有機合成化学工業の将来を考える

堤

繁*

Future Problems of Technological Development in Organic Synthesis

Shigeru TSUTSUMI*

石炭の高温乾留によって得られるコールタールが芳香族の化学、特に染料方面に大きな寄与をなしたことは、ここに述べるまでもあるまい。石炭は木材の高温、高压下の反応によって生成したことは間違いなく、高温タール中の芳香族は恐らく木材中に 30% 余含まれているリグニン質の熱分解によって生成したものと考えられる。すなわち、リグニンは亜鉛末蒸留によってカテコール、グァヤコールおよび *n*-プロピルグァヤコールを与え、一方カセイカリ溶融によってカテコール、プロトカテキン酸を生成することからも明らかである。

製紙材料であるセルローズは乾燥木材の 2/3, その残りがリグニン質、少量の糖類であり、よってリグニン質は最近の製紙工場公害の焦点であるヘドロ問題と結び付くわけで、芳香族源として再検討の時期が到来したのであるまいか。

さて石油化学工業の進展に伴って、石油中のナフテンから、たとえば Platforming 法によって BTX が多量に生産されるようになり、石炭工業の不振によって、石油からの芳香族の増産に拍車がかかけられつつある。

しかしながら公害問題を契機として、石油および石油化学工業にも大きな悩みがクローズ・アップされてきた。その大きな原因は燃料重油中のイオウ含有量が近く 0.5% またはそれ以下に規制されようとしていることである。

ここに述べるまでもなく、一般燃料重油は低イオウ油とアスファルトとの混和によって製造されており、4~

6% のイオウを含むアスファルトとの混和は、今後ますます制限されることは必至とみられ、換言すればアスファルトの Overproduction の時代が近づきつつある。

道路舗装用のアスファルトの需要は年間約 500 万トン、一方アスファルトの潜在生産量は年間約 2,500 万トン、よって、今後 2,000 万トン近くのアスファルトが、その活用の迅速な展開が切望されつつあるしだいである。

コールタールとアスファルト、いずれも Black Chemical Industry として類似点があり、またアスファルト中のイオウ化合物がほとんどベンゾチオフェン系の化合物である点から、脱硫の新しい技術が開発されたら、立派な芳香族源として、今後を約束されるであろう。

しかしながら、アスファルトのような重質油の触媒的脱硫は決して容易なものではなく、アスファルトをガス化して脱硫せんとする動きも少なくない。しかし低カロリーの CO-H₂ ではとの声も多いようである。ただし、これは発電用としての考え方で、都市ガスとしては CO-H₂ は好ましくなく、メタン、エタンなどの単一成分の製造が要望されている、現に米国では天然ガスの資源が樂觀を許されず、ナフサを原料とする代用天然ガス (SNG, Substitute Natural Gas) 製造の具体化が急がれており、ナフサに代って石炭、またはアスファルトがクローズ・アップされるのではあるまいか。

アスファルトの緑化技術への応用、これはアスファルトの活用に限らず、石油化学の新しい技術として今後が期待され、公害の解決、自然環境の保護、自然循環のより戻し、引いては産業廃棄物の再資源化など、今後の有機化学工業に対して数々の大きな Project が目の前にあるような気がしてならない。

* 大阪大学名誉教授

() (自宅)

* Professor (Emeritus) of Osaka University

() (Home address)

I. 石油工業最大の副産物アスファルト

ているかは、つぎの 1~2 図から、わかることであらう。

現在燃料用重油にどれ位のアスファルトが混和され

図 1 間接脱硫による脱硫効果

図 2 直接脱硫による脱硫効果

松 枝 正 門 (三菱石油 KK 技術資料 Vol. 20, No. 1, 48)

図 1 を説明すると、まず Khafji 原油については 100,000 BSD から 24,500 BSD の S 6% のアスファルトが得られ、これが水素添加-脱硫によって得られた S 0.2% のもの 25,600 BSD に混ぜられて 50,100 BSD の S 3.1% のものが製造される。すなわちアスファルトの収率は 24.5% となる。

一方 Arabian Lit 原油ではアスファルトの収率 13.4% (S 4.2%) さらに Iranian Lit 原油では S 3.0% のアスファルト 12.9% の収率となる。

いずれにしても原油当りのアスファルトの収率は 13~25%, 平均 15~20% とみて差支えなく、わが国の現在の石油消費量 2 億 kl または 2 億トン、よって 3,000

