エチレン製造のための石油分解法

—その史的考察と将来展望—

林 喜 世 茂*

Petroleum Conversion for Ethylene Manufacture

—Historical Consideration and Future Review—

Kiyoshige HAYASHI*

I. エネルギー経済からみた石油化学用原料

エネルギーは、人類の文化と文明の進歩にとって、死活の問題である。エネルギーが主としてエコノミスト達によって論ぜられ、その示される方向で政治や経済が処理されている限り、エネルギーに本当の正しい発展はなく、エネルギー危機が唱えられても、捏造の産物、野心のための造られた危機といわれることになる。科学者達を中心とし、エネルギーに対する展開のビジョンの追求や可能性の探究、そのため科学的実験や技術的実験、工学的実験、そして工業的実験、実用的実験を反覆繰返し、しだいに高い水準へと進行させる試行錯誤を精進してゆく帰結として、エネルギーに対する真の発達がある。ガソリンは自動車や航空機、農業機械などを駆動するガソリン機関やジェット機関の燃料として不可欠、かつこれほど便利なものではなく、世界大戦中ガソリンの一滴は血の一滴に相当するといわれたのは当然である。水素燃料がガソリンの分野に代替し普及するには、自動車用に適した水素の貯蔵、運搬、燃焼の手段の開発が肝要で、これには20年位の期間を要し、それまではガソリンの王座にゆるぎはあるまい。いま発電所が公害問題で新立地に困難をきわめ、電力危機が叫ばれているが、電化列車の路線上でガソリン機関車を走らせれば、同じエネルギー効率でコストの安い運搬を可能にする。列車の方が

自動車よりも大型であるため、排気ガス公害の対策は一層やさしい。製油所ではガソリン増産の方が重油の直接脱流よりもやさしく、コストもかからないし、大気中で有害な硫黄は製油のクローズドシステムのなかで完全に除去できるはずである。ガソリン分を含む原油、ましてナフサまでも発電所のボイラーの燃料にたいてしまうのは基本的に大きな誤ちをおかしている。ボイラーは重油だけでなく、石炭でも、ピッチでも、タールでも、そしてプラスチック廃棄物でも、何んでもたける種類の機関であるから、タローズドシステムにして、SO₂ や NO_x、煤煙などを真先きに除去すればよい。それを怠り、硫黄の少ない重油を欲しがり、ナフサまでもたくから、低硫黄の特殊原油が大巾に値上がりし、これが牽引力となして一般原油も値上げされてゆく。ガソリンの特徴を最大限に発揮するよう改めて原点に立帰る必要がある。

ナフサとは、原油を蒸留して得られる bp 200°C までの炭化水素混合体からなる粗製ガソリンのことをいい、このナフサは一般にオクタン価が低く、そのままでは現代の自動用燃料として使用することはできないが、接触改質によって容易に目的に合致する高性能の精製ガソリンにすることができる。ガソリンを発達させてきたアメリカでは、ナフサとは貴重なるガソリン製造の中間原料であるから、これをそれ以外の目的に使用することは少ない。そのため第2次大戦後アメリカに見習い石油化学工業を発展させた西ヨーロッパ、ことにイギリスや日本が、アメリカからエチレン製造の技術を導入した際、その原料はナフサではなく、灯油、すなわち軽ガス油であった。アメリカでは軽ガス油を分解してガソリンを製

* 丸善石油化学(株)研究所()

* Maruzen Petroleum Chemistry, Research Laboratory ()

造し、副生ガスからエチレンを分離すること、すなわち（ガソリン/石油化学）連結の技術と実績を持っていたものの、イギリスや日本が要求しているものは、化学企業が石油化学を企画していただに、ガソリンの収率を小さくし、エチレンの収率を大きくするプロセス、すなわち（ガソリン/石油化学）連結の場合にくらべて分解温度の高いものであった。そのため分解に際しコークスの生成量が多く、したがって運転上のトラブルも多いことが逸早くこのプラントを建設したイギリスのICI社で体験され、この問題の解決に迫られていたが、当時西ヨーロッパや日本では、戦後急速に展開中の消費地精製主義によって石油精製工業が勃興していたものの、ガソリンの需要は少なく、重油の需要が大きく、灯油は家庭燃料として需要が増加しており、したがって原油中に占めるガソリン留分が過剰の傾向を示していたから、この過剰ナフサを分解原料に転換し、あわせてコークス生成量の多いことで悩むトラブルも解決され、それ以降工業の発展、重油の需要増加に支えられ、ナフサは一貫して

石油化学の原料としての地位を確立する。過剰ナフサである限りその価格は、発電用のC重油とならんで最も低い水準の価格体系が定着し、石油-電力-石油化学のコンビナートによる臨海工業地帯が発展し、このコンビナートだけで原油当り約40%の石油が消費されることになる。

