これからの有機化学工業原料について

平 川 芳 彦*

Raw Materials for Organic Synthesis in Future

Yoshihiko HIRAKAWA*

I. ま え が き

これは去る2月12日の総会講演会で話をした内容であるが、まず最初になぜこのような表題が与えられたかという設問を考えてみたい。それは、

- (1) 石油はいつなくなるか。
- (2) 石油に代る炭素源は何か。
- (3) われわれ有機化学工業関連の研究者は何をなすべきか。

ということではあるまいか。そう考えてそれらに応えるべく本文をしたためた。

II. 石油資源について

石油の資源寿命は30年だ、ということがよくいわれる。そして今回のオイル・ショックも資源収奪に反旗をひるがえした産油国、特に中東ならびに北アフリカの産油国によって反イスラエル斗争とのかけ引きとして行なわれたことは、いかにも石油が早急に底をつきそうな危機感をいだかせる。しかし石油の寿命は30年ということは戦前からいわれていることであって、その理由を少し掘り下げる必要があろう。

すなわち、石油の寿命を考える際の埋蔵量は確認埋蔵量であって、他の地下資源のような推定埋蔵ではないことに注意しなければならない。それは試掘をする際に試掘管の頂部に圧力計をセットして掘り下げて行き、圧力計の針が一ぱいに振れても石油もガスも出なければ頂部により細い管を継ぎ足してこれに圧力計をセットし直して再び掘り下げる。このようにして石油またはガスの層を掘り当てれば、その時の圧力計の読みと管径から

Boyle-Charle の法則にしたがって、その管に影響を与えている地域の石油またはガスの量が計算できる。このような試掘井を一定間隔置きに地震探鉱を始めとする各種物理探鉱で油脈のありそうな地域に掘って行けば、その全地域の石油またはガスの埋蔵量が集計できる。このようにして測定したものが確認埋蔵量である。したがってこれらの成功井には差当り封管がかぶせてあり、市場の展開に応じて集油または集ガスのための各種分岐ならびに幹線パイプラインを敷き、タンクを建設し、出荷設備を建設すればいつでも出荷可能な状態である。そうすると巨大な資金を要する試掘、採油ならびに出荷設備も毎年増大する需要に見合って投資して行けばいいわけであって、いずれも油徴があったら片っ端からこれらの投資をしてバルブを開ければいつでも市場へ出荷できる体制にする必要はない。このような考え方は戦前米国が急速な国内外の石油市場開発によって、将来の原油供給に不安を感じて海外油田の開発に乗り出したところから始まった。

その考えは上記のようにして計算した確認埋蔵量(R)を年間生産量(P)で割ったR/Pを可採年数、すなわち単純に石油の寿命というわけで、これを30年程度に保つよう努力しているのである。そうすれば石油の需要、ひいてはマクロにみて必要生産量が急速に上昇したとしても十分それに対応して試掘、採油ならびに出荷設備の建設が間に合うという考え方である。過去のこれらの数字の変遷は表1のとおりである¹⁾。そして可採年数、すなわちいわゆる石油の寿命の最も大きかったのは1959年であって、これは中東ならびに北アフリカにおける開発競争が行なわれた年に当り、これが原油供給過剰圧力となって1970年まで原油価格は低下の一途をたどったのであった。しかしこれは全世界平均の話であって、国別には種々の問題を含んでおり、1974年の主要国別実績は表2のとおりである²⁾。表2を見てわかることはアラブ諸国が北アフリカ諸国も含めて全世界の確認埋蔵量の

* 日本石油化学(株)技術顧問 ()

* Technical Advisor of Nippon Petrochemicals Co., Ltd. ()

表 1 原油の可採年数の変遷 (100 万 kl)

	確認埋蔵量 (R)	生産量 (P)	可採年数 R/P
1930	4,111	218	18.3
35	3,717	263	14.1
40	6,446	342	18.7
45	10,155	413	24.6
50	12,245	610	20.2
55	29,987	897	33.4
60	47,818	1,210	39.5
61	49,281	1,296	38.0
62	49,848	1,401	35.6
63	51,928	1,507	34.5
64	54,330	1,632	33.3
65	58,022	1,750	33.1
1966	61,852	1,889	33.7
67	65,853	2,038	32.3
68	72,799	2,231	32.6
69	83,247	2,394	34.8
70	97,202	2,598	37.4
71	97,202	2,606	37.3
72	110,311	2,779	39.7
73	99,825	3,202	31.2
74	113,748	3,293	34.5

表 2 原油の確認埋蔵量, 生産量と可採年数 (1973)

	確認埋蔵量 (R)		生産量 (P)		可採年数 (R/P)
	(100万 kl)	(%)	(100万 kl)	(%)	
アラブ諸国(含, 北ア)					
サウジ・アラビア	26,145	23.0	487.3	14.8	53.7
クウェート	11,570	10.2	150.8	4.6	76.7
イラク	5,563	4.9	106.2	3.2	53.3
アブ・ダビ	4,768	4.2	101.5	3.1	47.0
中立地帯	2,750	2.4	28.2	0.9	97.5
リビア	4,228	3.7	98.6	3.0	42.9
アルゼリア	1,224	1.1	51.6	1.6	23.7
計(含, その他)	59,833	52.6	1112.1	33.8	53.8
その他アジア・太平洋					
イラン	10,490	9.2	355.5	10.8	29.5
インドネシア	2,384	2.1	84.5	2.6	28.2
日本	5	0.04	0.7	0.02	7.1
計(含, その他)	13,914	12.2	501.6	15.2	27.7
西ヨーロッパ					
英国	2,495	2.2	0.1	*	2495.0
ノールウェイ	1,160	1.0	1.7	0.05	682.4
計(含, その他)	4,103	3.6	22.1	0.7	185.7
その他アフリカ					
ナイゼリア	3,322	2.9	133.4	4.1	24.9
計(含, その他)	4,636	4.1	156.3	4.7	29.7
米州(含, 西印度)					
米国	5,610	4.9	518.9	15.8	10.8
ベネズエラ	2,384	2.1	175.5	5.3	13.6
メキシコ	2,159	1.9	29.8	0.9	72.4
カナダ	1,494	1.3	97.6	3.0	15.3
計(含, その他)	13,553	11.9	898.5	27.3	15.1

共産圏	13,255	11.7	()	()	()
ソ連	3,973	3.5	(")	(")	(")
中国(除, 台湾)	17,705	15.6	602.7	18.3	29.4
計(含, その他)					
全世界	113,748	100.0	3,293.3	100.0	34.5

(*, 単位数量以下)