~4,000 万トン余のアスファルトが潜在副生量と推定される。しかし現在のアスファルト使用量 500 万トン余とすれば、少なくとも 2,000 万トンは Overproduction となる。ただし、その一部は S 0.2% のものに適量混和され、0.5~1.0% 位に調節されるわけであるが、その量は年とともに減少することは確かである。

アスファルトの脱硫、これは従来の高温、高压の水素添加-触媒法では至難で、図 2 の直接脱硫法では S 6% のアスファルトを約 50% 含んだ常圧蒸留残査 (ABO, Atmospheric Bottom Oil) を試料としているが、これでもなかなか難しいとの意見が強い。

因みに、アスファルト中のイオウ化合物は大部分がベ

ンゾチオフェン誘導体である。

しかして、S 6% のアスファルトを燃焼せしめることは、20~30%のイオウ化合物を含む重油を燃焼せしめることに相当する。

筆者はイオウが最も多い Khafji アスファルトを試料とし、500 mmHg, 450~500°Cにおける蒸留方式によって 54% の収率で S 2.24% の留出油を得、別に 21% のカーボンと 25% のガス状生成物を得たが、生成カーボンは 6~7% のSを含み、これの脱硫、活用には大きな悩みがある。一方溶融カセイソーダの存在の下に行なうと留出油中のSは1.2%に低下し、一方生成カーボンのSは0.2%内外に低下し、目下カセイソーダ-Microwaveの組合せによって工業化試験を急ぎつつある (Microwaveについては後述)。

この際、特筆すべきは、生成ガスのメタン含有量が多く、その他エチレン、エタン、ほかに LPG を含み、近い将来カーボンの析出を最少限度にすべく努力している。

表 1 Khafji アスファルトからの副生ガス

H ₂	16.7%	C ₂ H ₆	8.5%
CH ₄	36.8 "	C ₃ H ₈	9.2 "
C ₂ H ₄	8.5 "	C ₄ H ₁₀	6.7 "

II. 産業廃棄物の再資源化

筆者は昭和7年大学を卒業したが、戦争の近づきとともに、油の1滴は血の1滴よりも尊いとの合言葉が流布されていた。人権第一の最近では、このような合言葉は誠に不合理ではあるが、消費経済がオーバーにPRされて、浪費の傾向ははなはだしく、節約経済とまで行かなくても、合理的な消費、さらに産業廃棄物の再資源化を真剣に考える時期が到来したのではあるまいか。

特にエネルギーの中心原料である石油の寿命は30年説が流布され、石油が専門である筆者はオーバーな説とも考えているが、楽観は許されないのは事実である。

現に米国が Oil Shale, Tar Sand の利権獲得に躍起になっている現状から、ほとんど大部分の原油を外国に依存していたわが国においては、特に合理的な石油対策、特に廃物の再資源化に全力を注ぐべきで、この意味において筆者は Recycle Economy の具体化を要望しているしだいである。

この方面の例として、筆者が具体化に努力しているプラスチック廃棄物の石油への再生を説明してみる。一時大きく騒がれた東京のゴミ戦争、1日1人当り家庭から排出されるゴミの量は1~1.2 kg, 1,000万人の東京都では1日1~1.2万トン、そのうちのプラスチック廃棄物はその10%, すなわち1~1.2千トンとなる。

一方、現在におけるプラスチックの総生産高は年間500万トン、そのうち消費者の手に渡ってすぐ棄てられる One Way Plastics の量はその40%, 200万トン、昭和50年には1,000万トンに増加が認められ、その40%の400万トンが家庭ゴミとともに廃棄される。

このプラスチックの平均組成は

ポリエチレン (PE)	60
ポリスチレン (PS)	12
ポリ塩化ビニル (PVC)	25
ポリプロピレン (PP)	3

PVC は公害関係で、低調にあり、その割合が多少減少しつつあるが、これも時間の問題で、間もなく回復することであろう。

ここに PE, PS, PP はCとHとからなるイオウを含まない立派な固体の石油資源であり、また PVC も塩素を除いては同様であり、これを焼却によって灰にすることは「けしからん」と強調したいところである。よってこれらの廃プラスチックはその処理が本格化しない間は石油資源として、これを大事に温存する必要がある。

換言すれば、Oil Shale, Tar Sand に匹敵するものと断言できるであろう。

なお、混合プラスチック廃棄物の石油への再生は500 mmHg, 450~500°Cの条件下で比較的容易に進行するが、工業的プラントのときは、この熱分解よりも、固体プラスチックの均一、迅速溶融に焦点がしばられる。すなわち、プラスチックは一般に比重が小さく、0.2位で、かつ熱伝導性が悪く、これを、たとえば径1m位の溶融釜に入れて加熱すれば、外壁の近くは局部的に加熱されて熱分解がおこり、引火点を越して引火の恐れが多分にある。