ところで日本が大部分を依存する中東原油について価格動向の推移をみると（図1参照）、工業先進国が大戦以来インフレの進行にもかかわらず1950～1970年という長い期間にわたり低廉な価格に据置かれていた。もし中東原油の物価上昇が年率5%であって、1968年において2ドル/バーレルとすれば1974年は7ドル60セント/バーレル、また2ドル50セント/バーレルとすれば1974年は8ドル80セント/バーレルとなってくる。日本の卸売り物価が1959～1972年のあいだずっと一定であったのは、中東原油など低廉でインフレもなく一定の価格で海外から入手できた原材料に大巾に日本の工業が依存して増強することができたからである。しかるに中東が輸入する製品は、卸売り物価が一定であっても消費者物価の上昇がおり、そのインフレの影響を受けて年々高くなってゆき、まして卸売り物価が上昇している国でつくられるものはさらに高いものばかりである。こうした中東の不満が第4次中東戦争によって爆発して原油価格の暴騰となって現われた。

昭和45年以来現在までの原油通関後入手価格と石油製品卸売り価格の推移は、表1(A)のごとくであり、この場合における製油業者の収支バランスをみると、表1(B)のごとく、製油所における費用、そこから各基地までの輸送費用、その他の諸経費を合計した4,000円/kℓを折り込んでほぼバランスしていることがわかるが、中東原油の実勢価格が8ドル60セント/バーレルとなり、これがさらに10ドル/バーレルにでもなるときの石油製品の価格を算出し推定し予想したものが、これらの表に追加してあり、これを図示したのが図2である。原油が10ドルにでもなると、発電所用のC重油は23,400円/kℓとなり、いま製鉄用強粘結炭の輸入価格がカロリーベースで石油換算約10,000円/kℓに比べて割高であるし、まして輸入一般炭約7,000円/kℓ（いま輸入が許されていない）に対し非常に高いから、発電所用の燃料は早急に安い石炭への転換が必要となり、そのため石炭の需要も高まり価格の上昇があるとしても一般炭を10,000円/トンとすれば、C重油の価格はそのメリットをいれて15,000円/kℓ位に見ることしかできなくなる。そうすると石油業者の収支バランス上、その搬寄せはナフサの価格上昇にはね返りガソリンと同値の49,000円/kℓに

図1 原油公示価格の推移

表 1 (A) 原油入手価格と石油製品卸価格 (東京, 税抜き) の推移と予想

	原 油 (円/kℓ) (実勢 \$/B)	ガソリン (円/kℓ)	灯 油 (円/kℓ)	ジゼル油 (円/kℓ)	A 重 油 (円/kℓ)	B 重 油 (円/kℓ)	C 重 油 (円/kℓ)	ナフサ (円/kℓ)
45 年 平 均	4,529 (1.28)	12,507	11,982	10,784	10,086	7,134	6,401	6,000
46 "	4,925 (1.70)	13,736	13,611	12,046	11,499	8,480	7,650	6,000
47 年 1 月	5,199 (1.84)	14,850	12,433	12,000	11,400	8,467	7,567	"
" 7 月	4,869 ()	15,850	12,356	12,167	11,600	8,633	7,567	"
48 年 1 月	4,959 (2.11)	16,099	13,437	12,167	11,667	8,700	7,767	"
" 7 月	5,629 (2.55)	16,918	13,593	13,169	12,258	8,985	7,837	7,000
" 9 月	6,159 (2.87)							
" 11 月	7,829 (3.65)							8,000
" 12 月	9,353 (4.43)	25,000	15,000	18,500	17,500	13,000	11,000	12,000
49 年 1 月 推 定	17,829 (8.60)	41,600	25,000	31,000	29,400	21,600	18,300	20,000
将来 予想	21,529(10.00)	49,000	29,300	36,300	34,400	25,300	21,400	23,400

(備考: 推定や予想は等価比率による)

表 1 (B) 原油入手価格と石油製品卸価格の推移と予測

(精製業者の収支バランツとの関係)

	A 収率(%)	昭和46年平均 B 価格 A×B	昭和47年7月 B C	昭和48年7月 B C	昭和48年12月 B C	49年1月 B C	将 来 (1) B C	将 来 (2) B C
ガ ソ リ ン	10	13,736 1,374	15,850 1,585	16,918 1,692	25,000 2,500	41,600 4,160	49,000 4,900	49,000 4,900
灯 油	10	13,611 1,361	12,356 1,236	13,593 1,359	15,000 1,500	25,000 2,500	29,300 2,930	29,000 2,930
ジ ゼ ル 油	10	12,046 1,205	12,167 1,217	13,169 1,317	18,500 1,850	31,000 3,100	36,300 3,630	36,300 3,630
A 重 油	5	11,499 575	11,600 580	12,258 615	17,500 875	29,400 1,470	34,400 1,720	34,400 1,720
B 重 油	5	8,480 423	8,633 440	8,985 458	13,000 650	21,600 1,080	25,300 1,265	25,300 1,265
C 重 油	40	7,650 3,060	7,567 3,070	7,837 3,130	11,000 4,400	18,300 7,320	21,400 8,560	15,000 6,000
ナ フ サ	10	6,000 600	7,000 700	8,000 800	12,000 1,200	20,000 2,000	23,400 2,340	49,000 4,900
		8,598	8,828	9,371	13,015	21,630	25,345	25,345
原 油	100	4,925 4,925	4,868 4,868	5,629 5,629	9,353 9,353	17,829 17,829	21,529 21,529	21,529 21,529
精製, 元売費用		4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
		8,925	8,868	9,629	13,353	21,829	25,529	25,529