半分以上を占め, 生産量の 30% 近くを占めていることである。ここに, 最近の石油危機問題に続く原油価格の上昇に見られるように, 欧米の大手石油会社(いわゆるメジャー)支配からの脱却とともに世界石油事情に対するアラブ諸国の発言権の大きさが由来している。

次にわが国は戦前戦後を通して国産原油の年間生産量が 100 万 kl を越えたことは一度もなく, 現在国内消費の 99.7% を輸入に依存せざるを得ない事情が読みとれる。これに反して西欧における北海の油田開発は近來目覚ましいものがあり, 前述のとおり海底油田であるため集油出荷設備の建設に相当の期間を要するので未だ生産量は微々たるものであるが, 1980 年以降には生産が急増して英国の国内消費の半分以上, 場合によっては全量をまかない得るようになるであろうとわさされている。なお西欧第 3 位の確認埋蔵量はイタリアであるが, その数字は 119 百万 kl と発表されていてノールウェイの 1 割にしか満たない。アラブを除くアフリカでは, ナイゼリアのほかコンゴ共和国(旧仏領), ガボン, アンゴラ・キャビンダ, ザイールなどが産油国である。

米州すなわち西半球では米国が世界最大の産油国であるが, その可採年数は戦前の 12~3% 台から現在ではやれやと 10% 台を保っていて, 米国系メジャーの海外指向のほどがうかがい知れる。その第 1 番はベネズエラであったが, 最近の石油輸出国機構(OPEC)の発言権強化とともにベネズエラ政府は向う 5 年間にわたる減産計画を発表して, 原油価格的に上昇させるとともにメジャー支配権の奪回を進めている。米州では特記した 4 カ国に次いで, エクアドル, ペルー, トリニダード・トバゴおよびアルゼンチンの確認埋蔵量がいずれも 400 百万 kl に近い。

共産圏では, ソ連の第 1 バクー油田は衰退期に入っているが, 第 2 バクーといわれるウラル山脈南西部が最盛期に入るとともにウラル山脈東部のチュメニ油田の開発に期待がかけられている。中国では旧満州の大慶油田に続いて渤海湾に勝利油田ならびに大港油田が開発されて急速な原油生産量の増加が行なわれ, その一部はわが国にも輸入されている。この両国以外の共産圏ではルーマニアが古くからの産油国であるが, 他の国々の産油量は少ない。

表示はしなかったが、天然ガスの確認埋蔵量は全世界合計で 72.4 兆 m^3 と見積られており、埋蔵量の多い順序に、ソ連の 23.0 兆 m^3 を筆頭に、イラン 9.3 兆 m^3 、米国 7.1 兆 m^3 、アルゼリア 6.5 兆 m^3 、アブダビ 5.6 兆 m^3 、オランダ 2.7 兆 m^3 、サウジアラビア 1.6 兆 m^3 、カナダ 1.5 兆 m^3 、英国 1.4 兆 m^3 、ナイゼリア 1.3 兆 m^3 、ベネズエラ 1.2 兆 m^3 、オーストラリア 1.1 兆 m^3 、クウェート 0.9 兆 m^3 などであって、わが国はわずかに 480 億 m^3 にしか過ぎない。

ところでこのような可採埋蔵量 30 年以上というような状態がいつまで続くであろうか。それは今日国際紛争その他の理由で今なお鉱区の設定も行なわれていない地域はどこかということにかかっている。具体的には黄海から東シナ海、南シナ海に広がる地域では、日本の五島列島西部でわが国と韓国の共同試掘が確定したものの、中国から権利主張をおおせる発表があり沖縄西方の尖閣列島は日本、中国、台湾の領有宣言があり、ベトナム東方の西沙列島では昨年南ベトナム海軍の上陸に対して中国艦船が艦砲射撃を行なった、という状態である。このような未解決海域はマラッカ海峡周辺、カリブ海その他に残っている。またサハラ砂漠のどまん中や北極海は技術的、したがってコスト的に未着手といつてよい。

一方今日の採油技術では窮極埋蔵量、すなわち他の地下資源でいう推定埋蔵量に対して現在の確定埋蔵量は 1/4 程度といわれている。これは油田の構造によって異なるが、地下の砂岩層などに吸着されて存在する原油や天然ガスがケツ岩のような固い岩層でシールされた状態で存在するのに上から穴を明けて、当初は自噴圧力により、続いて計画的なガス圧入もしくは水圧入によって地層内圧力を一定に保って採油しているのであるから、平均的には存在量の 1/4 程度しか採油できないわけである。そこで砂岩層内に吸着されていて自噴能力もしくは圧入によっても圧力保持のできなくなった油層もしくはガス層に対して硫酸還元バクテリアのような微生物を注入して、吸着層の吸着膜を破壊することにより界面状態を変化させて原油もしくはガスを遊離させようという研究が行なわれている。また今までよりもさらに深度の深い油田、ガス田の開発や、前記の現在では技術的に困難な北極海やサハラ砂漠などの開発なども徐々にではあるが進捗するであろう。そう考えてくると少なくとも西暦 2000 年までは確認埋蔵量の増加が可能であろうが、それ以降は新地域の開発も画期的新技術の適用も経済的に不可能となって、年々増大する需要すなわちマクロにみて生産量に対して可採年数は以後急速に転落するものと思われる。

III. オイルサンドとオイルシェール、石炭

石油危機以来急速にオイルサンドやオイルシェールに対する関心が高まったが、これらは量的にも大したことではなく、また質的なかなか経済性を発揮できるのは困難なように思われる。

まずオイルサンド鉱床は表 3 のとおりであるが³⁾、ほとんどカナダのアルバータ州アサバスカ地区に限定さ

表 3 世界のオイルサンド鉱床 (億 kl)

国 名	鉱 床 名	原始埋蔵量
カ ナ ダ	マクマレーワバスカ	995.1
	ブルースカイゲシング	81.9
	グラント・ラバイド	53.6
	アサバスカ地区合計	1,130.5
	メリュール島	?
ベネズエラ	オフィシアナーテンブラドル	318.0
	マラカシイ、ベモランガ	2.0
米 国	アスファルト・リージ、ユタ州	1.4
	サニサイド、ユタ州	0.8
	その他	1.1
ソ連、ルーマニア、アルバニア、トリニダード等		3.6
世界合計		1,458.3

れているといつても過言でなく、これに続くのがベネズエラのオリノコ河下流域である。表 3 の原始埋蔵量とは採掘開始前の状態の推定埋蔵量であって、それが全部経済的に開発可能かどうかは疑問であるが、世界合計の数量が現在の原油の確認埋蔵量よりやや多い程度にしか過ぎない。そしてその採掘方法は表土をはぎとった下の層を露天掘りで採取するのであるが、後述のオイルシェール同様に乾留によって油分を回収した残りの残土の処置