筆者は以前から化学と電気結び付きを念願していたが、問題の固体プラスチックの均一、迅速溶融に Microwave を実際的に使用しはじめた。

しかし PE, PS, PP は無極性で Microwave に response せず、これに対し極性の PVC は緩慢ではあるが response する。

一般に電熱線に用いられるニクロム線、鉄線、さらにカーボンも Microwave 照射によって瞬間的に赤熱され

る。よってプラスチック廃棄物中に適量のカーボンを追加し、Microwave 照射を行なうことにより、その目的を達することができる。

さらに、筆者によって発見された新しい現象はカセイソーダが少量の水の添加によって、強力な火花放電が Microwave 照射によって誘発されたことである。

この方法はポリエチレンの高温分解に応用され

C_2H_4	40.7%
H_2	19.2%
C_3H_6	17.2%
C_4H_8	0.3%

なる分解ガスを与えた。これにより廃プラスチックの高熱分解によりエチレン、プロピレンへの再生を可能ならしめた。

また導波管を付した Microwave 照射装置ではコークス-カセイソーダの混合物は瞬間的に 950°C 付近まで温度上昇を示し、S 6% を含む石油コークスは、その S 含有量が 0.2% またはそれ以下に低下した。

アスファルトの脱硫もこの方法によって可能となった。

有機合成化学も従来の化学的方式だけでは頭打ちの感が深く、新しい電気的方面の導入を必要とするのではあるまいか。

なお、古タイヤの処理は原形のまま Microwave 処理が可能で、少量の空気の下で有利に熱分解される。

これはタイヤ中に含まれるカーボンブラックによるものである。

III. 自然循環と緑化技術

われわれ人間の生命に必要な酸素はどうして造られるであろうか、これは結論的には植物の同化作用に依存せざるを得ない。

O^{18} でラベルした水 H_2O^{18} を用い、同化作用を行なわしめると、 O_2^{18} として放出されるが、 CO_2 の酸素を O^{18} でラベルしても、 O_2^{18} は外部に放出されない。

よって

この研究が正しいとすれば、宅地造成の名の下に森林を伐採することは、自分の手で自分の首をしめるものであると断言されるであろう。

しかし、酸素供給源は陸地だけでなく、海藻に依存する率が多く、陸地の 5 倍ないし 10 倍が海から補給されることも推定されている。この意味において海の油汚染は絶対にさけるべきことで、炭酸ガスの海水への吸収が妨げられ、海からの酸素供給量を減少せしめるであろう。

街に緑を、緑化運動、緑化技術の合言葉は思い付き的に強調されているが、なかなか実行が伴わないのは事実である。ただ、自然保護運動が前向きとなってきたことは喜ばしいことである。

最近エネルギー問題が真剣に検討され、石炭、石油の資源がなくなり、後は原子力発電に依存するとしても、一沫の心配が残されているのは筆者だけではあるまい。

現在全世界で年間消費されているエネルギー量は石炭 500 億トン単位 Q で表わすと、大体 0.9 Q 位であるが、太陽のエネルギーは実に年間 840 Q と推定されており、植物を通じての太陽エネルギーの利用は、今世紀の緑化技術と関連して大きな研究問題であろう。

つぎに植物の生長に必要な肥料は昔はし尿が主として用いられ、堆肥の形で、いわゆる自然循環がくり返され家畜の Waste もこれに貢献したことはここに述べるまでもあるまい。しかし恰好のよい現代文明人は、これらを用いることを好まず、これに代って無機性化成肥料が出現し、特に米の増産に大きな寄与を与えたことは事実である。

しかし肥料公害が登場してきた。

すなわち、窒素肥料は硫酸、塩安から尿素に代り、オーバーな可溶性肥料の使用は雨による流出、プランクトンの増殖を促進し、一方リン酸肥料である過リン酸石灰は土中で大部分が不溶性となり、土壌のリン酸汚染によって、適当な栽培土の不足を促しつつある。

ここに有機質肥料を再検討する時代が、到来しつつある。

昔から有効に用いられていた油粕の腐汁の中に脂肪酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などが含まれ、これらの低級脂肪酸は明かに植物に対して有害であるのが常識とされているが、なぜ油粕が有効かの疑問がおこるのであろう。