図 2 原油価格と石油製造卸売価格

もなりかねない。ナフサがこんな高い価格で石油化学が経済的に成立しないのは当然である。こうした石油の価

格体系はアメリカ型の価格体系でもある。日本の石価化学の将来はいま重大な転換期におかれており、原料コストからみて産油地進出、あるいは原料転換のいずれかが迫られることになる。

II. ナフサ分解法発展の歴史と考察

ナフサ分解の技術は、第2次大戦後、西ヨーロッパや日本などにおいて石油化学工業が勃興し躍進したことによって、短期間のうちに目覚ましい発展をとげた。石油分解に関する伝統的な技術を保持し、世界最初の石油化学工業を樹立したアメリカが、ナフサ分解の技術に関して一貫して主役を果してきたことは今さらいうまでもないが、西ドイツやイギリスなどが、この分野の新しい技術の開発に挑戦し、成功し、たとえ失敗しても、技術発展史上果してゆく意義は大きい。

イギリスは予めから研究を続けていた金属銅を触媒とする石油分解法、すなわちキャタロール法を工業化するが、その大きな期待にもかかわらず、コークスの生成が加速されて管閉塞のトラブルが多く、運転中止のやむな

きに到り、またアメリカから技術導入した軽ガス油分解法も、それほどでないにしても、同じようなトラブルのため、原料をナフサに転換し、順調な運転をつづけることがき、他方日本はこの経験を尊重してナフサ分解法を採用し順調に滑出す。これは圧力は常圧、760°C の温度でナフサを管式反応管中で気相熱分解するが、管中にコークスやタールの付着を防止するため送入ナフサ重量当り約半量の水蒸気を同時に送入するため、スチームクラッカーとも呼ぶことがある。1957年頃建設されたエチレンプラントの規模は約2万 t/y であり、分解炉中における管の配列は水平型で、分解炉から出る高温の分解ガス中に直接水を噴射して冷却し、モーター駆動式コンプレッサーで加圧して、エチレンを分離する精製部門に送られている。当時エチレンの価格は 90~75 円/kg で取り引きされていたので、電力費がかさみ、熱効率の悪い、このプロセスも結構多くのところで建設されていた。やがて水の代りに噴射することになった油や熱媒体から中圧蒸気を発生させるプロセスが開発され、これがエチレン4万 t/y プラントに実用されるが、コンプレッサーは依然としてモーター駆動式であった。

この頃、西ドイツで各種の原油分解のエチレンプラントが登場し、原料価格面からナフサよりも有利なことで注目を浴びるけれども、ナフサよりも明らかにコークスの生成量が多いため、いろいろ特殊な工夫を必要とした。ルルギのサンドクラッカーも、この原油分解の一種であるが、西ドイツや日本、アルゼンチンなどに建設されたエチレン3~4万 t/y のプラントは原油ではなく当時入手が容易で値段も安かったナフサを使用することになった。ナフサを原料にする方がエチレンの収率も高く、建設費も安い。ところが、このプロセスは、高温に加熱された砂を熱媒体とし、この砂をナフサを分解させる反応部とコークスを付着し温度の低下した砂を燃やして高温にする再生部の間を循環させることを特徴とするプロセスであるが、反応部から細砂が飛びだしやすく、これを少なくするため空間部分を広くせざるを得ず、そのためナフサの反応部分に滞留する時間が管式分解法に較べて長くなり、その結果プロピレンやブチレンなどが二次反応をおこして収率を低下し、メタンや水素からなるドライガスの生成量が多くなること、すなわちエチレンの収率は管式分解法に比較して遜色はないものの、プロピレンの収率がほぼ半分にも近いという欠陥が体験された(図3参照)。エチレンとプロピレンなどを石油の熱分解によって製造するとき、最も肝要なことは急速に高温に到達させて分解させるが、そのあとはただちに急冷して分解生成物の二次反応をおこさないことであるが、これ

図3 分解滞留時間の製収率パターンへの影響

(ナフサ分解)
滞留時間 ① 約 1~2 秒
② 1 秒以下
③ 0.5 秒以下

について身をもって体得させたのが、このルルギのサンドクラッカーである。循環する砂は金属を磨耗させるが、最も激しいのは温度の高い再生部から逸散する微細な砂流が廃気に伴はれるところで、ここに設置された廢熱回収器の管である。高クロム合金を外殻とする二重積層管以外によい方策はあるまい。砂の代りにコークスその他の固体熱媒体による石油分解の場合にも上述した事実は矢張りおこってくる。

この頃、また西ドイツのハイニリッヒ・コッパース社は 1300°C 位の高温の水蒸気に 400°C 位に予熱されたナフサを混入し、750~800°C に加熱し、熱分解する方法を開発している。このプロセスは他のプロセスと比べ最も滞留時間が短く、瞬間的に加熱し、かつ瞬間的に急冷することができるため、エチレン、プロピレンとも収率高く、ドライガスの生成量が少ないという特徴がある。このプロセスはガソリン分の少ない原油分解にも応用できるため、工業装置としては原油分解のエチレン3万 t/y プラントがイタリアのシシリー島の ABCD 社に逸早く建設され稼動することになる。そしてさらに変形し水蒸気の温度 2000°C という超高温のものが呉羽化学によって開発され、アセチレン併産型エチレンプラントが建設され、稼動する。

