

石油化学技術の系統化調査

A Systemized Exploration of Petrochemical Technology

2

田島 慶三 Keizo Tajima

■ 要旨

石油化学工業は、石油・天然ガスを原料に石油化学基礎製品、有機工業薬品、高分子を製造している。日本では、1950年代に誕生して以来、瞬く間に化学産業の中核を占め、医薬品、化粧品、合成洗剤、塗料、プラスチック成形加工、ゴム成形加工など、日本の化学産業の幅広い各部門に原材料を提供する基幹産業となって現在に至っている。1960年代には、プラスチック製品を大量に供給するようになったことから、高分子材料革命を起こして社会に大きなインパクトを与え、高度経済成長を支えた。また、石油化学臨海コンビナートという新しい化学工場群を誕生させた。

石油化学は米国で1920年代に始まった。しかし、1940年代前半までは米国だけに存在し、ごく一部の有機工業薬品を供給する程度の化学工業であった。石油化学よりも古くから繁栄している量産型化学工業としては、欧州でも、米国でも、日本でも、木材化学、油脂化学、発酵化学、石炭化学があった。米国の石油化学は、それらの化学工業と並存していた。1940年代にナフサの水蒸気分解技術が開発され、1950年代に石油化学の欧州移転が実現したことによって、石油化学技術は大きく変わった。伝統ある欧州化学技術との融合が進み、石油化学の技術革新が一挙に花開いた。これによって、石油化学の誕生以前に存在していた多くの量産型化学工業を石油化学は一挙に飲み込み、化学産業の基幹的な地位に就いた。

日本は、そのような時代に石油化学を始めた。しかも、石油化学以前に量産型化学工業が存在したことから、石油化学技術を受け身で導入するだけでなく、積極的に技術革新の一端を担った。この経験によって、早くも1960年代後半には石油化学技術を吸収し、自社開発技術が続出している。1970年代後半には、石油化学の激しい技術革新が一段落し、発展途上国への石油化学の普及が始まった。この時代には石油化学の負の側面が顕在化した。環境問題、化学物質汚染問題などである。しかも、2度にわたる石油危機によって、石油化学製品のコストが上昇した。このため、低公害型技術や省エネルギー技術が求められるようになった。日本の石油化学工業は、もはや技術導入にのみ依存することなく、自社開発技術で対応できるようになった。1980年代からは、炭素数2のエチレン系製品よりも、炭素数3以上のオレフィン製品の技術開発が課題となった。日本の石油化学はこの分野で大いに活躍した。石油化学は、多数の製品を抱える厚みのある化学工業に変わっていった。

一方、1980年代には中東石油化学が登場し、世界の石油化学の産業地図が大きく変わり始めた。この動きは、2000年代以後、中国での石油化学の開始、大増産によって加速している。2010年代には、石油化学工業の中心が欧米から中東を含むアジアに大きくシフトしつつある。このため、1990年代以後は、石油化学事業から撤退する欧米化学会社が続出した。しかし、日本の石油化学会社は欧米とは違う道を選んだ。石油化学内での機能化を図るばかりでなく、従来の石油化学の範囲を超えた高分子成形加工技術までも取り込んだ機能化学を展開している。

一方、従来の範囲の石油化学においても、エチレン需要に比べてプロピレン需要が大きく伸びるなどの変化が起きた。こういう事業環境の変化に対応して、1990年代以後、石油化学技術に新しい潮流が見え始めている。石油化学は、次の10年～20年で大きく変わるかも知れない。

このように世界の石油化学の歴史の中で、石油化学技術の流れを捉え、技術の系統化を考えてみた。その中で日本の石油化学技術の位置づけを明らかにした。

■ Abstract

The petrochemical industry involves the production of basic petrochemical products, organic industrial chemicals and polymers using petroleum or natural gas as the raw material. The industry took hold in Japan in the 1950s and almost immediately dominated the chemical industry; to this day, the petrochemical industry still remains a key industry, providing raw materials to a wide range of sectors in the Japanese chemical industry, including pharmaceuticals, cosmetics, synthetic detergents, paints, plastic molding, and rubber molding. By the 1960s, a mass supply of plastic products had dramatically impacted society, triggering a polymer revolution and undergirding Japan's rapid economic growth. New chemical factory conglomerates sprang up along the coastlines, known as petrochemical industrial complexes or kombinats.

The petrochemical industry originated in the 1920s in the United States. However, up until the early 1940s, it was little more than a chemical industry supplying a few organic industrial chemicals. Wood chemistry, oleochemistry, fermentation chemistry, and coal chemistry had all long flourished prior to the advent of petrochemistry. Petrochemistry co-existed with these in the U.S. as yet another type of chemical industry. The development of naphtha steam-cracking technology in the 1940s and the European migration of the petrochemical industry in the 1950s had a major impact on petrochemical technology. Innovations in petrochemical technology suddenly began to proliferate as the technology began to be combined with conventional European chemical technology. The petrochemical industry swallowed up the existing mass-producing chemical industries and quickly assumed a leading role among the other chemical industries.

It was at this time that Japan entered the petrochemicals arena. Since it already had mass-producing chemical industries in place, it was in a position to do more than simply adopt the new petrochemical technology being introduced; it could take an active role in new technological innovations. Japan's prior experience meant that by the late 1960s it was absorbing petrochemical technologies and successively developing its own. By the late 1970s, the intensive developments in petrochemical technology had eased, and petrochemistry began to spread across the developing nations. It was during this time that the negative aspects of petrochemistry began to emerge, such as environmental issues and chemical pollution issues. On top of this, the two oil crises in the 1970s escalated the cost of petrochemical products, resulting in a demand for low-emission technology and energy-conserving technology. By this time the Japanese petrochemical industry was no longer simply relying on technology imports and was developing its own technology. From the 1980s, the challenge was to develop olefin products with at least three carbons, rather than ethylene products with two carbons. The Japanese petrochemical industry was very active in this field. Petrochemistry became a substantial chemical industry with a wide range of products in its arsenal.

Meanwhile, significant changes started taking place on the petrochemical world map with the emergence of the Middle Eastern petrochemical industry in the 1980s. This trend has accelerated since the 2000s with China entering the industry and huge increases in production. In the 2010s, the core of the petrochemical industry is taking a dramatic shift away from the West and towards Asia and the Middle East. Accordingly, Western companies have been successively dropping out of the industry since the 1990s. However, unlike its counterparts in the West, the Japanese petrochemical industry took a different path. Japan is now not only planning for greater functionalization within the petrochemical industry, but also developing fields of functional chemistry outside of the conventional scope of petrochemistry, even incorporating polymer molding technology.

There have also been changes within the conventional scope of petrochemistry, such as significant growth in the demand for propylene in contrast to ethylene. In response to these changes in business environment, new trends have been observed in petrochemical technology since the 1990s. Petrochemistry may change significantly in the next decade or two. This survey report aims to identify the trends in petrochemical technology throughout the history of the petrochemical industry worldwide and pinpoint Japan's contribution to petrochemical technology.

■ Profile

田島 慶三 *Keizo Tajima*

国立科学博物館産業技術史資料情報センター主任調査員

昭和42年 都立上野高校卒業
昭和47年 東京大学工学部合成化学科卒業
昭和49年 東京大学大学院工学系研究科修士課程修了
同年 通商産業省入省(行政職)
昭和62年 三井東圧化学㈱入社
平成9年 合併により三井化学㈱に転籍
平成20年 三井化学㈱を定年退職
以後、著作、編集、翻訳、講演活動に従事
平成27年 国立科学博物館産業技術史資料情報センター主任調査員

■ Contents

1. はじめに	117
2. 石油化学の概要	119
3. 石油化学の製品体系	130
4. 石油化学誕生以前からの 有機工業薬品・高分子	156
5. 石油化学工業の歴史	184
6. 石油化学の技術体系と系統化	212
7. 終りに	252
石油化学 産業技術史資料 所在確認	253
本報告書で使っている製品名略号一覧	254

1 はじめに

最初に本調査に当たっての石油化学の定義と調査対象とした範囲を説明する。

1.1 石油化学の定義

石油化学工業は、しばしば「石油を原料とする化学工業」と定義される。確かに日本の石油化学工業は石油を主原料としている。しかし、世界を見渡すと米国や中東の巨大な石油化学工業は天然ガスや原油随伴ガスを主原料としており、日本の石油化学工業だけを見た定義では不正確である。さらに、上記の定義では化学工業の原料を限定しているだけであり、その工業が生み出している製品のどこまでを石油化学とするかが決まっていない。

現代の化学産業は、図 1.1 に示す構造をしている。石油化学工業は、低分子の有機化学品を使った最終化学品工業（医薬品、農薬など）、高分子を使った最終化学品工業（プラスチック成形加工製品、化学繊維、塗料など）の原料を供給する基幹産業の位置を占めている。

ここで化学産業とは、表 1.1 に示すように、日本標準産業分類の化学工業に、プラスチック製品製造業、ゴム製品製造業、それに化学繊維工業（レーヨン、アセテート、合成繊維）を加えた範囲と定義する。化学繊維工業は、2002 年の日本標準産業分類改定まで化学工業に含まれていたが、それ以後、繊維工業に移された。統計の継続性、産業の歴史、技術内容から考えて本調査では、化学繊維工業も化学産業に含めた。

このような現代の化学産業の構造を踏まえて、本調査では石油化学工業を「石油・天然ガスを原料に石油

化学基礎製品、有機工業薬品、高分子を製造する化学工業」と定義する。石油化学工業は、日本標準産業分類の細分類のうち、石油化学系基礎製品製造業、脂肪族系中間物製造業、環式中間物製造業、プラスチック製造業、合成ゴム製造業、界面活性剤製造業が該当する。この定義では、メタンを原料とする有機工業薬品、エンジニアリングプラスチック、最近たくさんの種類の製品が開発されている機能性高分子も含まれることになり、一般に石油化学と呼ばれている概念より、やや広いとらえ方になる。

ただし、石油化学工業は、生産量や需要量がそれなりに大きな製品を指すことが多いので、本技術系統化調査にあたっては、この広範な定義の中で生産量や需要量が大きな製品を中心に考えることとする。

1.2 調査対象の絞り込み

塩化ビニル、塩化ビニル樹脂、合成界面活性剤、塗料用樹脂、接着剤用樹脂も現代の石油化学製品に含まれる。これらについては、すでに技術系統化調査「塩化ビニル」（2001 年 3 月、2002 年 3 月）、「石鹼・合成洗剤」（2007 年 3 月）、「塗料」（2010 年 3 月）、「接着剤」（2012 年 8 月）の中で触れられている。石油化学工業には、これに匹敵する生産規模、歴史、技術体系を持つ製品・製品群として、「メタノールとその誘導品」「オレフィン（ジエンを含む）」「芳香族」「アルコール類」「有機溶剤」「可塑剤」「酢酸、酢酸ビニルとその誘導品」「エチレンオキサイドとその誘導品」「アクリロニトリルとその誘導品」「アクリル酸とその誘導品」「メタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル」「ポ