同様なことはし尿に含まれている食塩についてもいえるであろう。

なお、酢酸については、天然ゴムの主成分であるポリイソプレンが酢酸を Precursor とするとの研究が発表されている。

すなわち

C¹² と C¹⁴ とが交互に配列されたポリイソプレンが得られることが確かめられている。

しかしバラに対する酢酸の施肥は明らかに有害であることは筆者によって認められ、Ca, Mg 塩の形でやや有効に作用するのみで、油粕腐汁の低級脂肪酸は恐らく、糖類あるいは炭水化合物とエステル様の形で有効に作用するものと推考される。

このような意味において無機化成肥料と有機質との組合せたものがしだいに市販されるようになってきた。

たとえば、化成肥料と醗酵残渣との組合せである。

この方面では製紙工場からのヘドロ公害と関連してリグニン質の活用が考えられてきた。

乾燥木材の 2/3 は製紙用セルローズ、残りの 30% はリグニン質と糖類からなっている。

製紙行程は、たとえば重亜硫酸石灰と亜硫酸とともに木材チップが蒸煮されてパルプが造られ、残りの亜硫酸パルプ排液は石灰で中和され、これに硫酸マグネシウムを加えることによって硫酸カルシウムが析出し、ろ過によって透明な液が得られる。これを蒸発乾燥したリグニンスルホン酸マグネシウムの組成は山陽パルプKKからの「サンリグホン」についてのパンフレットによると

水分	5%以下
無機質	約 10%
有機質	約 85%

このうち、有機質は

ニグニン質 (リグニンスルホン酸)
50~55%

糖類 (単糖類およびその誘導体)
30~35%

一方無機質の内容は

N	0.19%
P ₂ O ₅	0.19%
K ₂ O	0.10%
MgO	5.40%
CaO	2.59%
MnO	0.02%

Fe₂O₃ 0.03%

B₂O₃ 0.01%

SiO₂ 0.05%

Cu, Zn, Mo 少量

しかし、上記の製品は化成肥料と組合せられて試用されつつある。

要するに、化成肥料に対する有機質の添加は、化成肥料の欠点を補正するのに役立つものと考えられ、堆肥の有効作用が人工的に再

現されてきたのではあるまいか。

糖類は肥料として無効とされていたが、最近切花の水上げ-長持ちに Glucose の水溶液が賞用されはじめ、有機質に含まれている糖類がどのような肥効を呈するかは興味ある研究問題であろう。

木材中のリグニンの肥効に関連して、われわれの住居問題について言及する必要がある。

日本の家屋は、昔は木材が用いられ、その後レンガ・コンクリートに代わり、現代ではプラスチック製のものが進出してきた。

木材は崩壊性-肥効があるが、プラスチックはこれがない。崩壊性プラスチックの研究は最近の話題となっているが、高分子化学の人々も木材のよさを再認識しはじめたと伝えられている。

このような意味においてスチロール紙の将来はどの心配が出てくるであろう。

何れにしても緑化技術の方向は、従来の無機性化成肥料から脱皮して、天然肥料に近づくことは必至とみられる。

IV. 天然ガスに関する諸問題

公害問題で痛めつけられている電力会社は、イオウを含まない天然ガスに目を付け、LNG の形で外国から輸入する計画を発表している。

これが本格的に具体化するかどうかは多少の心配が残されている。一方ガス会社もこれに対し強い意欲を示している。

長らく天然ガス王国として君臨していた米国は、最近ガス不足の状態が到来し、ナフサ、石炭からの代用天然ガス (SNG) の工業的製造を急ぎつつある。

一般反応式はつぎのようである。

これと同時に

の反応もおこる。

実例として 840°F において *n*-ヘプタンを水蒸気の存在の下に変化率を 5% に制限すると

これと同時に

の反応も認められ、結局つぎのようなガスが生成する。

CH ₄	49 mol%
CO ₂	15 mol%
H ₂	6 mol%
CO	1 mol%
H ₂ O	29 mol%
合計	100 mol%

この方面に用いられる触媒はアルミナ、マグネシア、クロミアに担持せしめたニッケルである。これらの総説は〔*Hydrocarbon Processing* 51 No. 4, April(1972)〕に記載されている。

つぎに石炭からの SNG の製造も、上記の文献にみられるが、反応の一般式は

この方法の具体化は、石炭ガス化のベテランであるドイツの Lurgi 会社の手により、Lurgi's Pressure Coal Gasification 法がすでに稼動しており、その他 Bi-Gas process of Bituminous Coal Research, U.S. Bureau of Mines の Synthone Process などが肩を並べている。