表 4 オイルシェール埋蔵量 (100万トン)

国 名	埋 蔵 量
米 国	165,300
ブ ラ ジ ル	120,290
ソ 連	14,900
カ ナ ダ	5,000
中 国	3,900
コ ン ゴ	2,000
ス エ ー デ ン	600
タ イ	420
英 国	290
西 ド イ ツ	285
ビ ル マ	280
ユ ー ゴ ス ラ ビ ア	180
そ の 他	6,550
合 計	320,000

が環境保全上問題があると指摘されているのである。

一方オイルシェールは米国のユタ、コロラド、ワイオミングの3州を始め、表4のとおり割合に世界各地に産出する³⁾。そして中国の撫順は戦前日本が開発したものであるが、広東省西部からも最近採掘されている模様である。英国では石油精製の始まる前からスコットランドで採掘処理されていた。

オイルサンドを乾留したのが synthetic crude といわれるもので、その性状は表5のとおり³⁾、一般石油系原油的に比べて比重、粘度が大きく、S, N, Oや微量重金属

表5 オイルサンド類原油の性状

研究者	Syncrude	Boyd & Montgomery	Pasternack & Clark
鉱地 (カナダ)	Mildred Lake	Absand	Ells River
比重 (60/60°F)	1.0216	1.027	—
粘度 cs @100°F	24,000	—	—
分子量	539	800	—
C, wt%	88.12	83.1	83.3
H, %	10.59	10.28	10.4
S, %	4.75	4.96	4.6
N, %	0.40	0.30	0.4
O, %	1.14	1.36	1.3
V, ppm	290	210	—
Ni, %	82	—	—
Fe, %	75	—	—

が特に多い。したがって高圧水素化分解によって精製せざるを得ず、経済的になかなか困難である。現在 Great Canadian Oil Sands Ltd. が 45,000 バレル/日の工場を 1968 年来操業中であるが、その建設費は当初見込 2 億カナダドルであったのが実際には 5.45 億カナダドルがかかっている。ここの製品は高品位 synthetic crude といわれていて、硫黄分と残油分はなくしており、そのまま鉄道ディーゼル機関に使用可能で、同工場能力を 65,000 バレル/日に増強予定である。次に Syncrude Ltd. は米国の Atlantic Richfield Oil その他がアルバータ州政府の援助を受けて設立した会社で、105,000 バレル/日の工場を 9~10 億カナダドルで 1977 年には採業する予定であるが、最近 Atlantic Richfield がその出資金を引き上げ州政府が肩代りした模様である。また Shell Oil Ltd. は 100,000 バレル/日工場を 7 億カナダドルで 1982 年操業計画である。昨年始めのオイルショック直後の報道 (Japan Times, Jan. 23, 1974) によれば、その前年 9 月にカナダ国内の通常原油の井戸元値段を \$3.50/バレル (カナダドル建て、以下同じ) に凍結した時に前記の高品位 synthetic crude はその品質から約 \$ 0.30/バレル 高値で売れるが、Great Canadian Oil Sands の損益分岐点は \$ 4~4.5/バレルで、

インフレを考慮すればもう少し高くなるというっており、政府は企業化妙味を考慮して \$ 5/バレル程度にする模様である。米国の国産輸入両原油の平均単価が 7.53/バレル (米ドル) であることを考えれば、一応採算のとれる原価である。

次にオイルシェールの成分は表6のとおりであって³⁾、アラスカ産のものは灰分が比較的少なく、ケロー

表6 オイルシェールの成分、性状

	アラスカ	ブラジル	カナダ	コロラド
粗 岩				
有機 C, wt%	53.86	12.79	7.92	12.43
全 N, %	0.30	0.41	0.54	0.41
全 S, %	1.50	0.84	0.70	0.63
灰 分, %	34.1	75.0	84.0	65.7
ケローゲン組成				
有機 C, wt%	83.28	64.88	54.78	66.38
% H, %	11.48	8.52	5.57	8.76
灰 分, %	1.5	12.5	33.0	12.9
ピチューメン量	0.5	0.4	0.4	2.7

ゲン中の有機炭素分も多いが、地理的に経済的採取な困難であろう。ここにケローゲンとは油母とも訳されているオイルシェール中の有機物であって、オイルシェールを乾留するとこのケローゲンが分解してガスとシェール油を留出して灰が残留する。表6にはケローゲン中のS分やN分などが表示されていないが、そのほかO分ならびに可溶性重金属錯化合物などもあり、その処理の困難さはかつて満州の撫順で経験済みである。米国ではその賦存地帯が国有地になっているが、その一部の払下げ入札が行なわれ始めた模様である。いずれにせよこれら資源を国内に持たないわが国にとって、将来の有機合成化学原料が大きくこれらに依存することはあるまい。

最後に世界の石炭資源を表7にあげておく⁴⁾。わが

表7 世界の石炭資源埋蔵量 (億トン)

	推定埋蔵量	回収可能量
ソ 連	57130	1360
米 国	29260	1860
中 国	10110	380
カナダ	1090	60
欧 州 (除、ソ連)	6080	1270
その他	3880	580
合 計	107550	5510

国の石炭についていえば、その生産量は昭和15年の5,600万tが最高で、戦後黒ダイヤといわれたころの最高が5,500万tで、現在はやっと2,000万台を保っている実情である。したがって石油がなくなれば石炭だとい

っても、わが国においては容易なことではない。

IV. 有機合成化学工業の延び

以上のような原料事情を前提として将来の有機合成化学工業の進むべき途を模策するに当って、まず過去の成長の姿をふり返ってみよう。表8は昭和49年と15年前の昭和34年における主要有機化学品の生産量を比較し

表8 主要有機化学品生産量(万t)

