が3~5%含まれているのに比し、やし油、綿実油にはこれがほとんど含まれていない。したがってやし油等に酪酸グリセライドを添加すれば、天然乳脂に近い性状のものとなることは容易に想像される。

結 び

低級脂肪酸として、C1~4のモノカルボン酸をとりあげ、その概要について述べた。ギ酸、酢酸については、或程度開発済の感があるが、プロピオン酸、酪酸については未開発の分野が多分に残されているし、またその性状についても知られない面が多いように思う。今後の開発の進展と共に、これらの酸の工業が飛躍的に発展するのではないかと想像される。(昭和41年5月21日受理)