最近イランでの原油および天然ガスの開発が活発に検討されており、今後天然ガス問題は SNG も加味されて、大きくクローズ・アップされるであろう。

V. イオウ利用の難問題

重油中のイオウ含有量は公害関係で近く 0.5% またはそれ以下に規制されると伝えられている。現在わが国で消費されている石油は 2 億 kl または 2 億トンといわれ、これからのイオウの除去が義務づけられたときは恐らく 4~500 万トン位のイオウが副生することは必至とみられる。これをいかにして活用するかは、わが国のみならず、全世界の悩みであろう。

原油産出国、たとえば東南アジアにおいて脱硫を行ない、低イオウ油を輸入するとの意見もあるが、公害物イオウを後進国にたれ流しにすることも人道に上許されないであろう。

現在工業的に実施されている高圧水素添加脱硫法では

イオウは H₂S として捕集され、Claus 法によって元素状イオウとされる。

しかし元素状イオウに対する需要が少ない現状では、操短も止むを得ないとの声も聞かされている。これについては、最近肥料界がやや活況を取戻し、製鉄関係の副生硫安が「引っぱりだこ」とであると聞かされ、どのような理由にあるか、驚いているしだいである。

硫安は以前は窒素肥料として君臨していたが、その後尿素に押されしだいに影をひそめてきたが、新たな観点から硫安が肥料界に再び登場するかは興味の中心であろう。

硫安を用いると土壌が酸性となることが毛嫌された大きな原因であるが、堆肥の製造に硫安がなぜ賞用されたかの疑問が残されている。硫酸酸性は確かに植物の生長に対し有害であることは間違いない、ただし油粕の腐汁中の低級脂肪酸、シ尿中の食塩と同様、有機質の存在によって無害化され、また有効に作用することも考えられるであろう。

亜硫酸パルプ排液の有機質肥料としての活用とともに、有機合成化学工業へのイオウの大量導入が切に要望されるしだいである。

VI. 自然の前に——きわめて微力な有機合成化学技術

筆者は自宅で約 200 本のバラを栽培しており、バラ会でも多少名前を売った 1 人である。化学者ともあろう者が油粕、牛糞、鶏糞を用いることはと張切って過去約 10 年間化成肥料の使用に終始した。初めはバラ会での優勝の機会が多かったが、最近これが少なくなった、変節したわけではないが、最近油粕、骨粉を使い出した途端に、油粕と化成肥料との間に大きな肥効のギャップがあることを今さらながら痛感し、自然の偉大さに心うたれたしだいである。

油粕は種子から油をとり、後に残ったもので、植物の生長に必要な成分が巧みに配合されており、油粕を再び植物に与えることは自然循環の理に合うものであろう。

このように考えると、化成肥料は確かに、特に米の増産に寄与したわけであるが、これは表面的のもので、米の質、味などに本当に貢献したかの疑問が残されるであろう。

これはちょうど GNP において世界第 2 位に躍進した日本ではあるが、公害の解決、人間の福祉、幸福向上

など、本当に実質的な躍進であるかどうかの疑問と同様であろう。

化学、一般に科学技術は飛躍したと、われわれ科学者は自負しているが、本当にそうであろうか、極論すれば現在具体化されている化学プロセスも、その Idea は古く出されたものが多く Mass Production の技術のみが躍進したような気がしてならない。

筆者は毎朝バラの木の前で、光化学反応によってどうして $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ から糖類、炭水化物、タンパク、アミノ酸などが合成されるかが、未だに解明されていないことを考え、有機合成化学は本当に進歩したのであるか、自然の前には、きわめて微力であるとの感を深くしつつある。

さらに、すばらしい勢でのびる新芽、合成できるとは思われない花色など、全く神秘の世界としか考えられない。

しかし、このような考え方に対し、Life Science の解

明は今後の大きな Project であり、また従来の合成化学は Unit Process の探求に終始し、いわゆる総合的な研究に欠けたとの弁解がなされるであろう。

一時ハイライトを浴びた高分子化学、有機金属の化学も今や何となく、頭打ちになってきたような気がしてならない。

これを打破する道は？ 70年代の科学の主力である Life Science は化学者だけでは駄目で、電気、物理、医学、農学などの専門の違った人々の協力が必須な条件となるだろう。

これと同様なことが、今後の有機合成化学の抜本的な脱皮についてもいえることであろう。

有機合成化学に対する Laser, Electron beam, Microwave などの電気的方法の積極的な導入が筆者のオーバーな夢であることを終記してこの稿を終りたい。

(昭和47年8月10日受理)