(*, 現在完全石油化学化製品)	昭34	昭49	倍 率
メタノール*	15.2	122.1	8.06
エタノール	2.9	13.2	4.21
ブタノール類*	2.4	18.7	7.80
オクタノール類*	1.3	16.8	12.9
酢 酸*	6.0	52.6	8.78
アセトン*	1.4	23.1	16.5
エチレングリコール*	0.7	37.8	18.5
アクリロニトリル*	1.25	59.5	21.0
ベンゼン(49年石化率 87.2%)	9.2	199.5	46.1
トルエン(" " 97.0%)	4.5	91.8	49.2
キシレン類(" " 99.9%)	1.98	105.8	53.2
無水フタル酸	3.8	26.2	6.9
フェノール	3.5	21.2	6.07
スチレン	0.97	93.5	96.3
シクロヘキサン	0.37	53.5	141.0
グリセリン	1.0	4.43	4.43
ポパール*	2.16	19.8	9.15
フタレート可塑剤*	4.08	35.45	8.7
カプロラクタム*	3.45	45.9	13.3
テレフタル酸*	1.15	52.6	45.8
フェノール樹脂	2.95	31.2	10.6
ユリア樹脂*	10.7	61.5	5.75
メタクリル樹脂*	0.18	9.17	51.0
塩化ビニル樹脂	18.0	131.8	7.3
ポリエチレン*	2.1	189.7	90.3
ポリプロピレン*	0	79.2	∞
ポリスチレン類*	1.38	85.3	61.8
合成ゴム	0.12	96.7	805.0
家庭洗剤*	4.8	76.5	15.95

たものである⁹⁾。わが国の石油化学工業は昭和32年に生産を開始したが、本格的なエチレンセンター方式によるコンビナート運営に移ったのは昭和34年であるので、この表は石油化学工業の延びをみたことともなろう。表中*印のあるのは今日完全に石油化学方式に転換している品目である。この15年間の倍率の高いものを上からみて行くとまず BTX がある。BTX は元来タール工業の名の下に石炭化学製品であったが、タール工業が今日では製鉄業を唯一の供給源としており、需要の延びに対応して生産増強のできる体質ではない。これをカバーし

たのがナフサ分解によるエチレン製造の際の副産分解ガソリンからの回収であり、特にパラキシレンに焦点を絞るとそれでも量の不足が大きいので、ナフサの直接接触改質により得られた改質油からの回収も行なわれているわけである。そしてベンゼン需要の輸出を含めた約85%までがスチレン、フェノール、無水マレイン酸、シクロヘキサンなどを経てプラスチック、合成繊維、合成ゴムなどの高分子製品原料である。またトルエンは余り用途がなく、その約1/4が脱アルキルや不均化反応によってベンゼンあるいはそれとキシレンに転化させられているが、合成クレゾール、TDI、テレフタル酸など高分子製品に直接向けられるのも13%程度を占めている。そしてキシレンでは85%の需要がパラキシレンを経てポリエステル繊維原料に供せられている。したがって BTX をみただけでも石油化学工業が起こらなければ、今日のわが国高分子工業の隆盛はなかったといえよう。

次にスチレンの倍率がそれを原料に製造されるポリスチレンの倍率より高いのは、実数の示すとおり昭和34年の時点ではポリスチレンの製造が輸入スチレンモノマーによって始められたことと、現在スチレン需要は輸出も含めてポリスチレンが61%であって、合成ゴム、ABS樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの需要が大きく延びているからである。シクロヘキサンの倍率がその最大需要であるカプロラクタムの倍率より高いのは、カプロラクタムが当初フェノールを出発原料としていたのが、シクロヘキサン法に転換したからであって、フェノールの倍率がフェノール樹脂の倍率よりも低い原因もここにある。

合成樹脂中、メタクリル酸樹脂の比率が比較的高いのは、原料アセトンの値下りもさることながら、かつてはわざわざ Andrussov 法などによって合成されていた青酸が Sohio 法によるアクリロニトリル製造の副産物として十分な量得られるようになったからであって、イソプチレンの直接酸化法なども研究されているが、アクリロニトリルの生産が停滞するかあるいはメタクリル酸樹脂の需要が飛躍的に増大して青酸不足が生じない限り、イソプチレンの直接酸化法が工業化されることはあるまい。

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンならびに合成ゴムは石油化学工業なしでは発達し得なかった高分子製品であって論及するにはおよぶまい。ただ一言つけ加えたいのは合成ゴムのうち永らくアセチレン化学製品であったクロロプレンゴムが現在ではブタジエン方式でも生産されており、将来のカーバイド事情やブタジエン過剰の予想を考慮すれば完全石油化学化の日も遠くは

あるまい。

以上見てきたとおり、石油化学工業が他のタール工業、カーバイド工業などを駆逐したのは大規模生産を可能にした価格面からであるが、仮に価格を上げて、そうすれば需要は幾分縮小するであろうが既存の化学工業方式では量的に今日の需要をまかなうことは不可能なのである。

V. 原油からの石油化学製品収率向上法

それでは今後ともなけなしの原油に当分依存しなければならぬが、だからといっていきなり、原油分解を想定するのは軽率である。第1に、わが国石油製品消費比率は石油化学工業発足当時ガソリンが約1/4を占めていたが、現在はガソリンとナフサの合計が全需要の約1/4でナフサ輸入が行なわれている分だけ需給にゆとりがあり、昨今低硫黄燃料対策として行なわれている電力鉄鋼業におけるナフサ生だきのような資源の無駄使いをしなければ輸入も含めてナフサ供給が致命的になることはない。第2に、エチレン製造を目的とした原油分解は化学量論的にナンセンスである。ナフサは一般にパラフィン分70%前後、ナフテン分20~30%で芳香族は5~10%であるからその一般式は C_nH_{2n} となりエチレンの $n/2$ 倍である。ところがナフサより重質になるにつれてパラフィンが減少してナフテン分と芳香族が増加し、特に高沸点部分では2環や3環の炭化水素も含まれるので、原油の一般式は $C_nH_{2n-\alpha}$ となり、これを分解してエチレンを製造することは、Cが過剰かまたはHが不足かのどちらかである。したがって原油分解技術の実体はコークス熱媒体法ではエチレンとコークスの製造法であり、部分酸化法はエチレンと炭酸ガスの製造法である。

政府の大型プロジェクトで原油分解を実施する時の大義名分が、ドイツでさえやったのだから日本にできないことはない、というものであった。しかし、なぜドイツがやらざるを得ず、またそれを可能にした理由が何で、現在どうなったかという技術発達史的分析に欠けるのである。西ドイツが原油分解をやらざるを得なかったのは第2次大戦直後化学工業の復興が許可されたものの、炭坑もカーバイド工業も石油精製業も疲弊しており、油田再開は比較的容易であったからであって、当時のナフサ価格は原油価格の3.5倍だったそうである。因みにわが国ではオイルショック前後の数ヵ月に輸入ナフサ価格が輸入原油価格の1.4倍になったが、最近では1.2倍程度で沈静している。そしてドイツでは戦前からIGがBergius法による石炭液化技術として化学会社における重質油の取り扱い技術に習熟していたのである。その結果、