西ドイツは、早くから炭化水素の部分燃焼法に関する工業的技術をもっており、メタンからアセチレン製造のプロセスは世界を風靡し、戦後アメリカに数多くのプラントを建設するほど、その技術は高い水準にあるが、この技術をナフサの場合に応用して、エチレン、アセチレン

ン併産の4~6万 t/y プラントをヘキスト社が建設する。ベルギーも同じような技術を所有し、日本にこの技術が導入され2万 t/y プラントが建設され(今は稼動を中止)、また研究組合をつくり同種の技術開発がおこなわれるが完成を見ず、これを呉羽化学が引継ぎ完成しプラントを建設し、海外に技術輸出できる水準に達す。この当時アセチレンの価格はエチレンの価格のほぼ1.5倍の価格とされていたが、今ではアセチレンを不要とし、エチレンから塩化ビニルを製造するプロセスが完成し、普及しているため、アセチレン併産のエチレンプラントの魅力は失われている。このプロセスの特徴は急冷できる部分燃焼式バーナーの構造にあり、いろいろの型のものが開発され、互に競いあっていた。

ところがナフサの管式熱分解法において、西ドイツのシュミッセの発明になる急冷熱交換器が高温の分解ガス取出しライン、すなわちトランスファーラインに取付けられると、80~130 kg/cm²の点圧水蒸気を発生させる熱回収法を可能とし、この水蒸気はスーパーヒーターで加熱してタービン駆動式コンプレッサーの採用を可能としたが、このことはレシプロのモーター駆動式コンプレッサーを駆逐し、ユーティリティー・コストにおいて格段に低廉となり、大型化によってプラント建設費の低下できるエチレンプラント巨大化時代開幕の礎石となるものである。アンモニアの巨大化時代も蒸気で駆動する大きなタービン、コンプレッサーを採用したことにより、これを可能ならしめるよう熱回収に徹し一つの大きな高圧蒸気発生システムを設計し、その組込みに成功することによって、トランスファーラインは低温で急冷するとタールが付着しコークス化がおこる。しかし高圧の熱水で冷却すればタールの付着がなくコークス化がおこらない。この原理を巧みに応用したのがシュミッセ急冷熱交換器であるが、この設計は絶妙をきわめ高度の機械技術をもつドイツならではの感をひとしお強くする。それでもこの熱交換器の金属表面にタールの付着を少なくするためには絶えず少量の熱油の注入をおこなう必要があり、それでも40~50日に一回位の割合でコーキングをおこなねばならない。ましてナフサより沸点の高いガス油を原料とする分解には採用することができない。エチレン10万 t/y 級のプラントにおいて上述した新技術が試みられ成功裏に順調な稼動をつづけ、いよいよエチレンの巨大化時代を迎えることになる。

ところで図3にも記載するごとくナフサ分解の滞留時間を0.1~0.3 secにも短縮できれば、エチレンとプロピレンの収率が高く、ドライガスの生成量が低く、したがってコンプレッサーの負荷が小さく、生産費が安く

なるから、ショートレジデンスをめざすいろいろの型の新しい分解炉に関する活発なる研究開発がおこなわれる。その先鞭をつけたのがルマス社の直径4~6インチの垂直分解炉、ついでS&W社の小口径1~2インチの多管垂直分解炉を代表にあけることができる。分解温度は820~850°Cという高温で超短時分解をおこなうため、従来型分解炉に比べ生産効率が高く、かつコークスの生成が少ない。このことはやがてガス油分解法へ発展してゆく。このような新型炉の完成によってエチレン30~50万 t/yの巨大化時代が全世界に花々しく開幕し、ナフサを原料とするアンモニアやメタノールの巨大プラントと共に全世界を風摩し、ナフサはガソリンをものく大量消費の時代を現出する。

III. 重質油分解法発展の歴史と展望

石油類を加熱すると分解することは最も早くから知られ、電灯のない灯油時代においては灯油の増産に応用された。石油類は350°C位から分解を開始し、加熱温度の上昇、処理時間の延長と共に分解が進行する。ガソリン時代にはいるとガソリンの増産のため分解技術は大いに発達する(表2参照)。この期間、ガス油分解によるガソリン生産に際し副生分解ガス中のエチレンやプロピレンから石油化学工業が誕生する。灯油や軽油のようなガス油からさらに沸点の高い重油やアスファルトにいたるまでガソリン増産のいろいろの分解技術が完成する。決して今日のような近代的分解技術が一挙に成立したのではなく、長い長いたゆみない実践の苦闘の歴史の産物である。このことは取りも直さず、現在もおこなわれておりそうした継続した技術的そして工業的な実験の産物として輝やかしい将来を開くことができる。ガソリン増産の各種熱分解の歴史が示すごとく、それは一貫してコークス化しやすい重質油や残渣油の分解法に関する挑戦である。最初の分解法は、Reaction Chamberの中で重質油を高温に加熱して分解する方法がおこなわれていたが、運転中に材質が劣化し破損でもすると油に引火し大きな火災事故をおこすので、これを防止するため高温に加熱してあるパイプの反応器中に連続的に重質油を通油して分解する方法、すなわちPipe Stillが発明され、これが広く普及してゆく。石油精製工業の歴史において、Pipe Stillの発明はまさに画期的なことであった。