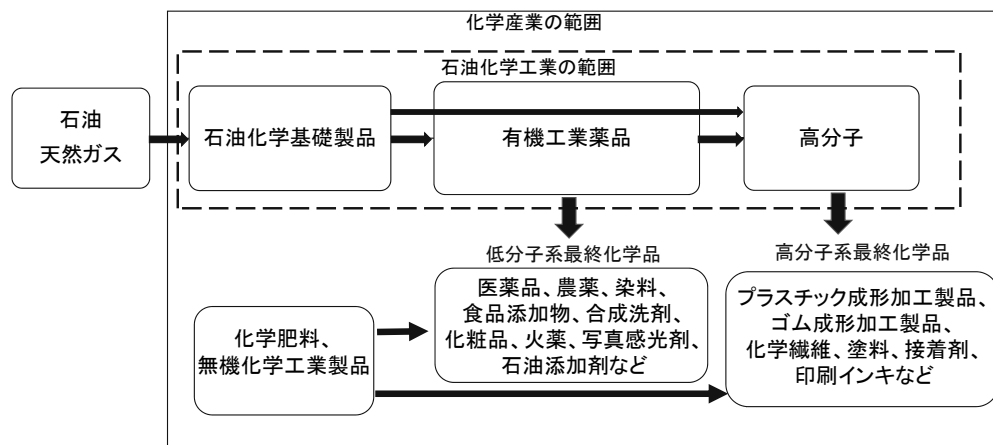


図 1.1 化学産業と石油化学工業

表 1.1 化学産業の定義

中分類	小分類	細分類
化学工業	化学肥料製造業	窒素質・りん酸質肥料、複合肥料
	無機化学工業製品製造業	ソーダ、無機顔料、圧縮ガス・液化ガス、塩
	有機化学工業製品製造業	石油化学系基礎製品、脂肪族系中間物、発酵工業、環式中間物・合成染料・有機顔料、プラスチック、合成ゴム
	油脂加工製品・石けん・合成洗剤・界面活性剤・塗料製造業	脂肪酸・硬化油・グリセリン、石けん・合成洗剤、界面活性剤、塗料、印刷インキ、洗浄剤・磨用剤、ろうそく
	医薬品製造業	医薬品原薬、医薬品製剤、生物学的製剤、生薬・漢方製剤、動物用医薬品
	化粧品・歯磨・その他の化粧用調整品製造業	仕上用・皮膚用化粧品、頭髮用化粧品
	その他の化学工業	火薬類、農薬、香料、ゼラチン・接着剤、写真感光材料、天然樹脂製品・木材化学製品、試薬
プラスチック製品製造業		
繊維工業		化学繊維
ゴム製品製造業		

注：細分類の表記では、「製造業」を省略した。また各細分類にある「その他」も省略した。

出典：総務省日本標準産業分類

リエチレン」「ポリプロピレン」「スチレンとスチレン系樹脂」「フェノールとその誘導品」「フェノール樹脂・アミノ樹脂」「ポリウレタンとその原料」「エポキシ樹脂」「不飽和ポリエステル樹脂」「PET樹脂とその原料」「ポリアミド樹脂（ナイロン樹脂）とその原料」「エンジニアリングプラスチック」「汎用合成ゴム」「特殊合成ゴム」「熱可塑性エラストマー」「ケイ素樹脂」「フッ素系有機工業薬品・樹脂」など、多数存在する。

「オレフィン」や「塩化ビニル」などを一つ一つの木とすれば、「石油化学」は森に相当する概念である。したがって、すでに技術系統化調査が終了した「塩化ビニル」などと同等の深さを持った調査を「石油化学」に対して行うことは、時間的にも、紙数の上でも、また一担当者の能力の上からも不可能である。一方、「オレフィン」「フェノールとその誘導品」「ポリエチレン」のように石油化学の未調査の一部門に絞ってしまえば、石油化学の全体像が見えなくなって適切でない。よって、本調査では、絞り込みをすることなく、石油化学という森を俯瞰し、森としての変遷を広く述べることにする。半面、すでに終了した調査に比べて、個々の木については内容が浅くなることを了承願いたい。

石炭化学工業など、石油化学誕生以前に石油・天然ガス以外の原料から発展した有機工業薬品・高分子工業についても、本調査において石油化学前史としてやや詳細に述べた。これらの工業は、石油化学工業に押され、現在では大幅に縮小した。しかし、石油化学工業の技術の歴史を考える上では欠かせないものである。今後、技術系統化調査の一環として取り上げられる機会は少ないと考えられるので本調査に含めた。

石油化学工業は、1920年代に米国で誕生して発展した。1950年代以後、中東原油が世界に広く輸出されるようになってから、欧州、日本にも石油化学工業が誕生した。さらに1970年代以後は世界各地に拡大しつつある。1950年代以後、石油化学工業では、原料も、製品も、技術も、国際的に取引されてきた。したがって、日本の石油化学の発展は、世界的視野の中で見て行かなければならない。このため、本調査では、日本だけに限定せず、世界の石油化学という視点から描くことをできるだけ心がけた。

また、本調査報告は、一般社会人の方を対象にしているので、化学構造式の使用を参考程度に止めるとともに、化学反応式の使用は極力避けていることを、あらかじめお断りしておく。

2 | 石油化学の概要

本章では、石油化学を概観する。石油化学製品とは、どのような製品で、どのような用途に使われるのか。石油化学工業は、社会や他の産業とどのような相互作用をしてきたのか。製造技術の特徴は何なのか。石油化学技術が生まれる元になった技術や石油化学を支える関連技術には、どのようなものがあるのか。このような点を概観する。

2.1 石油化学製品の用途

石油化学製品は、図 2.1 に示すように、大きく 3 つに分けることができる。石油化学基礎製品、有機工業薬品、高分子である。さらに図 2.1 には、それぞれの区分の中の主要な製品名を具体的に示している。ただし、これらの製品以外にも非常に多数の製品がある。

石油化学工業			
天然ガス 石油	石油化学 基礎製品	有機工業薬品	高分子
メタン	合成ガス	メタノール 酢酸	ポリエチレン
エタン	エチレン	スチレン	ポリプロピレン
プロパン	プロピレン	塩化ビニル	ポリスチレン
ブタン	ブチレン	エチレンオキシド	塩化ビニル樹脂
	ブタジエン	プロピレンオキシド	ポリエステル
ナフサ	イソブレン		ポリアミド
ガスオイル	シクロペンタジエン	アクリロニトリル	ポリカーボネート
		フェノール	ポリウレタン
	ベンゼン	カプロラクタム	アクリル樹脂
	トルエン		エポキシ樹脂
	キシレン	テレフタル酸	合成ゴム

図 2.1 現代の石油化学工業の原料と主要製品

2.1.1 石油化学基礎製品の用途

炭素数 1 の石油化学基礎製品（合成ガス、一酸化炭素、ホスゲン、シアン化水素、クロロメタン類）の用途は、おもに有機工業薬品の原料である。少量が有機溶剤として使われ、また無機工業薬品の原料になっている。

炭素数 2 以上の石油化学基礎製品は、大きく 2 種類に分けることができる。オレフィン（脚注 1）と芳香族

（脚注 1）炭素と水素だけから成る化合物を炭化水素と言う。炭素の結合数、結合方法が非常に多様なので、炭化水素の数は、無限と言ってもよいほど存在する。二重結合を 1 つ以上含む炭化水素をオレフィンと言う。二重結合を 1 つだけ含む炭化水素はアルケンとも呼ばれる。二重結合は、一重結合に比べて反応性

炭化水素である。芳香族炭化水素は、比較的安定した炭素の環（芳香環）（脚注 2）を持つ炭化水素である。ベンゼン（炭素数 6）、トルエン（炭素数 7）、キシレン（炭素数 8）が代表的な製品である。オレフィン（炭素数 2、二重結合 1）、プロピレン（炭素数 3、二重結合 1）、ブチレン（炭素数 4、二重結合 1）、ブタジエン（炭素数 4、二重結合 2）、イソブレン（炭素数 5、二重結合 2）、シクロペンタジエン（炭素数 5、環状、二重結合 2）（脚注 3）が代表的な製品である。参考までに、代表的な石油化学基礎製品の分子構造を図 2.2 に示す。

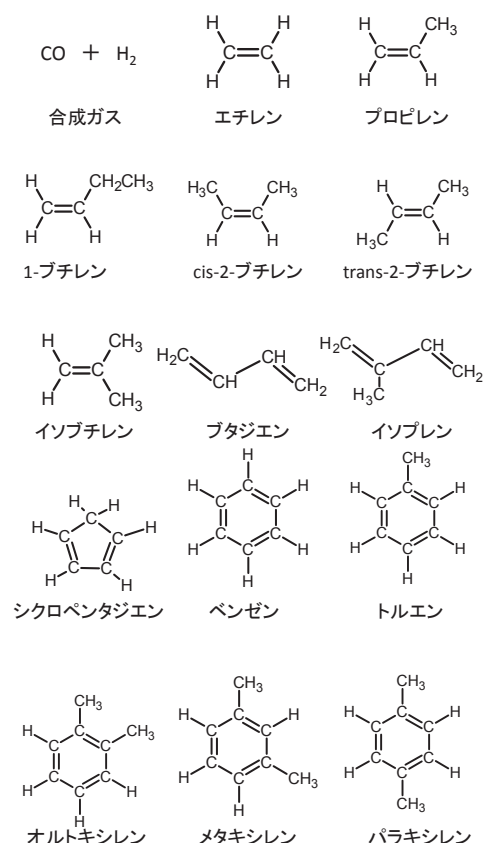


図 2.2 代表的な石油化学基礎製品の分子構造

が高い。

（脚注 2）6 つの炭素が環状に結合したベンゼン環、ナフタレン環が代表例である。芳香環自体は非常に安定で、壊れにくい。芳香環をつくっている炭素-炭素結合の反応性に比べると、芳香環の周辺に付いている原子や官能基の方が置換反応や酸化反応を受けやすい。

（脚注 3）オレフィンの代表的製品として掲げた中で、シクロペンタジエン以外は、炭素が線状（分岐もあり得る）に連なっている。シクロペンタジエンは、5 つの炭素が環状に連なる。図 2.2 の化学構造式を参照。

炭素数8までの炭化水素は、この他にも原理的には多数存在する。あとで述べるナフサの水蒸気分解による生成物の中には、それらの物質も含まれている。しかし、大きな用途がなかったり、分離精製が困難だったりするために、石油化学基礎製品として使われることは少ない。

このように石油化学基礎製品のうちで大量に利用されているものの数は、異性体（脚注4）を含めても、せいぜい十数個に過ぎない。石油化学基礎製品の用途は、もっぱら有機工業薬品や高分子の原料である。このうち、オレフィン、有機工業薬品を経ないで、そのまま高分子の原料（モノマー）として消費されることも多い。世界の石油化学基礎製品の生産量のうち、エチレンの6割がポリエチレンに、プロピレンの6割がポリプロピレン PP や合成ゴム EPR（エチレンプロピレンゴム）に、ブタジエンの9割以上がスチレンブタジエンゴム SBR、ブタジエンゴム BR、ニトリルゴム NBR などの合成ゴムや ABS 樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂）として消費されていると推定される（脚注5）。エチレンやプロピレンの

（脚注4）分子式が同じでも、化学構造が異なるために、化学的性質、物理的性質の違う物質が存在することがある。これを異性体と言う。たとえば、図2.2に示すように、炭素数4のブチレンには4つの異性体があり、炭素数8のキシレンには3つの異性体がある。同じ分子式となるエチルベンゼンも加えると異性体は4つになる。

（脚注5）日本の石油化学工業は、多様な製品を供給しているので、エチレン、プロピレンの4割程度が、ポリエチレン、PPに消費されるに過ぎない。

残りの4割からは、非常に多種類の有機工業薬品がつくられている。

一方、芳香族炭化水素が直接に高分子となることは、ほとんどなく、すべてが有機工業薬品の原料となる。有機工業薬品以外の大きな用途としては溶剤がある。ベンゼン、トルエン、混合キシレン（キシレン異性体の混合物）が溶剤に使われる。