BASFはコークス熱媒体法を開発して企業化したほか、部分酸化法や液中火災分解法も開発したが後2法は企業化しなかった。またHoechstは最初原油コーカーを建設したが、1960年ナフサの高温分解法(HTP)を企業化するとともに原油コーカーはスクラップにしている。そしてBayerはRuhr/Lurgiの開発したサンドクラッカーを採用したが、その装置建設時点においてBritish Petroleumと合弁のErdölchemieを設立してここに設置すると同時にStone & Webster方式によるナフサ分解装置も建設しており、しかもサンドクラッカーは完成時点で技術的未解決の問題もあってナフサ分解に転用しているのである。前述のBASFが企業化したコークス熱媒体法も現在は動いていない。

第3に、炭化水素はその成分によって最適分解条件が異なるから、なるべく沸点範囲の狭い留分を原料にするのが望ましく、重質油は重質油としてナフサとは別の分解条件を与えるべきであって、原油のような広沸点範囲のものを同一分解条件で分解するのは愚の骨頂といわざるを得ない。そんなことをしなくとも石油化学工業の始まる前に東京ガスが都市ガス製造のため改造したHall式蓄熱炉熱分解においてすら、Wafra原油から21.5%のエチレンが得られており、(日本動力協会編「ガス」p.182,昭和37年)都市ガスとして低分子量化と石油化学工業への進出のためエチレン回収を計画したことがあるくらいである。したがって最近政府の大型プロジェクトもナフサ不足に対処する原油分解から、現在生産過剰気味の高硫黄分重質油やアスファルトの有効利用としての研究に目標を転換したことはそれなりに評価できる。この場合にも脱硫の難易を考えると完全ガス化して脱硫し、その分解ガス中のエチレンや部分酸化法による場合には一酸化炭素を化学工業原料として考慮すべきであろう。現に宇部興産やユリカ工業はこの線で研究を進めている。

原油分解といっても呉羽化学が開発したアセチレン/エチレン混合ガス製造の場合には、化学量論的にはうなずける。それは当モル製造するとすれば平均分子量が $C_nH_{1.5n}$ となるからである。しかしこの分解条件は1200℃という高温で、その分解熱付与のため2000℃の水蒸気を熱媒体として用いているので、プロセス上の困難性と一方では通常のナフサ分解におけるようなプロピレン、ブタジエン、BTXなどの収率が化学平衡上低下するので、現在の石油化学工業が全部この方式に代ることはあり得ない。

そうすると原油からより多くの石油化学製品を得るには、各留分の最適分解条件で分解することと、熱分解に

表 9 原油からの石油化学品多取得法

250万/t 年 (10,000 バレル/日) 原油処理基準 (Lummus Co.)

		第 1 法	第 2 法	第 3 法	第 4 法	第 5 法	第 6 法	
分 解 留 分		ナ フ サ	ナ フ サ 常 圧 軽 油	ナ フ サ 常 圧 軽 油 減 圧 軽 油	ナ フ サ 常 圧 軽 油	ナ フ サ 常 圧 軽 油	ナ フ キ 常 圧 軽 油	
基 本 装 置		常 圧 蒸 留 芳香族回数 水 素 製 造 重 油 脱 硫 (2 基)	常 圧 蒸 留 芳香族回数 水 素 製 造 軽 油 脱 硫 重 油 脱 硫	常 圧 蒸 留 芳香族回数 水 素 製 造 軽 油 脱 硫 重 油 脱 硫 減 圧 蒸 留	常 圧 蒸 留 芳香族回数 水 素 製 造 軽 油 脱 硫 重 油 脱 硫 減 圧 蒸 留 接 触 分 解 水 素 精 製	常 圧 蒸 留 芳香族回数 水 素 製 造 軽 油 脱 硫 減 圧 蒸 留 水 素 化 分 解 重 油 脱 硫	常 圧 蒸 留 芳香族回数 水 素 製 造 軽 油 脱 硫 減 圧 蒸 留 水 素 化 分 解 残 油 転 化	
設備費 (@ ¥300=\$ 1), 億円		450	585	672	741	874	891	
エチレン生産量 (万 t)		21.7	40.2	45.7	47.3	56.2	65.0	
収 率 (wt %)	エ チ レ ン	8.7	16.1	18.3	18.9	22.5	26.0	
	ブ ロ ビ レ ン	4.6	9.1	11.0	12.9	12.8	15.0	
	ブ タ ジ エ ン	1.5	2.8	3.4	3.1	3.9	4.6	
	芳 香 族	4.9	8.2	9.7	14.4	12.0	13.9	
	石 化 製 品 計	19.7	36.2	42.4	49.3	51.2	59.5	
	ガ ソ リ ン 重 油(S, 0.7wt%) 損 失 と 燃 料	2.3 69.8 8.2	3.9 47.6 12.3	4.7 38.3 14.6	8.4 22.6 19.7	5.6 25.5 17.7	6.4 12.6 21.5	
億 円 (1\$=300円)	年 間 運 転 経 費	30.24	53.55	69.96	60.63	95.45	85.92	
	用 役	1.5	1.8	2.4	3.6	4.5	6.0	
	触 媒, 化 学 品	3.87	3.87	3.87	4.74	4.44	4.44	
	勞 務 費	5.82	5.82	5.82	7.11	6.66	6.66	
	固 定 費	維 持 費	15.00	19.50	22.5	24.78	26.40	29.76
		保 險, 税	9.0	11.7	13.5	14.88	15.48	17.82
		減 価 償 却	40.05	52.05	60.06	66.18	68.88	79.41
投 資 利 益		90.0	117.0	135.0	148.8	154.8	178.2	
合 計		195.48	265.29	313.11	330.72	356.01	408.21	
原 油 1 t 当 り, (円)		7,818	10,611	12,525	13,230	14,241	16,329	
原 油 価 値 (円/kl) A		17,668	17,435	17,665	18,124	18,222	18,985	
(比 重 0.85) B		16,952	16,232	16,398	16,228	16,458	16,948	
製 品 単 価: メ タ ン エチレン プロピレン B-B								
(円/kg)		A 13.5 45 30.15 14.85						
		B 13.5 45 30.15 14.85						

ブタジエン (抽出前)		ベンゼン	トルエン	キシレン				
A	72	58.5	45.0	45.0				
B	72	45.0	33.75	33.75				

ガソリン		留 出 油	重 油	残 油	硫 費			
A	23.85	23.85	13.5	10.35	12.15			
B	23.85	23.85	13.5	10.35	12.15			

適しない留分を適するように転化してやることである。このような考え方を発表したのが Lummus Co. の論文⁶⁾で、原料としてはイラン原油の高硫黄分の米国産原油を調合したものを想定して、各種プロセスの組合せによる経済性を検討したものである。表 9 がその結果の要約