分解は、原料的にガス油のごとき留出油と常圧蒸留などの残渣油に二大別され、また分解条件的に常圧下の気相法と加圧下の混相法に二大別される。残渣油分解を眺めると、まず(1)早くも1910年コークス化法が出現し、1927年最初のReaction Chamber法でコークスが生産

表 2 石油分解法発達の年代表²⁾

1855	Sillman が分解に着目
1861	分解法が発見される
1870 (1865~1910)	灯油生産に分解蒸留がおこなわれる
1960 (19.5~1935)	パラフィン生産に分蒸解留がおこなわれる
1910 (1907~1912)	Shell Still Coking
1915 (1910~1927)	Burton Pressure Stills が生れる
1920	Burton 法で残渣油と原油を処理する
1921	Burton 法の装置が 800 以上に達す
1920 (1917~1930)	Jenkins, その他のプロセスが出現
1922	Coking にもっぱら蒸気が使用される
1925 (1922~1935)	Tube & Tank, Cross, Dubbs, Holmes-Manley, その他の Reaction Chamber 式の分解が続出する
1927 (1923~1933)	Reaction Chamber 法により Cokes を生産する
1929 (1925~1932)	Gyro 式の気相分解法が出現
1928 (1927~1945)	ガスを Gyro 式の気相分解法が登場
1930 (1925~1956)	ナフサの熱改質
1931 (1928~1932)	分解水素添加法
1932 (1928~)	Delayed Coking 法
1932 (1928~)	Tube Cracking と Quenching との方法 (Tube Still 法)
1935	この Tube-Still 法が全分解に採用される
1936 (1929~)	Over-type Coking 法
1938 (1934~)	エチレンなどの生産に Gyro 法分解が採用される
1939 (1930~)	原油蒸留と分解の Combination 型が出現
1939 (1936~1950)	固定床式 Houdry 式接触分解が誕生
1939 (1930~)	Viscosity Breaking
1943 (1937~)	接触分解法が発達してゆく
1944 (1941~)	Hydroforming 法が誕生
1949 (1938~)	接触分解原料をとるための Vacuum Flashing 法出現
1950 (1944~)	同上目的のプロパン脱アスファルト法が採用される
1950 (1944~)	同上目的で Furfural, その他の溶剤法が採用される
1951 (1950~)	Air Lift T.C.C. 法, Houdriflow のごとき接触分解
1952 (1949~)	白金触媒を用いる接触改質法が誕生
1953 (1950~)	連続コークス化法が誕生
1954 (1948~)	残渣重油の接触分解法が登場(Houdry 法)

され、これは 1932 年 Delayed Coking 法に発達し、さらに 1953 年連続流動コークス化法となるが、(2) 何んといっても分解法の主流はガソリンの製造用のものである。1915 年 Burton 法¹⁾が誕生し、これで残渣や原油を処理し、このプラントが 1921 年 800 以上にも達する盛況ぶりであったが、1925 年 Tube & Tank, Cross, Dubbs, Holmes-Manley など各種のパイプスチル型の分解法が続出し、1929 年 Gyro 式気相分解法も登場、分解法は百花繚乱、繁栄を競い、活況を呈し、1939 年には原油の蒸留と残渣油の分解を組合わせた Combination 型が出現する。なかでも混相法に属す Cross 法と Dubbs 法が最もよく普及するが、原料に留出油を使用しても Pipe

Still のトランスファーラインがコークスの滞積によって閉塞してくるため、この部分でコークスを貯えて除去できるチャンバーをおくことが採用され、残渣油の場合には大型のチャンバーの設置を必要とした。(3) 粘度の高い残渣油をマイルドな条件で分解し粘度の低い燃料用重油に変換する Visbreaking 法が 1939 年出現する。そして第二次大戦後は(4) 残渣油の接触分解法と(5) 残渣油の水素化分解法、あるいは直接脱硫法が登場してくる。

ところで第 2 次大戦までの分解は熱分解法にかざられていたが、大戦勃発の直前、固定床式のアルミナ・シリカ触媒による分解法が発明されると、これを重視したアメリカ政府³⁾は、参戦するや PAW を組織し民間の技術力を動員して流動床式の接触分解法を短期間のうちに完成させる。そして残渣油やアスファルトから分解用原料を増産するためのコークス化法やフラッシュ蒸留法、そして脱瀝法、抽出法などの技術が発達し、プラントの規模はますます大型化してゆく。他方、ドイツから石炭液化の技術を導入し、潤滑油の水素化精製のほか、ナフサのモリブデン触媒による水素化改質のプラントを建設し、トルエンの増産をおこなうが、この技術は、いま留出油や残渣油の脱硫法へと発展し、世界の脱硫技術に関しアメリカが指導的立場を確立することになる。また敗戦ドイツを占領し白金触媒法に関する技術を接収したアメリカ⁴⁾は、この技術に刺戟されることによってナフサの水素化改質法を完成し、戦後世界の高オクタン価ガソリン製造の重要な技術として全世界に指導的役割を果たしてゆく。