2.1.2 有機工業薬品の用途

石油化学基礎製品同士を反応させたり、また石油化学基礎製品を空気、酸素、水素、水、アンモニア、塩素、硫酸、硝酸などの無機化学製品と反応させたりして、有機工業薬品はつくられる。石油化学基礎製品と異なると、有機工業薬品の種類は非常に多く、化学的性質、物理的性質も様々である。図2.1に掲げた製品は、そのほんの一例であり、有機工業薬品の中でも特に生産量が多い製品である。

有機工業薬品は、官能基（脚注6）によって、ある程度大きく区分できる。表2.1に官能基によって区分した代表的な有機工業薬品の種類と製品の例を示す。また、図2.3には代表的な官能基の例を、代表的な製品の化学構造式とともに例示する。有機工業薬品の化学

（脚注6）有機化合物の性質を決める原子や原子団を官能基と言う。たとえば、炭素、水素だけから成るアルキル基は、反応性が比較的低く、水になじみにくい性質を与える。酸素、水素からなるヒドロキシ基は、水になじみやすい性質を与える。塩素基は、燃えにくい性質を与える。

表 2.1 有機工業薬品の代表的な種類と製品

種類	官能基	製品例
炭化水素類	アルキル基	シクロヘキサン、エチルベンゼン、クメン、アルキルベンゼン類、スチレン、 α -オレフィン類、プロピレンオリゴマー、アルキレート
アルコール類	ヒドロキシ基	メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、2-エチルヘキサノール、高級アルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、シクロヘキサノール、ペンタエリトリール
アルデヒド類	アルデヒド基	ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド
ケトン類	カルボニル基	アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロヘキサノン、アントラキノン
エポキシド類 （三員環エーテル）	エポキシ基	エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロヒドリン
エーテル類	エーテル結合	ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、グリコールエーテル、プロピレングリコールエーテル、MTBE、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、THF
カルボン酸類	カルボキシ基	酢酸、アクリル酸、フマル酸、アジピン酸、テレフタル酸、EDTA
エステル類	エステル基	酢酸エステル類、酢酸ビニル、アクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、エチレンカーボネート、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、高級アルコール硫酸エステル塩
酸無水物類	—	無水マレイン酸、無水フタル酸、無水酢酸
アミド類	アミド基	DMF、DMAc、アクリルアミド、カプロラクタム、N-メチルピロリドン
アミン類	アミン基	モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、アニリン、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、アルキルアミン類、脂肪酸4級アンモニウム類
ニトリル類	シアノ基	アクリロニトリル、アジポニトリル、アセトニトリル
イソシアネート類	イソシアネートエステル基	TDI、MDI、HMDI、イソホロンジイソシアネート
フェノール類	ヒドロキシ基	フェノール、ビスフェノールA、アルキルフェノール類、ヒドロキノ、レゾルシン
塩素系有機化合物	塩素基	クロロメタン類、二塩化エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、アリルクロライド、エピクロヒドリン、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロブレン
含硫黄有機化合物	—	アルキルベンゼンスルホン酸類、DMSO、スルホラン

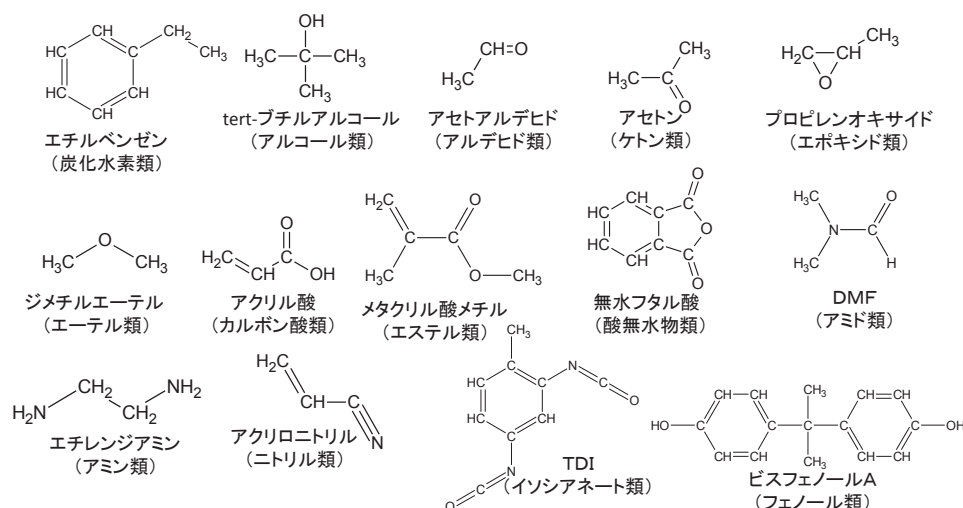


図 2.3 有機工業薬品の代表的な官能基と化学構造の例

的性質は、官能基によって大きく左右されるので、この区分によって、大まかな用途や製法を理解することができる。たとえば、アルコール類は、多くは、そのままで溶剤として使われるか、エステルやエーテルの原料となる。エポキシド類は、反応性に富む酸素三員環を持っているので、別の有機工業薬品の生産や重合反応に使われる。また、1つの有機工業薬品が、有機溶剤として使われたり、有機中間体として使われたりというように、複数の用途を持つことも多い。

有機工業薬品の主要な用途は、表 2.2 に示すように、モノマー（高分子原料）、有機溶剤・冷媒・熱媒・可塑剤、界面活性剤、有機中間体、その他である。

(1) モノマー（高分子材料）

有機工業薬品の用途のうち、量的にはモノマーが圧倒的に多い。モノマーには、表 2.2 に示すように 4 種

類ある。炭素－炭素の二重結合を持つモノマーは、二重結合が一重結合になる反応を起こしながら、モノマーがつながって行き、高分子ができる。環状結合を持つモノマーは、環が開きながら高分子ができる。1 分子内に複数の官能基を持つモノマーは、官能基同士が反応して新たな結合を形成しながら高分子ができる。たとえば、エチレングリコール EG は、アルコール類で、ヒドロキシ基を 2 つ持つ。テレフタル酸 PTA は、カルボン酸類で、カルボキシ基を 2 つ持つ。ヒドロキシ基とカルボキシ基は反応し、水が脱離してエステル結合を形成する。EG と PTA が 1 分子ずつでエステル結合すると、分子の端にヒドロキシ基とカルボキシ基ができるので、さらに EG と PTA が反応できる。また、生成した大きな分子同士が反応しても同様である。こうして分子が伸びて、高分子になる。複数の反応点を持つモノマーも、複数の官能基を持つ

表 2.2 有機工業薬品の代表的な用途と製品の例

用途	種類	製品例
モノマー	二重結合を持つ	スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル
	環状結合を持つ	エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロヒドリン、カプロラクタム
	複数の官能基を持つ	エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸、テレフタル酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、TDI、MDI、HMDI、イソホロンジイソシアネート、ビスフェノール A、ジクロロベンゼン
	複数の反応点を持つ	フェノール、ホルムアルデヒド
有機溶剤・冷媒・熱媒・可塑剤		シクロヘキサン、メタノール、エタノール、アセトン、MEK、ジエチルエーテル、グリコールエーテル、DMF、DMAc、N-メチルピロリドン、DMSO、THF、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、フタル酸エステル類、リン酸エステル類
界面活性剤		アルキルベンゼンスルホン酸類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、アルキルアミン類、脂肪酸4級アンモニウム類
有機中間体		アセトアルデヒド、二塩化エチレン、アルキルベンゼン類
その他(燃料、石油添加剤など)		アルキレート、MTBE、ジメチルエーテル

が、種類が非常に多い。

(2) 有機溶劑・冷媒・熱媒・可塑劑

有機溶剤は、化学産業（反応用溶剤、合成繊維紡糸用溶剤、抽出溶剤など）ばかりでなく、機械産業（機械部品加工時の脱脂洗浄、半導体製造時の洗浄、冷媒、熱媒など）、洗濯業（ドライクリーニング用）でも大量に使われる。また、塗料、接着剤、印刷インキ、香料、化粧品、農薬などの化学製品の構成成分としても使われる。さらに最近ではリチウムイオン二次電池の構成成分（電解液）としても使われている。可塑剤は、高分子を軟化させたり、加工性を良くしたりするために使われる高沸点の液状有機工業薬品である。

(3) 界面活性剤

界面活性剤は、合成洗剤に大量に使われている。そのほか柔軟剤、コンクリート減水剤、殺菌剤、起泡剤・消泡剤、化粧品や農薬の可溶化剤・乳化剤など、幅広い用途に使われる。

(4) 有機中間体

有機中間体は、スチレンの原料となるエチルベンゼン、カプロラクタムやアジピン酸の原料となるシクロヘキサン、塩化ビニルや塩素系溶剤の原料となる2塩化エチレンのように、もっぱら他の有機工業薬品の原料として使われる。量の大きな製品群である。その一方、医薬品、農薬、染料など、石油化学以外の化学工業の原料として使われる有機中間体もある。これらの有機中間体は、一つ一つの量はそれほど大きくない。

(5) その他

その他の用途の中で量的に大きな製品は、アルキレート（脚注7）やMTBEのようなガソリン原料や石油添加剤である。アルキレートは、石油精製会社が生産して、自家消費することが多い。

2.1.3 高分子の用途

分子量が1000 程度以上の物質を高分子（ポリマー）と呼んでいる。高分子は、低分子物質であるモノマーが非常に多数反応して生成するので、分子構造としては、繰り返し単位が非常に多く連なっている。高分子を生成する反応を重合と言う。

有機工業薬品ほどではないが、高分子の種類も非常に多い。分子構造による区分、重合方法による区分、用途による区分などが可能である。参考までに代表的な高分子の化学構造を図 2.4 に示す。表 2.3 は用途による高分子の区分を示している。高分子の用途は、成形加工品、塗料・接着剤・バインダー、高機能製品に区分できる。量的には圧倒的に成形加工品が大きいので、ここでは成形加工品のみ説明する。