で、6 種の組合せを検討している。オレフィン製造原油はナフサ分解のみ、ナフサ分解と常圧蒸留の軽油を分解する場合、さらに減圧蒸留で得られる軽油も分解する場合の 3 通りで、芳香族はこれらの操作で副生する分解ナフサを選択的水素精製した後回収される。精製設備の内

容は省略するが、これらのプロセス組合せは石油化学製品収率を最高にするとともにその際副生する副産物は一般石油製品としての市場性が得られる程度まで精製するものである。プロセスが複雑になるにしたがって、すなわち第1法から第6法に進むにしたがってエチレンを始め石油化学製品の収率が向上するが同時に建設費も高くなる。原報には出ていなかったが収率の差引きから計算した損失と自家燃料をみると第4法と第6法の数字がばかに大きくして省資源的観点から問題がありそうである。念のため、損失と燃料の数字を石油化学製品合計収率で割ってみると、すなわち原油化学製品単位量生産に必要な自家燃料とロスの合計は次のようになる。

第1法 第2法 第3法 第4法 第5法 第6法
41.6% 34.0% 34.5% 40.0% 34.5% 36.1%

これからみるとエネルギー経済的には第2法が最良で石油化学収率を上げるには第3法か第5法が有利ということになる。一方操業経費からみた原油価値、すなわち原油価格がその値以下であれば採算がとれるという損益分岐点は第4法が最も苦しく、第6法が最も楽である。ただしこの計算の前提としての製品単価は今日のわが国の実情では通用しそうなものもない。いずれにせよ、石油化学製品収率、エネルギー経済、投資額、原油価値などの観点からみて最適プロセス組合せがあるようである。

次に観点を变えて、これらの分解反応は吸熱反応であるということを考えてみよう。わが国がナフサ分解方式を技術導入した当初は分解炉燃料が副生分解ガスを用い

るガスだきということもあって、原料ナフサの約15%が燃料として消費されていた。これはもちろんただ単なる吸熱反応に必要な熱量以外に、高温に維持するための熱量や種々の低熱損失ならびに未回収熱量などを含んだものであって、その後のプロセス改良や分解炉燃料を他の燃料油に転換すること、ならびに熱回収率の向上などによって所要熱量は大幅に低下したが、吸熱反応であるという本質には変りがない。そこで部分酸化法による発熱反応の利用が考えられる。

このような考え方の特許が日本揮発油から提出されている⁷⁾、これはCu, Mn, Cr, V, Fe, Znなどの金属またはその酸化物を触媒として、エタン以上の炭化水素と酸素の混合ガスを650~900°C、接触時間0.02~5秒で分解するもので、この際のプロパンをモデルとする分解理論式と実験例の一部は表10のとおりである。エタンを原料とする場合には熱分解(実質、脱水素)法のエチレン収率77%程度に比べて大分低いが、ヘプタンまたはナフサ留分の場合には熱分解法が30%前後のエチレン収率であるのに比べて大分高い値である。そして触媒の有無による効果は歴然としている。常圧残油を原料とする場合のエチレン収率が低いのは、部分酸化の反応条件がまだ最適ではないためであろう。

このような部分酸化法の開発はエネルギー経済の観点から望ましいものであるが、発熱反応は一般的に吸熱反応に比べて反応のコントロールがむづかしいのでそのプロセス開発にはなお相当の研究が必要であろう。

表10 部分酸化法によるエチレン製造

(反応理論式)

- (1) $C_3H_8 \longrightarrow C_2H_4 + CH_4 - 13.68 \text{ kcal/mol (1000}^\circ\text{K) 吸熱}$
- (2) $C_3H_8 + 0.61 O_2 \longrightarrow C_2H_4 + CO + 0.78 H_2 + 0.22 H_2O + O \text{ kcal}$
- (3) $C_3H_8 + 0.26 O_2 \longrightarrow C_2H_4 + 0.74 CH_4 + 0.26 CO_2 + 0.26 H_2 + O \text{ kcal}$
- (4) $C_3H_8 + 0.29 O_2 \longrightarrow C_2H_4 + 0.71 CH_4 + 0.29 CO + 0.29 H_2O + O \text{ kcal}$
- (5) $C_3H_8 + 0.21 O_2 \longrightarrow C_2H_4 + 0.86 CH_4 + 0.14 CO_2 + 0.14 H_2O + O \text{ kcal}$
- (6) $C_3H_8 + 0.20 O_2 \longrightarrow 0.4 C_3H_8 + 0.6 C_2H_4 + 0.4 CH_4 + 0.4 H_2O + O \text{ kcal}$

(参考) $C_3H_8 + 1/2 O_2 \longrightarrow C_2H_4 + CO + H_2 + 13.34 \text{ kcal/mol 発熱}$

(実験例) (収率 wt%)

原料(沸点範囲)	エタン	n-C ₇	n-C ₇	32~135°C	常圧残留	~153°C
触媒	Cu	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	なし
エチレン	64.6	45.8	51.3	52.7	15.2	6.64
プロピレン	1.0	11.5	14.7	5.3	3.8	2.22
ブチレン	—	5.9	1.9	4.9	1.5	0.28
ブタジエン	—	0.1	—	—	0.2	—
アセチレン	0.05	0.05	—	—	0.05	—
飽和炭化水素	4.4	12.6	12.13	11.43	49.9	18.35
水素	23.3	4.5	3.0	10.5	5.3	26.8
CO	0.7	2.2	5.9	1.4	4.5	30.55
CO ₂	4.5	17.5	11.8	13.7	19.5	12.11

それとエチレン収率が高いことは相対的にプロピレン、ブタジエン、芳香族などの収率が低いことを意味するので、芳香族は別途ナフサの接触改質法で供給するとしても、プロピレンやブタジエンの供給不足を招くおそれがある。したがって原油やナフサの高温分解におけるアセチレン/エチレン混合ガスの製造と同様に、この方法はエチレン誘導品を主とする特定の企業にとっては興味あるものといえよう。

VI. 省資源、省エネルギーのプロセス

省資源、省エネルギーの観点から、主としてバイパス的なプロセスとして最近注目を浴びているものを拾うと次のようである。

1. エチレンからエチレングリコールの直接合成

エチレングリコールは現在エチレンから酸化エチレンを経由して製造されているが、酸化エチレンの収率が後述のとおり低く、しかも現在わが国では酸化エチレンの60%がエチレングリコールの製造に向けられている。そこでエチレンからエチレングリコールの直接合成法が研究され、その一部は企業化を發表されている。