さて残渣油のようなアスファルト分をふくむ黒い石油を分解するときコークスの生成は避けられないための管式分解法をとることができず、したがってルルギのサンドクラッカーや大型プロジェクトのコークス熱媒体法を採用するのが常識となるが、ケロッグ社が石炭のガス化法として開発した熔融炭酸ソーダ法に注目する必要がある(図 4 参照)。これは粉状の石炭を水蒸気と共に 930°C、80 kg/cm² に保持されている Na₂CO₃ 中に吹き込み、完全にガス化して H₂, CO, CH₄ となすもので、この反応条件において Na⁺ が石炭-水蒸気反応に対し強い触媒効果を示し、石炭粒子のあいだの結合による塊状化も防止していると称せられる。炭酸ソーダの融点は 852°C だが、NaOH のそれは 318°C であるから、この溶融体中に残渣油を 700~750°C の条件において水蒸気を送入しながら分解すると、表 3 のごとき製品の収率パターンを示し、分解温度が比較的低いにもかかわらず原料当りのガス化率が 70~80% と高く、かつコークスの生成がほ

図4 Kellogg 式石炭ガス化法の概要フローシート

- ① $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$
 $C + 2H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$
 $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$
 $CmHn(Coal) \rightarrow Volatile(CH_4, \text{etc})$
 $S + Melt \rightarrow Na_2S$
 $Na_2S + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Na_2CO_3 + H_2S$
- ② $Na_2S + O_2 \rightarrow Na_2SO_4$
 $Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2$
 $Na_2SO_4 + 3C \rightarrow Na_2S + 2CO + CO_2$
 $Na_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO$
 $CO + Y_2O_3 \rightarrow CO_2$
 $C + O_2 \rightarrow CO_2$
- ③ $Na_2CO_3 + CO_2 \rightarrow 2NaHCO_3$
 $Na_2S + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + H_2S$

表3 蒸留残渣油のカセイソーダ分解

カブリ原油の常圧蒸留残渣油:

比重 0.982, 残留炭素 12.7%, 硫黄 3.24%

粘度 413 秒 @90°C, 182 秒 @110°C

分留試験, 初留 250°C, 5% 313°C, 10% 342°C, 20% 386°C, 30% 426°C, 40% 464°C, 50% 504°C

分解温度 °C	700	750
" 圧力	常圧	常圧
滞留時間 sec	5.0	5.0
水蒸気/原料重量比	0.39	0.43
分解生成物 (wt%)		
H ₂	4.6	4.9
C ₁	16.5	20.6
C ₂	7.7	5.3
C ₂ =	19.3	13.7
C ₃	1.5	0.9
C ₃ =	15.8	12.0
以上の合計	(65.4)	(57.4)

とんど見られず, 従来のナフサ分解にくらべて, メタンの生成量が約2倍, 水素の生成量が約5倍にも達しながら, エチレンやプロピレンの収率が高い。これは NaOH が黒い石油の分解において触媒作用を示し, 分解に際し多環芳香族の重縮合によるコークスやカーボンへの成長を防止し, Na⁺ が芳香族環の層間に侵入しやすく,

その重縮合を防止するばかりでなく, 共存する水蒸気によって水素やメタンにまで分解する作用があるものと思われる。エッソ・リサーチ・アンド・エンジニアリング社は1974年6月日本特許³⁾(1972月10日5出願)において, ガラス状アルカリ溶融体による残渣油の分解(図5, 表4参照)やコークスのガス化の実施例を示している。ところでアルカリ溶融体による黒い石油やピッチ, タールからエチレンなどを目的とする分解が, カーボン

図5 ガラス状アルカリ溶融体式分解法
(ERE: 日本特殊許出額 47.10.5)

溶融ガラス混合体	組成 (モル比)	融点(°C)
Na ₂ O·B ₂ O ₃	2:1	625
Li ₂ O·K ₂ O·B ₂ O ₃	0.5:0.5:1	577
K ₂ O·Na ₂ O·B ₂ O ₃	"	616
Li ₂ O·Cs ₂ O·B ₂ O ₃	0.3:0.7:1	580
K ₂ O·V ₂ O ₅	0.6:1	390
Li ₂ O·Na ₂ O·WO ₃	1.1:1:2.1	492
K ₂ O·Li ₂ O·MoO ₃	0.4:1:1.4	513
Na ₂ O·SiO ₂ ·B ₂ O ₃	0.8:0.8:1	520
Li ₂ O·MgO·B ₂ O ₃	1.6:0.4:1	788
Li ₂ O·B ₂ O·B ₂ O ₃	1.6:0.4:1	621
MgO·BaO·B ₂ O ₃	1.2:0.8:1	871

表4 蒸留残渣油のガラス状アルカリ溶融体分解

アルカリ溶融体	0.53 LiO ₂ -0.47 K ₂ O -1.0 B ₂ O ₃	NaPO ₃ -
分解湿度 (°C)	732	732
" 圧力	常圧	常圧
分解生成物 (wt%)		
H ₂	0.3	0.5
C ₁	19.8	9.5
C ₂	5.2	5.0
C ₂ =	17.2	16.4
C ₃	1.3	1.3
C ₃ =	17.0	15.0
以上の合計	(60.8)	(47.7)
C ₄	0.4	0.3
n-C ₄ =	2.7	2.3
m-C ₄ =	4.0	4.3
=C ₄ =	4.5	4.6
C ₄ 合計	(11.6)	(11.5)
C ₅ +液状油	37.6	41.6
コークス	5.1	4.9