成形加工品は、プラスチック成形加工品、合成繊維、ゴム成形加工品の3つに大きく区分できる。

(1) プラスチック成形加工品

プラスチックとは、希望する形に成形加工できる材料（可塑性を持つ材料）という程度の意味であるが、現在ではもっぱら高分子に対してのみ使われる。

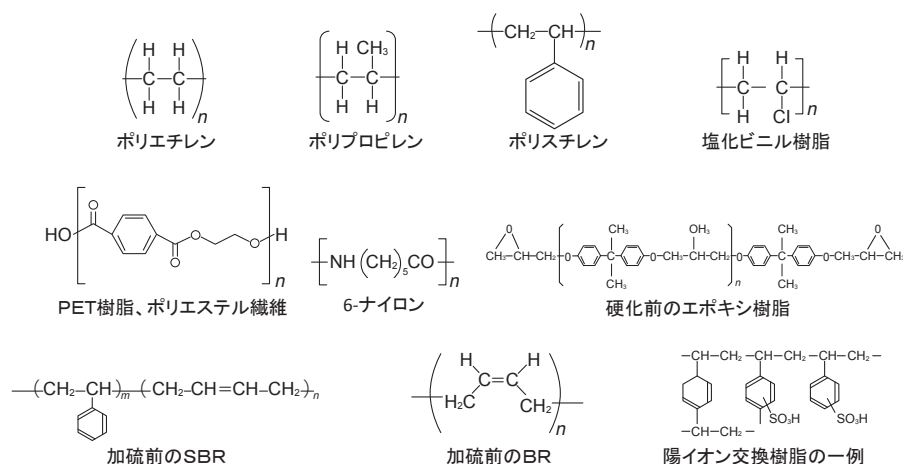


図 2.4 代表的な高分子の化学構造

表 2.3 高分子の用途と製品例

用途			製品例
成形加工品	プラスチック成形加工	熱可塑性	ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン系樹脂、塩化ビニル樹脂、PET樹脂、メタクリル樹脂、エンジニアリングプラスチック類
		熱硬化性	ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル酸系樹脂、ケイ素樹脂、フッ素樹脂
	合成繊維		ナイロン、ポリエステル、アクリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、アラミド
	ゴム成形加工	加硫	SBR、BR、EPDM、NBR、IR、ブチルゴム、特殊ゴム類
		熱可塑性	熱可塑性エラストマー類（スチレン系、ポリオレフィン系、ウレタン系）
塗料・接着剤・バインダー			フェノール樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、EVA樹脂、アルキド樹脂、合成ゴム、ケイ素樹脂、フッ素樹脂
高機能製品			イオン交換樹脂、キレート樹脂（スチレン-ジビニルベンゼンコポリマーのスルホン酸塩、4級アンモニウム塩、イミノジ酢酸塩、ポリアクリル酸ソーダ） 凝集剤（ポリアクリルアミド類） 分散剤（ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルアルコール） 増粘剤（ポリアクリルアミド、キサンタンガム） 感光剤（フォトレジスト、印刷製版、歯科材料、インキ、コーティング）

プラスチックは、熱可塑性プラスチックと熱硬化性プラスチックに区分できる。熱可塑性プラスチックは、加熱すると軟化・流動化する高分子である。加熱して成形でき、成形後、冷却すれば、成形製品が得られる。成形製品は、再度加熱すれば軟化、溶融する。一方、熱硬化性プラスチックの成形製品は、もう一度加熱しても、もはや軟化も溶融もしない。分子量が低く、流動性を持つ原料やある程度分子量が大きくなった半原料段階で、熱硬化性プラスチックは、まず成形する。成形後、加熱すると、さらに反応が進み、そのまま成形製品となる。成形後に加熱によって起こる反応は、高分子同士が3次元につながる反応（架橋と言う）である。

一般に成形加工段階の生産性は、熱可塑性プラスチックの方がはるかに高いので、プラスチックの生産量としては、熱可塑性プラスチックが圧倒的に大きい。ただし、同じ高分子であっても、高分子構造の分子設計や重合・成形の操作によって、熱可塑性にも、熱硬化性にもすることができるので、この区分は絶対的なものではない。たとえば、ポリエチレンは熱可塑性プラスチックとしての用途が非常に多い。しかし、高圧電線ケーブル用や給水・給湯配管用には、成形後、架橋して3次元構造にし、熱硬化性プラスチックとして利用することもある。一方、ポリウレタンは、熱硬化性プラスチックとして利用することが多い。クッションに使われているウレタンフォームは熱硬化性プラスチック製品である。しかし、合成繊維用途では、1次元分子構造の熱可塑性プラスチックとして使われる。

(2) 合成繊維

合成繊維は、分子構造が1次元で、結晶化しやすい高分子を使っている。繊維状に成形後、延伸して結晶

化度を高めることによって、繊維方向の強度が非常に高くなる。合成繊維は、熱可塑性プラスチックの成形加工製品のひとつと捉えることもできる。

(3) 合成ゴム成形加工品

合成ゴムは、いわゆるゴム弾性を示す材料である。ゴム分子は、プラスチックの分子に比べて、常温で非常に軟らかい分子構造を持つ。このため、引っ張った場合に、強度が非常に小さく、大きく伸びる。一方、ゴム分子同士を架橋して分子鎖がずれないようにしてあるので、加えた力をなくせば、すぐに元の形に戻る。このように、ゴムは、プラスチックとは物理的性質が大きく異なる。合成ゴムは、軟化状態で成形する。その際に、硫黄や架橋剤をあらかじめ練り込んでおく。成形後、加熱すると加硫反応が起こる。熱硬化性プラスチックの架橋反応と同じである。硫黄や架橋剤がゴム分子同士をつなぐことによって、はじめてゴム弾性が発揮される。

一方、熱可塑性エラストマーは、加熱すると熱可塑性プラスチックと同じように溶融して、成形可能となる。そして、そのまま冷却すれば成形品が得られ、その成形品はゴム弾性を発揮する。あらかじめ硫黄や架橋剤を加える必要もなく、加熱して加硫反応を起こさせる必要もないので、成形加工工程で生産性が高い合成ゴムである。

2.2 化学産業・他産業、社会との相互作用

石油化学工業は、化学産業や他の産業、さらに社会と様々な相互作用をしてきた。それを日本の石油化学工業の歴史を例として簡単に述べる。

2.2.1 高分子材料革命

日本では、石油化学工業は1950年代後半に主に欧米からの技術導入によって工業化された。1960年代末までには、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレンPP、ポリエステル繊維、アクリル繊維、SBRのような新製品が大量に供給されるようになった。

そればかりか、石油化学誕生以前からの化学工業が提供してきたナイロン繊維、塩化ビニル樹脂、ビニロン繊維、酢酸、可塑剤などの製品も、1960年代に原料転換、製法転換によって石油化学の製品体系に吸収され、大きく発展した。このように石油化学工業は、高分子を社会に大量に供給することによって、他の産業や社会に大きな影響を与えながら発展してきた。米国で1930年代～50年代に徐々に普及した高分子が、日本では1950年代後半に石油化学工業の導入とともに一挙に普及したので、日本社会に高分子材料革命を引き起こした。そればかりでなく、1950年代後半から60年代には、石油化学工業の生産量が急増したので、それをまかなうために大規模な設備投資が行われ、日本の高度経済成長の一端を担った。このような歴史は、1970年代以後に石油化学工業が誕生した韓国、台湾、アセアン各国、中国でも繰り返された。

高分子は、それまで使われてきた木材、紙、天然繊維、天然ゴム、ガラス、陶磁器、金属などの利用分野に進出した。高分子の長所は、軽量、加工性の良さ、耐水性、耐食性などであった。最初は、繊維、包装・容器、日用品、農業用フィルム、タイヤ、電線被覆のような用途に多く使われた。その後、建築、土木、機械部品、漁船、大型タンク、光ファイバーなど、かなりの強度・耐久性が必要な用途にも使われるようになった。現在では、航空機機体にまで使われるようになった。こうして、高分子を利用する製造業、流通業、運輸通信業、情報産業などに対して、省エネルギー、製品の長寿命化、コストダウンの面で大きく貢献している。

2.2.2 化学産業の構造転換

日本の石油化学工業は、誕生から20年足らずの短期間に急成長するとともに、日本の化学産業の構造を全面的に変え、基幹的な存在になった。石油化学工業以前から存在していた石炭化学工業（アセチレン化学工業、コールタール化学工業）、発酵化学工業（発酵法エタノール工業、発酵法アセトン・ブタノール工業）は、1960年代末までに急速に縮小した。木材・パルプから得られるセルロース（天然高分子）を原料として、1910年代から長らく日本の化学産業の主役

のひとつとなってきたセルロイド工業、レーヨン・アセテート工業は、石油化学工業が提供する新しいプラスチック、合成繊維に押されて1960年代に縮小した。

その一方で、プラスチック、合成ゴム、合成繊維原料が、安価に、大量に供給されるようになったので、プラスチック成形加工業、ゴム成形加工業、合成繊維工業のような高分子成形加工業が大きく発展した。

また、天然油脂を原料とした石けん工業も、石油化学工業が供給する合成界面活性剤を主原料とする合成洗剤工業に押されて縮小した。同じく天然油脂を原料としてきた塗料工業も合成高分子に原料転換した。石炭化学製品や天然物を原料としてきた合成染料、合成医薬品、化粧品、農薬などの化学工業も、石油化学製品に原料転換した。

2.2.3 化学工業の立地転換

日本の石油化学工業は、主に中東から輸入された原油を精製・分離する石油精油所から供給されるナフサ（沸点が30℃から200℃程度の石油留分）を原料として誕生した。ナフサの水蒸気分解から、多種類の石油化学基礎製品が気体・液体の連産品として得られる。それを隣接する有機工業薬品プラント、高分子プラントにパイプ輸送することによって、コストダウンが実現した。その際に、石油化学基礎製品の連産品をすべて使い切ることが重要であった。このため日本の石油化学工業は、誕生時から広大な敷地と多数の化学プラントが集結した臨海コンビナートの形態をとった。

それまで日本には、石炭、電力（主に流下式水力発電）、農産物を原料とする化学工業が、原料の得られる内陸部を中心に散在して発展してきた（脚注8）。石油化学は、これら既存の化学工業に対して、石油化学への原料転換の過程で臨海コンビナートへの移転を迫った。アンモニア、産業用ガス（酸素、窒素など）、食塩電解（塩素・苛性ソーダ）など大量生産型の無機化学品工業は、石油化学工業よりもはるかに古い歴史を持っている。石油化学工業が炭素源以外の原料として、アンモニア、酸素、窒素、塩素を大量に必要とするようになったので、石油化学工業が大型化するとともに、これらの無機化学品工業も臨海コンビナートに立地することが多くなった。このように、石油化学工業は、日本の化学工業の立地面においても大きな構造変化をもたらし、石油化学コンビナートへの集中を進めた。

（脚注8）石炭化学工業や電気化学工業の一部には製品の連鎖体系からコンビナート形態を持つ工場も存在した。

2.2.4 公害・環境問題の発生と対応

その一方、石油化学工業が発展し、大型化し、集中するとともに、社会に対する負の側面も顕在化した。工場公害問題、プラスチック廃棄物問題、化学物質汚染問題、地球環境問題などである。これらに対処するために、日本では緊急対応的な公害対策が1970年代の短期間に集中して行われた。しかし、それだけでなく、1980年代以後は、化学反応プロセスの根本から変革する技術開発や代替品の開発が進んだ。プラスチック廃棄物問題は解決が困難であったが、社会（分別回収、廃棄物発電など）や他産業（セメント産業、鉄鋼業）との連携によって、サーマルリサイクル、マテリアルリサイクルを主体にして、近年、ようやく解決への道が進展しつつある。

2.2.5 省エネルギーへの貢献

1970年代に2度起こった石油危機は、日本ばかりでなく、世界の石油化学工業に大きな影響を与えた。石油化学工業内では、気相法直鎖状低密度ポリエチレンL-LDPE製造技術のような省エネルギー技術開発が促進された。その一方で、軽量のプラスチックは、自動車産業・航空機産業に広く採用されるようになり、自動車・航空機のエネルギー効率向上をもたらした。断熱性能の優れたプラスチックは、冷蔵庫、建築、住宅設備の断熱化を促進した。このように、石油化学工業は、製品を通じて、社会・産業の省エネルギーに大きく貢献している。

2.3 石油化学の基盤となった技術

石油化学は、米国を母、ドイツを父として生まれたと言われる。この言葉は、米国で発展した石油精製技術、ドイツで発展した有機・無機工業薬品や人造石油の大規模な合成技術、同じくドイツで行われた合成ゴムの工業化などの高分子合成技術を念頭に置いている。これらの技術が、石油化学技術誕生の基盤となった。石油化学が誕生し、発展する基盤となった技術を考えてみると図2.5のように大きく4つに整理され