まず Halcon 法⁸⁾は酸化テルルと臭化水素を触媒をしてエチレンを酢酸および酸素と反応させるもので反応生成物のエチレングリコール・ジアセート収率は49.5%である。また2-臭化エチル酢酸エステル中で反応させる場合エチレングリコールのジアセート27.9%、モノアセート16.5%、遊離のエチレングリコール21%の収率という実験例もあり、これらの方法に基づく実装置の建設が發表されている。

帝人の特許⁹⁾では酢酸、タリウムと酢酸コバルトを触媒としてエチレンを酢酸中で酸化するもの、エチレングリコールのジアセートとモノアセートが3:1の比で得られている。

またクラレ特許¹⁰⁾は塩化パラジウムを触媒とし、酢酸酢酸ナトリウム、硝酸の存在下酸素不在でエチレンを酸化して、エチレングリコールジアセート10.5ミリモル、アセトアルデヒド2.1ミリモル、ビニリデンジアセート1.3ミリモルおよび酢酸ビニル0.2ミリモルを得ている。

2. ブタジエンから HMD の直接合成 ブタジエンからヘキサメチレンジアミンの合成は Du Pont において永らくブタジエンの塩素化と脱塩酸シアン化による方法が企業化されていたが、Esso ではその直接合成法を發表した¹¹⁾。これはまずブタジエンを次式にしたがってシアン化銅とヨウ素と反応させた後、得られた錯化合物を青酸で分解するもので、反応は化学量論的に進行するようであるが触媒のシアン化銅とヨウ素は再生されるので循環使用される。

得られた1,4-ジシアノブチレンはもちろん水素化してHMDが得られる。この方法では従来法に比べて原料代が15%節約されとのことである。この方法については、その得の発展のニュースがないが、これはあるいは用いる試薬の関係から腐食の問題でもあるのであろうか、酸化反応ではないので空気を遮断した反応条件を選べば工業化可能のように考えられるがどうであろうか。

3. C₄留分からイソブチレンの抽出 ナフサ分解などで得られたC₄留分は通常まずブタエンを回収された後、そのまま重合もしくは硫酸化その他の化学反応に供されている。しかしこのようにして得られたポリブチレンはイソブチレンにブテン-1あるいは-2の共重合したもので、Vistanexのようなポリイソブチレン製造にはイソブチレンの精製が必要である。BASFの特許¹²⁾によれば、ブタジエン共存のC₄留分から高純度イソブチレンの回収が可能である。すなわち原料C₄留分をt-ブタノール含有硫酸で処理してイソブチレンのみを吸収させて、これを蒸留することによりt-ブタノールと水を共沸混合物として回収して、最後にアルミナで脱水反応を行なわせるものである。共沸蒸留を省略しても99.5%近い高純度イソブチレンが得られ、ブタジエンの存在がプロセスに支障ないことは企業化の価値が高いといえよう。(表11, 参照)

4. 分解ナフサからスチレンの直接抽出 ナフサ分解で副生する分解ナフサ中には、C₄留分の約35%前後

表 11 C₄留分からイソブチレンの回収

	iB	nB	B'-1	iB'-2	cB'-2	iB'	B''
原 料 (%)	1.4	4.0	13.2	3.7	2.3	25.1	49.3
粘 製 残 (%)	1.81	5.18	18.26	4.75	2.97	3.26	63.79
iB' 製 品 (%)	<0.002	<0.002	0.003	0.002	0.003	99.98	0.0043
共 沸 蒸 留 な し	<0.002	<0.002	0.03	0.02	0.05	99.46	0.44

注) B' = ブチレン, B'' = ブタジエン

のスチレンが含まれているが、BTX の溶剤抽出または抽出蒸留に際してオレフィン性のスチレンなどが溶剤と反応するおそれがあるので、分解ナフサは一応選択水素化によってスチレンをエチルベンゼンにした後の BTX 抽出を行なっている。そして C_8 留分から得られたエチルベンゼンは再び脱水素してスチレンの製造に供しているのである。そこで東レでは分解ナフサからスチレンを直接抽出する一連の特許を出しており¹³⁾、そのプロセスを STEX 法と称している。最初の特許は $NaNO_2$ 300 ppm と *p*-tert-ブチルカタコール 200 ppm を添加したジメチルアセトアミド (DMAA) を原料の 133% 用いて塔頂絶対圧 150 mmHg、還法比 8、塔底温度 130°C で純度 99% のスチレンが塔頂から回収されるという抽出蒸留法である。ところがこのように反応性に富むものの抽出蒸留であるから種々トラブルがあるらしく、第2特許は留分時間5時間で 96% 留出した際に残留物が 2.7 g 生じるのを抽出蒸留前に白土処理すると 0.6 g に低下するというものであり、第3特許は抽出蒸留前にヨウ化メチルまたはヨウ化エチルで処理すると製品の硫黄分が 167 ppm から 90 ppm に低下するというものであり、第4特許は抽出蒸留における重合防止剤として PtBC 500 ppm の場合はスチレンの重合ロスが 15.1% であるが、 $NaNO_2$ 500 ppm の場合は 3.8% に低下するというものである。第5特許は $FeCl_2$ 1000 ppm を用いて重合ロスを 0.3~0.8% に低下している。以上、本法は省資源、省エネルギーに役立つようであるが、プロセスの安定性や製品純度にはまだ改良の余地がありそうである。

5. エチレンとベンゼンからスチレンの直接合成

現在のスチレンの製法はエチルベンゼンの脱水素によるものであるからエチレンとベンゼンから一挙にスチレンを直接合成できれば省エネルギー的であるように見える。そして幾つかの研究発表があるが¹⁴⁾、いずれもパラジウムもしくは他の白金属の塩類を触媒とする酸化的脱水反応であって、まだスチレン収率も対エチレンで 8% あるいはそれ以下と低く、酢酸などを共存させるプロセスでは腐食の心配も多からう。従来のエチルベンゼンの脱水素法は圧力のないガス状とはいえ水素を副生して、これが有効利用されているので、むしろエチレンとベンゼンの反応におけるポリエチルベンゼン生成抑制とかエチルベンゼンの脱水素収率 80% 前後の向上を目指した研究が行なわれるべきであろう。

6. 硫酸を副生しないラクタム取得法 カプロラクタムの製造において、シクロヘキサノンオキシムの Beckmann 転化には 1.5~1.6 倍重量の硫酸を必要とする。そして従来は反応後これを硫酸の形で分離してのであ

る。ところが旭化成の特許¹⁵⁾によれば、転位後の反応混合物をイオン交換膜で拡散透析し、ラクタムはクロロホルムのような水不溶性有機溶剤で抽出することにより、硫酸をそのまま回収再使用するというものである。