やコークスの生成によるトラブルを防止できるなら、新しいプロセスとして脚光を浴びようになろう、それにつけてもケロソグ社は高温の Na_2CO_3 に耐える材料としてカーボンダム社による Monofrax A という高純度酸化アルミニウムの鑄造ライニング法の技術の開発を必要としたように、NaOHの場合にもこうした新材料の開発が必要である。

いまや原油価格の昂騰、石炭など新エネルギーの開発が急務となっている折柄、残渣油分解によるエチレン製法に新局面を迎えようとしている。

(昭和49年2月13日受理)

引用文献と補足説明

- 1) *The Science of Petroleum* 3 2079~2081 (1938)
1912年7月に特許が出願され、その夏に最初の商業装置の建設が開始され、1913年1月に特許となった Burton 法は、当時としては大型の Reaction Chamber 中でガス油のような留出油を張り込み、ワンサイクル48時間を要すバッチ式熱分解で、運転終了後チャンバーの底部に沈積したコークスの清掃を必要とするものであったが、Burton に協力していた Clark は、1914 年原料油をポンプによって加熱コイルをへてチャンバーに張り込むが、ポンプによって加熱コイルとチャンバーのあいだを循環しながら留出油を採取してゆくシステムの熱分解法の特許し、これがパイプ、スチル式熱分解の幼稚ではあるが最初の萌芽である。Clark は、さらにこのシステムを改良し1921年、サーモサイフォン式の油の循環加熱をおこなう水管式パイパーに類似した熱分解法の特許し、Burton-Clark スチルと呼ばれるこの大きな加熱面をもつ加熱管によって迅速な熱分解と蒸留がおこなわれるが、加熱管に付着するコークスは相当少なくすることができるようになった。Burton 法とその改良法は1913~1925年の12年間分解ガソリン製造に関しモノポリーをほしいままにし、第1次大戦後の分解ガソリン・ブームの波に乗って全米各地に普及し、独占の切れた1928年でもこのプラントの数は1200にも及ぶ。しかしCrossやDubbsなど本格的なパイプスチル型熱分解法の出現により急速に凋落するが、1930年でもわずかながらそれでも191プラントが運転している。
- 2) この表は *Petroleum Times* か、何かから引用したものであり、原稿提出の期限までに文献の出所を明確にできないので、(1)のBurton法について説明したごとく、年代に関し1915(1910~1927)の記載は、1915年はパイプスチル式熱分解の萌芽であるBurton法の商業プラントあるいはデモンストレーションプラントの建設もしくは運転する時期、1910年はBurtonが特許の有無にかかわらず最初にその仕事がおこなわれた時期、1927年はBurtonプラントがこれ以上建設されなくなった

時期を示すものと筆者は解釈している。

- 3) アメリカは1941年第二次大戦に参戦するとPAW (Petroleum Administrator for War) を組織し、(*Oil & Gas J.* November 17, 1945, pp 169~184), 戦時の石油類の生産、調達、輸送に全力を結集するが、100 オクタン価ガソリン生産に對す戦いは最も重要な仕事とされ、新しいプロセスは、パイロットの段階を経ないで、ラボラトリーの段階から量産装置の建設をおこなって生産の急速な拡大をおこなった。100 オクタン価ガソリンの生産力拡大の中核となるのは接触分解である。1941年前の接触分解能力は1日12.2万バレル(全原油処理能力に對し5.6%)であったが、1946年には104.3万バレル(同上19.7%)となり、航空ガソリンの生産は、大戦直前の4万バレルが大戦末60万バレルに上昇し、接触分解法なくしてこの実現は不可能であった(*Oil & Gas J.* November 2, 1953, pp. 92~123), PAWの技術チームは接触分解に関する新しいプロセスに関し、研究およびエンジニアリングなど技術上の多くの詳細なデータを集め、研究装置を改良することによって技術的業績を促進する努力がおこなわれ、その結果、大戦中にアメリカ国内の各種の石油会社において建設され操業されたプラント数は、固定床法11基、移動床法17基、流動床法24基であった(*Oil & Gas J.* March 31, 1945, pp 283~293)。1922年Houdryはフランスにおいて最初の接触分解をおこなうが、アメリカに渡り、1930~1940年に固定床式接触分解法を完成し、数基の商業規模の装置が建設される。1935~1940年のあいだ固定床式以外の接触分解法、すなわち移動床式および流動床式などに関するラボラトリー規模およびパイロットプラント規模の研究がおこなわれていたが、第二次大戦に参戦することで技術力が結集され、相当数々の機械的、エンジニアリング上の困難を克服して、工業的装置が建設される。流動法の研究は幾つかの石油会社で研究されていたが、1939年Standard Oil Development社、で設計された100バレル/日のパイロットプラントがBaton Rouge, La. に建設される。このときKellogg社などの研究、およびM.I.T.による流動床に関する工学現象の研究がすすみ、Baton Rougeのパイロットプラントの構造は設計が改められ、流動法の技術は第二段階にはいってゆき、さらにOverhead型、ついでBottom drawoffシステムの設計や研究がすすみつつあったとき、アメリカは第二次大戦に参戦しKellogg社のパイロットプラント研究の成果やUOP社、そしてStandard Oil Co. of New Jerseyなどいろいろ違ったアイデアが協力しあって、修正流動法システムの工業装置の設計が完了し、各所に建設される(*Oil & Gas J.* November 2, 1953, pp. 92~123)
- 4) Platforming法の発期者Haenselは、1947年*Ind. & Eng. Chem.* 39 p. 853に芳香族の論文を発展しているが、その触媒はNiやCoなどに