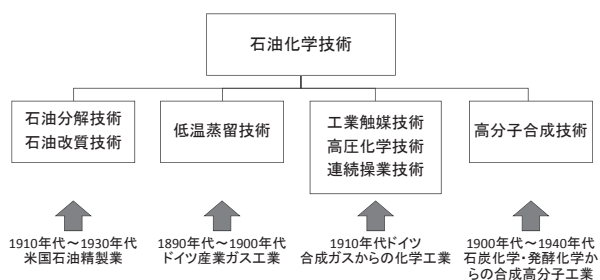


図 2.5 石油化学の基盤となった技術

る。なお、石油化学は、有機化学工業のひとつなので、有機化学技術が最も大きな基盤となっている。しかし、これは当然すぎるので省略する。

2.3.1 石油分解技術、石油改質技術

石油分解技術、石油改質技術は、原油からできるだけ多くの良質なガソリンを得ようとして米国で発展した。これが水蒸気分解技術や芳香族炭化水素製造技術につながり、石油化学基礎製品を製造する技術の中核となっている。

2.3.2 低温蒸留技術

ドイツのリンデ社は、1895年に空気液化の工業化装置を完成した。続いて、低温蒸留技術の開発に取り組み、1902年に純酸素、1903年に純窒素、さらに1910年には純酸素と純窒素を同時に得る二本カラム装置を開発した。純酸素は、当時は溶接・切断に、さらに20世紀半ばからは転炉に大量に使われるようになった。また純窒素は、石灰窒素の製造、さらにアンモニア合成にも使われるようになった。低温蒸留技術は、その後、合成ガス、水性ガスから水素の分離にも使われ、水素は油脂の水素添加、アンモニア合成の原料になった。

このような低温蒸留技術は、石油化学においても不可欠であった。とくにナフサの水蒸気分解においては、多くのガスの精密な分離が重要である。天然ガスからのエタンの蒸留分離、エタンとエチレン、プロパンとプロピレンの精密な蒸留分離は、低温蒸留技術が石油化学を支えている最大の例である。

2.3.3 工業触媒技術、高圧化学技術、連続操業技術

1910年代のアンモニア合成に始まる工業触媒技術と高圧化学技術は、石油化学技術に活用されて大きく開花した。石油化学の歴史上、石油化学を飛躍させた新製品、新プロセスのほとんどすべてが新しい工業触媒の開発によって達成されている。一方、高圧化学技術は、1930年代に高圧法ポリエチレン製造技術として、石油化学の中で大きな金字塔を建てた。ここまでの高圧ではないが、高圧下での反応は、石油化学技術の基本技術のひとつとして定着している。高圧化学が多用される石油化学設備は、非常にコンパクトで高い設備生産性を発揮している。

一方、大量のガスや液体を扱って連続的に反応させ、連続的に分離精製も行って連続操業する技術は、1867年のソルベー（Solvay）法（アンモニアソーダ法）にまでさかのぼることができる。しかし、石油化

学で多用されている連続プロセスの直接の基盤となったのは、アンモニア合成、メタノール合成、人造石油などで培われた技術である。

2.3.4 高分子合成技術

石油化学は、米国で誕生後、約20年間は、溶剤、石油添加剤、不凍液などの製品用途が中心であった。しかし、1940年代に米国は合成ゴムの生産に迫られ、石油化学が高分子と初めて結びついたことによって石油化学は大発展を始めた。現在でも、すでに石油化学製品の用途で述べたように、高分子は石油化学基礎製品、有機工業薬品の圧倒的に大きな消費先となっている。石油化学は、高分子と結びついたことによって、材料供給産業に変身し、大規模な産業となった。すでに1940年代に出来上がっていた多くの高分子合成技術は、石炭化学工業や発酵化学工業で生産されたモノマーを扱う技術であった。この技術が石油化学に流れ込んで石油化学の基盤技術の一つとなった。さらに1950年代に欧州でも石油化学時代が始まってオレフィンが大量に供給されるようになった。ちょうどその頃に欧州で発明されたチーグラール・ナッタ（Ziegler-Natta）触媒による高分子合成技術は、石油化学の中で初めて生まれた高分子技術である。この技術は、その後、石油化学に大きな飛躍をもたらした。

2.4 石油化学を支える関連技術

すでに何度も述べたように、石油化学技術は、1950年代後半に日本に導入された。その際に、石油化学技術だけでなく、石油化学を支える多くの関連技術も、ほぼ同時に導入された。その主要なものは図2.6に示す4つである。その頃、石油化学が必要とするこれら関連技術も、ちょうど飛躍の時期にあった。その意味では、日本の石油化学は、良いタイミングで工業化できた。

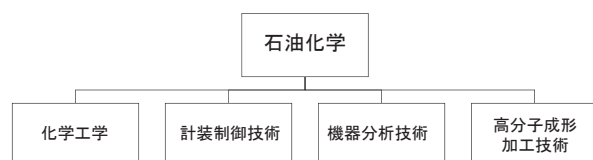


図2.6 石油化学を支える関連技術

しかし、すべての化学会社が、このような関連技術を受け入れられたわけではない。日本の化学会社の社史をみると、1950年代前半、多くの化学会社が、米国で発展していた石油化学工業、石油化学技術を調査

し、参入するかどうかを検討している。その際に、合成染料など、バッチ反応に慣れた化学会社では、石油化学技術ばかりでなく、それを支える関連技術にも強い抵抗感を感じている場合が多い。それは、理学部の化学的な企業文化と工学部の工学的な企業文化の違いである。この企業文化の違いによって、石油化学への参入に失敗、あるいは立遅れてしまった会社は多かった。

2.4.1 化学工学

化学工学は、1910年代に米国の石油精製業で発展した。流れ（流体輸送、ろ過）、熱伝導、物質移動（ガス吸収、蒸留、抽出、乾燥、吸着）など、石油精製業、化学工業に横断的に活用される物理的操作を研究対象とする学問として発展した。米国のA.D.リトルが単位操作の概念を提唱し、教育カリキュラムに採用したことから化学工学は確立した。1920年代末には、蒸留理論が完成するなど、徐々に単位操作の内容が充実し、米国の石油精製業、さらに石油化学工業にも活用されるようになった。さらに石油精製プロセス、化学プロセス全体をみるプロセス工学、プロセスの中心となる反応部分を集中的に検討する反応工学に発展していった。化学工学は、石油化学の個々の設備の設計、資材調達、建設管理、運転ばかりでなく、工場全体、コンビナート全体を設計する上からも必要な技術となった。

日本でも、早くからドイツ流の工業化学、応用化学が教育されていた。しかし、それは、システム工学的な化学工学とは本質的に異なるものであった。1940年前後に金沢高等工業学校（現在の金沢大学）、京都大学、東京工業大学などに化学機械学科、化学工学科が設置されたが、まだ日本の化学業界に化学工学が広く知られるまでに至らなかった。1950年代に石油化学技術と一緒に日本の化学業界に化学工学が導入された際には、化学工学は、その発想からして新鮮な驚きを持って迎えられた。現在では、石油化学だけでなく、多くの化学工業分野において、化学工学は定着し、広く化学工業の基本的な技術となっている。

2.4.2 計装制御技術

計装制御は、計測機器による測定、フィードバック自動制御、自動バルブの3つの要素によって、プラントを操作する技術である。日本に石油化学が導入された頃は、計装制御技術の歴史においては空気制御から電気制御への移行期であり、計装制御の小型化、遠距離化が進んでいた。このため、新鋭の日本の石油化学

工場では、中央制御室が設置され、そこでの監視、制御が行われた。これは、それまでの日本の化学工業になかった運転操作法であった。プロセスオートメーションと呼ばれた。石油化学工業は、石油精製工業と並んで、生産工程のオートメーション化がもっとも早く行われた産業となった。

2.4.3 機器分析

日本に石油化学が導入された1950年代後半は、機器分析技術の面でも石油化学を支える技術がちょうど開花した時期であった。石油化学では、ガス状成分や気化しやすい液状成分を分離して分析するガスクロマトグフィーと、官能基によって有機化合物を分析する赤外分光法がよく使われる。1955年に世界初のガスクロマトグラフが輸入され、1957年には国産量産型ガスクロマトグラフ装置が開発された。さらに1958年にはプロセスガスクロマトグラフが開発されている。一方、1957年には高分解能赤外分光光度計が開発された。

このような分析装置は、当初は高価であったが、しばらくして価格が大きく低下し、石油化学工業では、研究開発や品質管理だけでなく、工程管理にも広く使われるようになった。

2.4.4 高分子成形加工技術

高分子成形加工技術としては、天然ゴムの成形加工技術が19世紀半ばから発展した。1839年に加硫が発見された。英国のハンコックによるゴム加工機械や加硫法の開発（1849年）は、ゴム成形加工技術を大きく発展させた。天然ゴムは加工しにくい材料であるが、これをローラーで練るカレンダー成形技術やプレス成形技術が発展した。20世紀に入ってから、自動車工業で自動車タイヤなどのゴムの成形加工製品がたくさん使われたことからゴムの成形加工工業は第2次世界大戦前に大規模な産業となった。日本では、1886年に土屋護謨製造所が加硫法を用いた操業を開始し、天然ゴムの成形加工が始まった。1920年代には日本でもタイヤ工業が確立し、1931年にはブリヂストンによる純国産タイヤの製造も始まった。

一方、19世紀後半には、熱可塑性高分子であるセルロイドが工業化され、その成形加工が行われた。セルロイドの成形加工は、天然ゴムの成形加工技術の応用であった。1910年代には熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂が工業化された。その成形加工法は圧縮成形であった。プレス成形の拡張技術であった。1930年代には、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリエチ

レンなどが、欧州で工業化された。その成形加工は、まだゴムの成形加工技術の応用の域を出るものではなかったが、早くも現在の押出機の原型といえるスクリュュー式押出機が誕生し、1939年には欧州で硬質塩ビパイプが製造されるまでになっていた。

熱可塑性プラスチックの生産性の高い成形加工技術としては、押出成形、中空成形、射出成形がある。射出成形は第2次大戦前に欧米で開発されたが、まだごく小型の製品を低速でつくるだけだった。1950年代に日本では、石炭化学を基盤とした塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ユリア樹脂が大きく発展した。また、ポリエチレンやポリスチレンも輸入された。欧米から成形加工機が輸入されて、成形加工が始まることによって、プラスチックの成形加工業者や成形加工機械会社が生まれた。ちょうど、この頃に、押出成形や射出成形が大型化、高速化の方向に急速な発展を始めた。このため、日本の石油化学工業が誕生した1950年代後半には、新しいプラスチックを成形加工する基盤が、石油化学に先行して出来上がりつつあった。その後、石油化学とプラスチック成形加工技術は、相互に影響し合いながら発展して現在に至っている。

合成繊維についても同様であった。1920年代から日本でも大発展したレーヨン工業は、高分子を溶剤に溶解して紡糸する湿式法であった。レーヨン原料であるセルロースが、熱可塑性高分子でなかったためである。これに対して、1930年代末に米国で工業化されたナイロンは、熱可塑性高分子なので、熔融紡糸法が開発された。日本でも、第2次大戦中からナイロンは国産技術で少量生産が開始され、熔融紡糸法で生産されるようになった。熔融紡糸法は、1950年代後半にポリエステル繊維でも活用され、1970年代以降は、重合と紡糸の連続化、高速紡糸による紡糸、延伸、仮撚加工の一体化などの技術革新につながっていった。