7. テレフタル酸の微生物精製 ポリエステル繊維の直接重合用テレフタル酸はきわめて高純度を要求されており、特に一部未酸化物であるパラカルボキシベンズアルデヒド (PCB) は少なくとも 25 ppm 以下であることが望ましい。そのため溶剤精製、水洗、昇華、ろ過などの各種精製法を組合せて実施しているのが実情であるが、鐘紡では *Pseudomonas* 属の酸化菌を使って好妙にも PCB のみを酸化してテレフタル酸にする特許¹⁶⁾を得てい。

以上のほかにも種々の省エネルギー、省資源的有機合成法の開発が考えられることであろう。

VII. 含酸素化合物を見直そう

石油を有機化学品の炭素骨格と考えるならば、水素は原子量が小さいので、酸素もしくは窒素などを化学的に結合させて増量を図るべきである。そしてそれ自身や燃焼ガスの有毒有害性を考慮すれば、まず含酸素化合物の検討が必要であろう。また高分子物質、特に新建材の火災を考えると有毒ガス発生もさることながら、現在の C-H 結合を主とする高分子物質の発熱量が高過ぎて燃焼の際の酸素不足や CO ガス発生を招くのである。すなわちポリエチレンやポリスチレンの発熱量が 10,000 kcal/kg 前後であるのに対して木材、でん粉などは O/C 比が 0.833 程度で発熱量は 4000~4500 kcal/kg である。また燃料にする者はいないがギ酸やシュウ酸になると O/C 比が 2 で発熱量は 1250 とか 80 kcal/kg とかに低下してしまう。またピクリン酸のような衝撃による爆発性を有する化合物でも発熱量は 2700 kcal/kg 程度に過ぎない。

そこで現存工業化されている酸化反応、水和反応の理論収率をまとめたのが表 12 である。これを見ると銀触媒によるエチレンから酸化エチレンの製造は気相反応であるため副反応として燃焼が起こり、理論収率が低い。Shell はこの銀触媒にアルカリ金属、特にセシウム添加で理論収率を上げる特許¹⁷⁾を出しているが、同じエチレンの酸化でも Schmidt 反応による Wacker 法は液相反応であるため理論収率が高い。そうだとすれば液相でエチレンから酸化エチレンを得るような触媒学はないものだろうか。一方しかし酸化エチレンの 60% はエチレングリコールの製造に使われているので、前述のとおりエチレンから一挙にエチレングリコールを得る研究も進め

表 12 酸化反応, 水和反応の理論収率

原 料	生 成 物	方 法	原 単	位理論収率(%)
エ チ レ ン	酸 化 エ チ レ ン	日触法, Ag 触媒 (g)	0.91	70.0
"	"	Shell 法, Ag+Cs (g)	0.785	81.0
"	アセトアルデヒド	Wacker 法, PdCl ₂ (l)	0.67	95.0
"	酢 酸 ビ ニ ル	US Ind 法, Pd (g)	0.715	91.0
"	エ タ ノ ー ル	Shell 法, リン酸 (l)	0.7	86.8
プ ロ ピ レ ン	ア セ ト ン	キュメン法 (l)	1.0	72.5
"	"	Wacker 法, PdCl ₂ (l)	0.8	90.5
"	I P A	硫 酸 法 (l)	0.77	91.0
"	"	Deutsche Texaco 法 (g)	0.806	87.0
"	"	徳 曹 法 (l)	0.72	97.1
"	n-ブ タ ノ ー ル	Reppe 法 (l)	0.9	63.0
"	"	オ キ ソ 法 (l)	0.74	76.8
"	ア リ ク ル 酸	日 触 法 (g)	0.75	77.9
n-ブ テ ン	酢 酸	Bayer 法 (l)	0.8	58.4
ベ ン ゼ ン	フ エ ノ ー ル	キュメン法 (l)	1.07	77.4
"	"	塩素化法 (l)	1.01	82.0
o-キ シ レ ン	無 水 フ タ ル 酸	BASF 法 (l)	0.92	77.8
p-キ シ レ ン	ア レ フ タ ル 酸	Lummus 法 (l)	0.705	90.5
ワ ッ ク ス	合 成 脂 肪 酸	ソ 連 法 (l)	2.1	約 40

られているわけである。

キュメン法によるアセトンは Wacker 法に比べて理論収率が低い, これはフェノーでも塩素化法よりキュメン法の理論収率が低いと同様に, Wacker 法や塩素化法が理論収率が高くとも腐食問題が製造原価に大きく響いているからであって, キュメン法の収率向上と共に他のプロセスの腐食問題低減も研究テーマとなろう。Bayer が発表した n-ブテンの酸化による酢酸の製造は巧妙な反応であるがまだ理論収率が低く, 経済的興味がわかないようである。ワックスの直接酸化による合成脂肪酸の製造は第2次大戦中ドイツで実施された技術がソ連に引継がれたものであるが, 販売可能な製品の理論収率が余りにも低く, わが国での技術導入計画もさた止みとなってしまった。

以上見てきたとおり酸化反応や水和反応も量の増す反応ではあるが, 案外副反応のため理論収率の低いものが多く, 高価格原油時代に対応してその技術的改良研究が望まれる。
(昭和50年4月18日受理)

文 献

- 1) *Oil & Gas J.* 毎年年末号より換算
- 2) *Oil & Gas J.*, Dec. 30, 1974, p. 108 より換算
- 3) 化学と工業 **27** (5) p. 337
- 4) *Hydrocarbon Processing* Nov. 1974, p. 62F
- 5) 化学工業統計年報, 通産省
- 6) *Hydrocarbon Processing* Nov. 1974, p. 157
- 7) 日本特許公報, 昭 49-45364 号
- 8) 日本公開特許公報, 特開 昭 46-2065 号, 2066 号, 5365 号
- 9) 日本特許公報, 昭 46-2245 号
- 10) " " 昭 45-14774 号
- 11) *Chemical Engineering* Apr. 19, 1971, p. 53
- 12) 日本特許公報, 昭 48-10121 号
- 13) 日本公開特許公報, 特開 昭 48-10031 号, 日本特許公報 昭 50-1006 号, 1008 号, 1009 号, 2970 号
- 14) *Chemical Communication* **1971** 1950; *J. Amer. Chem. Soc.* Dec. 3, 7166; (1969), 石油学会誌 **15** (2) 91 (1972); 触媒 **14** (4) 175 (1972)
- 15) 日本公開特許公報, 特開 昭 49-126690 号
- 16) 日本特許公報, 昭 49-13990 号
- 17) Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2300512