関するもので Pt は含まれていない, Platforming 法の発表は 1950 年である。ドイツの Balandin は 1936 年 *Z. Physik. Chem.* **34** p. 96 において Pt のことを冒頭に記載しており, 公知の事実である。ドイツでは, すでに戦前において Pt によるアンモニアの酸化による硝酸の製造に成功していたが, 戦後, アメリカをリーダーとする敗戦ドイツの技術調査団によって Pt 触媒によるメタンのアンモニアと酸素による反応によって青酸製造の技術その他 Pt の応用に関する技術がドイツにおいて完成していることが明らかにされ, また Hensel はこの技術調査団のメンバーの一員であることから, Pt に着目し, Ipatieff 以来 AlCl_3 錯体の触媒反応に関する研究, をつづけていた UOP

社の伝統を生かし, 焼成前のアルミナゲル上に塩化物共存のもとに Pt 塩類を浸漬した上で焼成させた Pt 触媒は, Pt 含有量が非常に少量でもナフサの芳香化を主反応とする経済的な改質法を発明し, 発展する。Pt が UOP の特徴でない証拠に Sinclair の RD-150 触媒, Atlantic の Cat-forming, その他 Ultraforming, Houdriforming など, Pt を主触媒とするが, アルミナのほかシリカなどを使用し, 触媒製造条件の異なる接触改質法が踵を接し相ついでアメリカに出現する。

- 5) 公開特許公報, 48-45504, 公開日, 昭 48 6.29, 特願 昭 47-100226, 出願日 昭 47.10.5 “再生可能な溶融媒体中で炭化水素を分解する方法”

書評

“Organic Reactions Volume 20”

W.G. Dauben 編

John Wiley & Sons, 1973. p. 494, \$ 22.50

1942年に第1巻がでて以来30年の間に, ORも20巻を数えるに至った, 本巻には 1. “不飽和化合物, ヨウ化メチレン, 亜鉛-銅カップルからのシクロプロパン類の合成” (H.E. Simmons 他), 2. “オレフィンの光増感光酸化” (R.W. Denny 他), 3. “Nenitzescu 反応による5-ヒドロキシインドールの合成” (G.R. Allen), 4. “ニトロアレンの Zinin 反応” (H.K. Porter) の四つの総説のほかに, 第1巻から第20巻までの Author Index, Chapter and Topic Index がついている。1はいわゆる Simmons-Smith 反応として確立された反応であり, 合成的見地からだけではなく, カルベンの化学の発展にも大いに貢献した。2. は光反応が合成の目的に利用できる例として近年とくに注目を集めているものである。

しかしこの巻の特徴は, そういった各章の内容の問題というよりはむしろ, 編集者がおこなった一つの実験である。この本の後表紙の裏に封筒がのりづけされており, その中には7枚のマイクロフィッシュシートがおさまられている。各シートには12×5枚の文献カードが写しこまれている。この合計420枚のカードは, 1. の著者が執筆に際して集めた文献の抜き書きであり, 本に印刷されている簡単な表と, 原報との仲介の役を果たす期待されている。

編者は序言でこういっている。“OR の第1巻が出版されてから30年の最も著しい変化は, 科学情報量, およ

び出版コストの飛躍的増大であり, これに対処する一つの試みとして, 表を簡略化して単に化合物の収率をあげるにとどめ, 実験法に関するものはマイクロフィッシュカードにおさめた, この措置によって表の有用性は失なわれただけでは, 出版変用はいちぢるしく低くなる”。

現状ではマイクロフィッシュリーダーやプリンターの普及度はきわめて低いため, この点が問題となろう。しかし, 科学情報の出版が現状のような問題を取り得ないことはもはや常識である。図や表を含めた, ある程度詳しいアブストラクトだけを印刷出版し, 詳細は希望者に対するマイクロフィッシュの配布, という形式が, Tetrahedron などを含めた化学関係雑誌の基本的スタイルになることは比較的近い将来であろう。リーダーやプリンターの心配はほどなく解消する。

単行本をそのままマイクロフィッシュ化することではできないにしても, この巻の試みのように, 表の一部をフィッシュ化するものは有用な試みであろう。しかし反面, 単行本の主要性は今より重要になってくる。一次文献がフィッシュ化されたため, ばらばらとめくってながめながら要点をとらえることができなくなった分だけ, 読み易く完全な総説が必要になってくる。その意味で, OR のようなものをこの巻での試み以前にあまり過度にフィッシュ化することは避けたいような気がする。

(竹内敬人)