2.5 石油化学技術の特徴

石油化学以前に発展していた量産型の化学工業や現代の石油化学以外の化学工業と比較して、例外が多いことはもちろんであるが、石油化学技術の特徴を大きくとらえてみると、図2.7に示す5点に整理される。

2.5.1 流体革命の一端

1950年代に中東石油が日本や欧州に大量に供給され、エネルギー源が18世紀産業革命以来続いてきた石炭から一挙に石油に変わった。当時、流体革命と言われた。石炭や農産物を原料としてきた化学工業も、

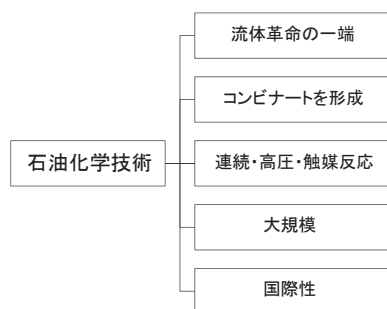


図 2.7 石油化学技術の特徴

原料が石油に変わった。流体革命の一環であった。

石油化学では、原料だけでなく、石油化学製品を生産する各段階でも、できるだけ流体にして扱うことが大きな特徴である。石油化学基礎製品や多くの有機工業薬品は、常温では気体か液体である。このため、工場内の輸送はポンプとパイプ、貯蔵はタンクで行われることが多い。流体を扱うことが、多くの石油化学工場が集結し、石油化学コンビナートを形成する大きな要因にもなっている。遠距離の工場間の輸送も、石油化学基礎製品や多くの有機工業薬品では、流体の長所を生かすために、タンクローリー、鉄道タンク車、タンカーで、大規模に行われることが多い。

一方、高分子は、溶液やエマルションのような液体製品もあるが、多くは固体製品である。しかし、固体でも粉体やペレットのような粒状にして扱うことが多い。

2.5.2 コンビナート（コンプレックス）

石油化学は、いくつかの石油化学基礎製品が併産され、各々の石油化学基礎製品から有機工業薬品、高分子の製品体系がつくられている。しかも前項で述べたように、石油化学基礎製品と多くの有機工業薬品が流体である。このため、多くの工場が集結し、パイプで連結されて、製品、原料が輸送される。こうしてコンビナートが形成される（脚注 9）。

日本では、ナフサの水蒸気分解工場ごとに有機工業薬品、高分子工場が集結してコンビナートを形成することが多い。コンビナート同士がパイプで連結されて、エチレンやプロピレンなどの石油化学基礎製品が融通できる例は皆無ではないが少ない。欧州でも、基本的には日本と同様であるが、大陸内に長距離のエチレン輸送パイプラインが存在し、コンビナート外でも、有機工業薬品工場や高分子工場がつながれている

（脚注 9）脚注 8 のべたように、石炭化学や電気化学でも、コンビナートを形成した例はあった。しかし、石油化学コンビナートは規模が格段に大きく、しかも石油化学ではコンビナート形態をとることが普通である。

こともある。米国は、エチレンなどの輸送パイプライン網が縦横にあって、それに多くのエタンやナフサの水蒸気分解工場が連結され、一方で有機工業薬品工場や高分子工場が連結するというコンプレックスを形成していることが多い。スパゲッティ・ボウルと呼ばれる状態になっている。

2.5.3 連続、高圧、触媒

化学工業では、化学反応の操作を、連続的に行うか、回分（バッチ）で行うかによって、工場の形態、運営方式は大きく変わる。石油化学は、多くの反応が連続的に行われ、蒸留などの処理も連続的に行われる。しかも、操業も連続して行われる。日本のナフサの水蒸気分解工場は、かつては高圧ガス取締法の規制などで、年 1 回定期修理が行われ、それ以外の期間は連続操業された。現在では、法規制が緩和され、数年間の連続操業を行うまでになっている。有機工業薬品、高分子の工場でも連続操業、連続反応を行うものは多い。

石油化学では、反応を高圧で行うことも多い。この点は、コールタール化学、アセチレン化学、発酵化学のような、石油化学以前に存在していた化学工業との大きな違いである。高圧の利用は、省エネルギーという面から非難され、常温常圧で反応が進む自然界と対比されて批判されることが多い。しかし、適度な高圧の活用は、設備の生産性に大きく貢献し、最適な反応条件を得る手段でもある。常温常圧の反応が一概に優れているわけではない。

また、触媒を多用する点も、石油化学技術の特徴といえる。特に固体触媒がよく使われる。触媒の進歩、改良は、石油化学会社の競争において、重要なポイントである。ただし、石油化学で最大のプラントであり、しかも石油化学基礎製品を供給する基盤であるエタンの水蒸気分解、ナフサの水蒸気分解は、皮肉にも無触媒反応である。

2.5.4 大規模

1950 年代後半、日本に石油化学技術が欧米から導入された時でも、石油化学の設備・工場は、石炭化学など、それまでの量産型の化学工業に比べて、はるかに大きな規模であった。大規模な設備・工場を建設するための資金量は、それまでの化学工業の常識を超えるものであった。しかも、日本の市場には知られていなかった新製品が多かったので、石油化学に参入を希望する会社にとって、大きなリスクを伴うものであった。これが、企業グループの形成を促進する一因になった。

大規模化は、1950年代から1960年代に急速に進んだ。石油価格が安価な時代には、石油化学工業は、規模の経済性が大きく効く工業であった。1950年代後半に年産2万トン程度のエチレン生産能力で建設されたナフサの水蒸気分解プラントは、1960年代前半には年産5万トン、1960年代後半には年産10万トン、1960年代末には年産30万トン規模にまで急速に拡大した。石油危機後、大規模化のスピードは鈍化し、1970年代から40年が経過した現在で、新設のエチレンプラントの規模は、年産60万トン～120万トン（投資額が少ないエタンの水蒸気分解プラントでは、年産100万トン～150万トン）程度である。これに伴って、有機工業薬品、高分子のプラントの規模も拡大している。このように、石油化学は、他の化学工業に比べて大規模であることが大きな特徴である。

2.5.5 国際性

1950年代に石油化学が米国から欧州、日本に拡大して以来、石油化学は、技術も、原料も、製品取引も、国際的に行われた。19世紀後半に発展した合成染料工業や20世紀に発展した石炭化学工業は、このような国際性に乏しく、カルテル体質を持って新規参入者を排除し、生産を独占しようとする傾向が強かった。技術は、そのための有力な手段であった。これに対して、石油化学が世界に広まった第2次大戦後は、独占禁止政策が国際的に普及するようになったので、石油化学新技術を秘匿することによって世界の生産を独占することは難しくなった。米国のデュポン社と英国のICI社との間の特許同盟は、1952年に反トラスト法違反で解体された。また、1950年代当時、石油化学においては、圧倒的な力を持っていた米国の会社が欧州や日本に資本進出して石油化学工業を押さえてしまうことを、欧州各国や日本の政府が恐れ、資本進出を厳しく規制した。このことも、技術の国際化を促したひとつの要因と考えられる。新技術をテコに進出することができない代わりに、新技術をライセンスすることによって技術開発に要した費用を早期に回収するようになった。英国のICI社は、1930年代に開発した高压法ポリエチレン技術を、1950年代に日本に売り込

むためにわざわざ調査団を派遣している。

このような背景から生まれた石油化学技術の国際性は、1970年代以後、プラントエンジニアリング会社が成長するとともに、ますますその傾向を強めた。

参考文献

- 1) 林雄二郎「日本の化学工業」岩波新書（第1版1957、第2版1961）、林雄二郎、渡辺徳二「日本の化学工業」岩波新書（第3版1968、第4版1974）
- 2) 渡辺徳二「石油化学工業」岩波新書（第1版1966、第2版1972）、「転機に立つ石油化学工業」岩波新書（1984）
- 3) 石油化学工業協会編「石油化学10年史」石油化学工業協会（1971）
- 4) 技術の系統化調査報告第11集「プロセス制御システム」国立科学博物館（2008年3月）
- 5) 日本分析機器工業会・日本科学機器協会編「分析機器・科学機器遺産カタログ（2014）」（2014年9月）
- 6) 安田陽一「プラスチック100年記念特集－成形方法・成形機の歴史」日本プラスチック工業連盟誌「プラスチック」2007年連載
- 7) 小山寿「日本プラスチック工業史」工業調査会（1967年）
- 8) 日本射出成型工業連合会「日本射出成形10年史」（1963年）
- 9) 特許庁編「射出用金型」（技術分野別特許マップ1997年）
- 10) 特許庁編「プラスチック押出成形」（技術分野別特許マップ1998年）
- 11) 技術の系統化調査報告第2集「塩化ビニル技術史の概要と資料調査結果（2）」国立科学博物館（2002年）
- 12) 技術の系統化調査報告第16集「タイヤ技術の系統化調査」国立科学博物館（2011年）
- 13) 技術の系統化調査報告第7集「衣料用ポリエステル繊維技術の系統化調査」国立科学博物館（2007年）

3 | 石油化学の製品体系

前章では、石油化学の森を遠くから眺めてみた。これだけでは森の構造がよくわからないので、第3章では現代の石油化学の森の中に入り込んでみる。すなわち、石油化学が、どのような製品体系を持ち、どのようにつくられるのかを述べる。

石油化学製品は、石油化学基礎製品、有機工業薬品、高分子の3つに大きく区分できるが、必ずしもすべてがこの順番につくられているわけではない。石油化学基礎製品から、有機工業薬品を経ないで、高分子がつくられることも多い。有機工業薬品及び高分子の製品体系は、おおむね石油化学基礎製品の炭素数ごとに形成されているので、有機工業薬品と高分子については、石油化学基礎製品の炭素数の順に一緒に説明する。

なお、本章は化学に不慣れな方には煩雑で分かりにくいと思われる。図や表だけを見て、現代の石油化学の壮大で、入り組んだ森を眺めていただくだけで結構である。

3.1 製品体系から見た世界の石油化学工業

石油化学の製品体系は煩雑で、個々の木を見すぎると森全体が見えなくなる可能性がある。最初の世界の石油化学工業の主要な製品体系のパターンを述べて、石油化学の森の大まかな種類を説明する。

石油化学基礎製品の製品体系は、原料によって大きく左右される。炭素数1のメタンを原料とすると、炭素数1の石油化学基礎製品だけができる。炭素数2のエタンを原料とすると生成する石油化学基礎製品は炭素数2のエチレンだけである。炭素数3、4のプロパン、ブタンを原料とすると炭素数2～4のオレフィンが主体となって生成する。ナフサ、ガスオイルなどの

石油製品（炭素数5以上の炭化水素混合物）を原料とすると、生成する基礎製品はオレフィンと芳香族炭化水素になる。

原料とする炭素数に応じて、石油化学製品体系の大きさ、複雑さが決まる。世界の石油化学工業の主要な製品体系のパターンは表3.1に示すようにおおむね5つに分類できる。

①は、天然ガスのメタンを原料として合成ガスからメタノールを生産する石油化学である。現代では、メタノールは年産100万トン以上の大型プラントでつくられる。後で述べるように、メタノールからいくつかの誘導品がつくられるが、メタノール生産地で大規模に誘導品がつくられることは少ない。生産されたメタノールは、そのままの形で輸出されることが多い。したがって①はメタノール単独プラントの石油化学と言っても過言でない。

②は、天然ガス、原油随伴ガスから得るエタンを原料としてエチレンからエチレン系製品のみを生産する石油化学である。現代では、エチレン生産能力年産100万トン以上のプラントがつくられ、エチレンを原料に数種類のエチレン系製品をつくるコンビナートが形成される。③はナフサ、ガスオイルなど液体石油製品を原料として多種類のオレフィン、芳香族炭化水素から多種類の有機工業薬品、高分子を生産する石油化学である。現代では、エチレン生産能力が50万トン以上（石油化学基礎製品合計で150万トン以上）のプラントがつくられるので、多数の誘導品プラントが周辺に位置して大型のコンビナートが形成される。②と③は、世界のエチレン系製品市場で競合するが、②からは原則としてエチレン系以外の製品は生産されない。エチレン系以外の製品は、主に③から供給される。

表 3.1 製品体系からみた世界の石油化学工業

パターン	原料	基礎石化製品製造技術	主要な基礎石油化学製品	主要な有機工業薬品・高分子	主要国・地域
①	メタン	水蒸気改質	合成ガス	メタノール	サウジアラビア、トリニダード・トバコ
②	エタン	水蒸気分解	エチレン	エチレン系製品	米国、中東
③	ナフサ	水蒸気分解	オレフィン 芳香族炭化水素	すべてのオレフィン系、 芳香族系製品	欧州、アジア(日本を含む)
④	重質油	接触分解	プロピレン ブチレン	プロピレン系製品、 ブチレン系製品	米国
⑤	ナフサ	接触改質	芳香族炭化水素	芳香族系製品	米国、日本

④は重質油を原料にガソリン留分を生産する際に副生する廃ガスからプロピレン、ブチレンを生産し、プロピレン系製品、ブチレン系製品を生産する石油化学である。⑤は、改質油から芳香族炭化水素を抽出して芳香族系製品を生産する石油化学である。④、⑤は重質油からのガソリン生産、あるいはオクタン価の高いガソリン生産を大量に行っている国、地域だけに存在する。ガソリンの生産を主目的とし、石油化学基礎製品は副生物なので、②、③を補完する位置づけである。ただし、米国では②が主体で③が少なく、一方、④、⑤の供給力が大きいので、エチレン系以外の製品の主要な供給源になっている。

3.2 石油化学の原料

入手できる原料の違いによって、世界各国の石油化学工業は異なる製品体系を持つ。原料は、石油化学工業の形態を決定する最大の要因なので、まず石油化学の原料について説明する。

3.2.1 石油・天然ガス産地と石油化学工業の立地

石油化学の原料は、定義で述べたように石油と天然ガスである。石油も天然ガスも炭化水素から成っている。石油も天然ガスも、燃料（エネルギー）としての利用が圧倒的に大きい。石油、天然ガスの全消費量からみれば、石油化学原料になるのは、ごく少量に過ぎない。天然ガスは、燃料（エネルギー）として使われる場合には、ガスのままでパイプラインにより、またはLNG（液化天然ガス）となってLNGタンカーによって、長距離輸送される。燃料は、石油化学原料に比べて桁違いに量が多いので、長距離輸送を行うための固定費を十分に負担できるからである。しかし、石油化学原料として使われる場合には、長距離輸送はされず、産地に近い場所で消費される。一方、石油は、原油はもちろん、主要な石油化学原料であるナフサも大型タンカーで長距離輸送できるので、消費地近くに運ばれてから使われることが多い。

このために、天然ガスが得られる地域では、産地近くに石油化学工業が立地している。天然ガスが得られない地域では、輸入原油やナフサなどの石油製品を原料にして消費地近くで石油化学工業が発展している。

3.2.2 天然ガス

北海、ロシア、アジア・大洋州で採掘される天然ガスは、日本で少量採掘される天然ガスも含めて、ほとんどメタンだけから成る。メタンは、炭素数1の最も

簡単な飽和炭化水素（脚注1）である。メタンは、日本には、LNGとして長距離輸送によって大量に輸入され、もっぱら燃料用として火力発電、都市ガスに使われている。しかし、これでは高価になるので、石油化学原料になることは少ない。メタンを原料とする石油化学工業やアンモニア・肥料工業は、メタン産地近くに立地することが多い。

一方、米国・カナダ、中東で採掘される天然ガスには、主成分のメタンのほか、炭素数2の飽和炭化水素であるエタンが数%含まれ、さらに炭素数3や4の飽和炭化水素プロパン、ブタンが少量含まれることもある。最近話題の米国で採掘されているシェールガスも同様である。エタン、プロパン、ブタンは、分離してオレフィン原料として利用できる。プロパン、ブタンは、簡単に液化できるので、LPG（液化石油ガス）にして長距離輸送し、燃料用に販売されることが多い。エタンの液化は、プロパン、ブタンほど容易ではないので、メタンの場合と同様に、もっぱら産地近くで石油化学原料として利用される。石油化学用の利用先がない場合には、エタンはメタンから分離されないで燃料用に使われる。

3.2.3 原油随伴ガス

ガス状炭化水素は、地下の高压下では原油に溶解しているが、原油を採掘する際に常圧になるので自然に分離されてくる。これが原油随伴ガスである。原油随伴ガスには、メタンのほか、エタン、プロパン、ブタンが含まれることが多い。エタンを分離して回収するとエチレン原料になる。1980年代以後に中東で大規模に展開された石油化学工業は、それまで未利用であった原油随伴ガスを原料とした。また、原油随伴ガスには、ナフサ留分に相当する常温では液状になる炭化水素も含まれる。これは、コンデンセートとか、天然ガソリンと呼ばれる。コンデンセートは、簡単な蒸留によって非常に優れた石油化学原料になる。原油から蒸留分離されるナフサと同様に、ナフサとして取引される。

3.2.4 原油、石油製品

炭素数5以上の炭化水素は、常温で液体である。原油は、産地によって飽和炭化水素を主体とするもの、

（脚注1）炭素が鎖状の一重結合だけからなる炭化水素を飽和炭化水素と言う。パラフィン、アルカンとも呼ばれる。分子式では、 C_nH_{2n+2} と表すことができる。メタン CH_4 は、最も炭素数の小さな飽和炭化水素である。炭化水素の中で、飽和炭化水素は最も反応性が低い。

脂環式炭化水素（脚注2）や芳香族炭化水素を多く含むものなど様々である。その他、原油には、硫黄、窒素などが有機化合物の構成成分として含まれている。石油精製業は、原油を蒸留精製して、沸点範囲に応じて、ナフサ・ガソリン留分（脚注3）、灯油・ジェット燃料油留分、軽油留分、重油留分に分離する。さらに石油精製業では、減圧蒸留、水素化分解、熱分解、接触分解、接触改質、アルキル化、脱水素、水素化处理、異性化、コーキング処理など様々な物理的処理・化学的処理を行って、需要量に応じた各種の石油製品を連産品として生産している。

日本やアジア各国では、ナフサをもっぱら石油化学原料として使っている。欧州では、ナフサのほかに、ガスオイル（脚注4）も石油化学原料としている。

石油精油所では、接触分解などの化学的処理を行う際に、大量の石油廃ガスが発生する。この石油廃ガスには、プロピレン、ブチレンなどのオレフィンが含まれている。これらオレフィン、必要に応じて石油化学原料にされる。接触改質は、ガソリンのオクタン価（脚注5）を上げるための化学的処理である。接触改質油には、芳香族炭化水素が大量に含まれるので、必要に応じて、これから芳香族炭化水素が抽出され、石油化学基礎製品となる。このように、石油精製業も石油化学基礎製品を生産し、供給することは多い。なお、本調査報告ではこれ以上の石油精製技術の詳細な説明は省略する。

3.3 石油化学基礎製品の製品体系

主要な石油化学基礎製品には、炭素数1の合成ガス、炭素数2～5のオレフィン、炭素数6～8の芳香族炭化水素がある。原料別／生産技術別に石油化学基礎製品の製品体系を説明する。

（脚注2）一重結合だけから成るが、炭素の環状構造を持つ炭化水素を脂環式炭化水素と言う。ナフテン、シクロパラフィンとも言う。

（脚注3）沸点30℃～180℃（または200℃）の石油留分をナフサと言う。ナフサは、粗留ガソリンとも呼ばれる。主に炭素数5～12程度の炭化水素から成る。ナフサのうち、自動車燃料用としてオクタン価、硫黄分、ベンゼン含有量などを規格に合わせて調整した石油製品がガソリンである。

（脚注4）ガスオイルは、一般には軽油と同義である。ただし、灯油・軽油を合わせてガスオイルと呼ぶ場合もある。

（脚注5）オクタン価は、ガソリンエンジンの燃料のノッキングを起しにくさを示す指標である。指標の基準は、イソオクタンのオクタン価を100、n-ヘプタンのオクタン価を0としている。

3.3.1 炭素数1の石油化学基礎製品

メタンを原料とした炭素数1の石油化学基礎製品の製品体系を図3.1に示す。炭素数1の主要な石油化学基礎製品は合成ガスである。それ以外にも一酸化炭素CO、ホスゲン COCl_2 、シアン化水素HCN、クロロメタン類がある。

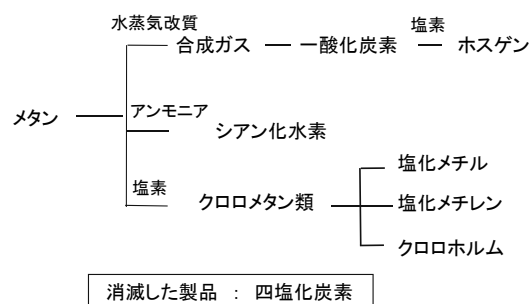


図3.1 メタンからの石油化学基礎製品

合成ガスは、一酸化炭素と水素の混合ガスである。合成ガスは、石炭、天然ガス、石油からつくることができ、さらに炭水化物からも少量つくられている。石油化学工業では、もっぱら天然ガス（メタン）を原料に合成ガスがつくられる。合成ガスは用途に応じて、さらに化学的処理をして一酸化炭素と水素の混合比率を変え、メタノール合成や一酸化炭素の生産に使われる。オキシ反応（ヒドロホルミル化）の原料として、オキシアルデヒド、オキシアルコールの生産にも使われている。また、石油化学以外にも、水素の生産、アンモニア合成、人造石油の合成に使われる。

メタンからの合成ガスの製造は、水蒸気改質反応で行われる。メタンと水が反応して、一酸化炭素とその3倍の容量の水素から成る合成ガスが生成する。

次に合成ガス以外の炭素数1の石油化学基礎製品について述べる。一酸化炭素は合成ガスから生産される。ホスゲン COCl_2 は、一酸化炭素と塩素の反応でつくられる。シアン化水素は、アンドリュース（Andrussow）法によって、約1000℃で、メタン、アンモニア、空気から合成される。水が副生する。アンドリュース法の改良法では、空気を使わず、1400℃でアンモニアとメタンだけから、シアン化水素と水素がつくられる。プロピレンのアンモ酸化によってアクリロニトリルをつくる際に、大量にシアン化水素が副生するので、1960年代以来、安価なシアン化水素供給源として利用されてきた。ところが、近年、アンモ酸化法の触媒改良が進み、シアン化水素の副生量が大幅に減少している。

クロロメタン類は、メタンの直接塩素化によってつくられる。塩素の数によって、塩化メチル、ジクロロ

メタン（塩化メチレン）、クロロホルム、四塩化炭素の4種類がある。メタノールと塩化水素から脱水反応によって塩化メチルをつくり、続いて塩化メチルを塩素化して塩素数の多いクロロメタン類をつくる製法もある。この製法の方が、必要とする製品を収率よく得やすい。

四塩化炭素は、オゾン層破壊物質としてモントリオール議定書で生産・消費が規制され、商品としては1990年代に消滅した。クロロメタン類からつくられたフロン類（水素を含まないクロロフルオロメタン類など）、ハロン類（水素を含まないブロモフルオロメタン類など）は、オゾン層破壊物質として規制され、すでに商品としては消滅した。クロロホルムなどからつくられる代替フロン類も地球温暖化問題から逐次規制されつつある。

3.3.2 ガス状炭化水素の水蒸気分解からの石油化学基礎製品

天然ガス・原油随伴ガスなどから分離したエタンを水蒸気分解すると、おもにエチレンと水素だけが得られる。その他のオレフィンや芳香族炭化水素は、ほとんど得られない。エタン、プロパンの混合ガス、またはプロパン、ブタンの混合ガスを水蒸気分解することも米国では少し行われている。この場合には、エチレンのほか、プロピレン、ブチレンなどのオレフィンも得られる。芳香族炭化水素の生成量は少ない。水蒸気分解技術は、ナフサやガスオイルの水蒸気分解技術と同じなので次項で説明する。

3.3.3 液状炭化水素の水蒸気分解からの石油化学基礎製品

液状炭化水素を水蒸気分解すると図3.2に示すよう

なオレフィン、芳香族炭化水素の混合物が同時に連産品として生成する。

(1) 水蒸気分解技術

ナフサやガスオイルを過熱水蒸気と混合し、外部から1000℃強に加熱したパイプ中を滞留時間数ミリ秒で通じると炭化水素が分解される。分解ガスを、熱交換器（クエンチクーラー）によって約300℃に急冷する。水蒸気分解の反応温度が800℃～900℃なので、クエンチクーラーによって高圧水蒸気として熱回収できる。分解ガスは、続いて急冷塔（クエンチタワー）で油噴霧（主に後述する分解ガソリンを利用）され、さらに次の水急冷塔で水噴霧される。これによって、反応時に混合した水蒸気は水となり、また分解生成物のうち炭素数5～9の成分は凝縮分離されて液体（分解ガソリン）として回収される。分解生成物のさらなる分離精製については次項で述べる。

水蒸気分解と言っても、前項で述べた合成ガスの製造（水蒸気改質）のように炭化水素と水蒸気が反応しているわけではない。水蒸気はガス状になっている炭化水素の分圧を下げていないに過ぎない。水蒸気分解は触媒なしの熱分解反応であり、大きな吸熱反応である。炭化水素の炭素鎖の切断、異性化、環化、脱水素が起こっている。滞留時間を長くすれば、炭化水素の熱分解がさらに進み、究極的には炭素と水素にまで分解してしまう。これを避けるために滞留時間を短くするが、それでも運転中に炭化水素の熱分解で副生する炭素がパイプ内に析出してくる。水蒸気分解装置は、数炉～十数炉で構成されているので、パイプに炭素が蓄積した炉は原料の供給を止めて切り離し、空気を送って炭素を燃焼除去する。このデコーキング操作を行った後に、炉を再稼働する。

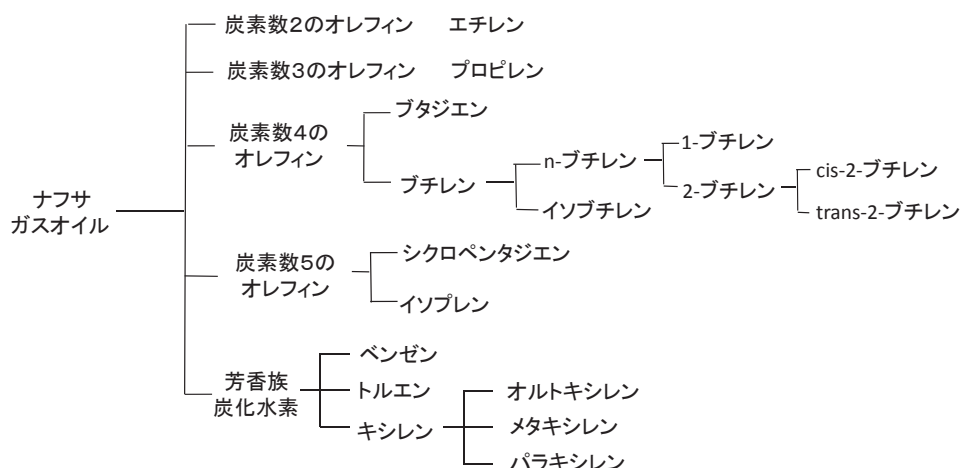


図3.2 ナフサやガスオイルの水蒸気分解から得られる主要な石油化学基礎製品

分解温度が高いほど、滞留時間が短いほど、また炭化水素の分圧が低い（水蒸気を多く混合）ほど、オレフィンの生成が多い。日本でも現在では、石油化学基礎製品のうち、芳香族炭化水素の供給の主力が石油精製業（接触改質油）に移ってきたので、ナフサの水蒸気分解装置は、オレフィンを多く得る運転を行うことが多い。

水蒸気分解によって生成する石油化学基礎製品の収率は、原料、分解条件によって大きく異なる。前項のエタン原料の場合、エチレンが約 80%、水素、メタンが約 14% である。同じく前項のブタン原料の場合、エチレンが約 38%、プロピレンが約 15%、ブチレン・ブタジエンが約 10%、水素、メタンが約 25% である。これに対して、ナフサ原料の場合は、エチレンが約 30~35%、プロピレンが約 15~17%、ブチレン・ブタジエンが約 9~12%。炭素数 5 以上の石油化学基礎製品（芳香族炭化水素を含む）が約 25%、水素、メタンが約 14%~16% である。

(2) オレフィン、芳香族炭化水素の分離精製

ナフサやガスオイルの水蒸気分解では、多種類のオレフィン、芳香族炭化水素が併産されるので、これを分離精製する技術が発展した。分離精製技術は、どの順番に製品を取り出していくかによって、いくつかのプロセスが開発されている。個々のプロセスを詳細に述べることは省略し、一例を示すことによって、連産品の分離精製技術を紹介する。

まず、水急冷塔で常温にした分解生成物は、水とガス成分と常温で液状の成分（分解ガソリン）の 3 つに分ける。

ガス成分は水酸化ナトリウム水溶液で洗浄され、炭酸ガスや微量の硫黄分が除去される。ガスを乾燥後、圧縮冷却する。脱メタン塔、脱エタン塔、脱プロパン塔、脱ブタン塔などの蒸留塔を順次通ることによって、水素と炭素数 1 の留分、炭素数 2、3、4 の留分が逐次分離される。さらに炭素数 2 の留分はエチレン塔によってエチレンとエタンに分離され、エチレンが得

られる。エタンは、分解炉に原料として再投入される。炭素数 3 の成分はプロピレン塔によってプロパンとプロピレンに分離され、プロピレンが得られる。プロパンとプロピレンの蒸留分離は特に困難であり、段数の多い蒸留塔が必要になる。有機工業薬品の合成では、プロピレン純度 94% 程度のケミカルグレードにまで精製して使うことが多い。PP の生産にはさらに精製して純度 99.5% 以上のポリマーグレードのプロピレンが必要である。

炭素数 4 の留分の分離は、含まれる成分が多いので手間がかかる。図 3.3 に示すように、まずブタジエンが極性溶剤を利用した抽出蒸留により分離される。ブタジエンを除いたラフィネート I には、3 種類の n-ブチレン（脚注 6）とイソブチレンが含まれているので、反応性が最も高いイソブチレンを、固体酸触媒を使った水と反応によって tert-ブチルアルコールにして分離する。tert-ブチルアルコールは、脱水反応によってイソブチレンに戻される。残ったラフィネート II から 1-ブチレンを分離したい時は、抽出蒸留や多孔性固体吸着剤を使って分離する。1-ブチレンを除去したラフィネート III は、シス（cis）体とトランス（trans）体の 2-ブチレン混合物である。これ以上は分離せずにアルキレートガソリン製造用に使うか、sec-ブチルアルコールの合成に利用することが多い。

一方、本項の最初に述べた水急冷塔でガス成分及び水と分離された分解ガソリンは、まず、炭素数 5 の留分が分離される。炭素数 5 の留分には、様々な炭化水素が含まれている。このすべてを分離することは難しく、特に大きな用途があるイソブレンとシクロペンタジエンだけが分離される。炭素数 5 の留分を加圧下で 150℃ に加熱すれば、シクロペンタジエンが二量化して炭素数 10 のジシクロペンタジエン DCPD になるので、蒸留で分離できる。二量体は、分離後、350℃ に

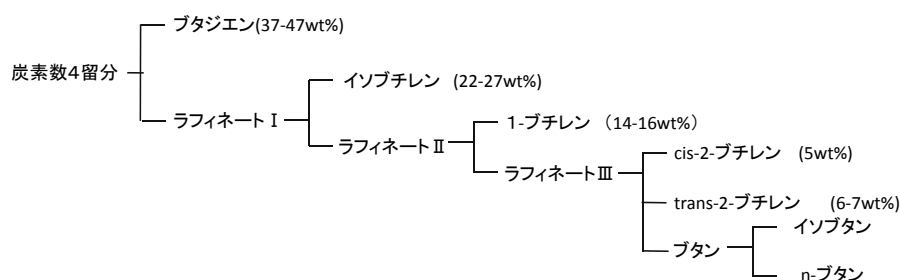


図 3.3 炭素数 4 の留分の分離

（脚注 6）炭素鎖の連なりが、分岐していない分子を直鎖（ノルマル）の分子と言い、略称として n を付ける。ブチレンでは、図 2.2 に示す 1-ブチレン、cis-2-ブチレン、trans-2-ブチレンが該当する。

加熱すれば、シクロペンタジエンが再生する。シクロペンタジエンを除去した炭素数5の留分を、アセトニトリルやN-メチルピロリドンを使って抽出蒸留してイソプレンを分離する。残りの炭素数5の留分は、これ以上は分離しないで重合させて石油樹脂として利用する。

次に炭素数6以上の留分から、まず芳香族炭化水素と非芳香族炭化水素を分離する。N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、DMFなどの溶剤を利用する溶剤抽出法がよく使われる。

芳香族炭化水素は、さらに蒸留によって、ベンゼン、トルエン、混合キシレンに分離される。混合キシレン(炭素数8の芳香族炭化水素留分)は、エチルベンゼン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレンの混合物である。これらは沸点が近く、蒸留では分離できないので様々な分離法が開発された。需要はパラキシレンが圧倒的に大きいので、パラキシレンの分離が最大の目標である。現在では、1971年にUOP社が開発したパレックス(Parex)法がよく使われている(6.1.1 (6) 参照)。

3.3.4 接触分解、接触改質からの石油化学基礎製品

石油精製業では、原油に含まれているガソリン留分だけでなく、さらに多くのガソリン留分を得るために、重質油留分の接触分解が行われる。その際に、多量の廃ガスが得られる。この廃ガスには、プロピレン、ブチレンなどのオレフィンが含まれているので、必要に応じて、オレフィンを精製分離して利用することが可能である。ただし、ナフサの水蒸気分解による生成ガスに比べて、接触分解の廃ガスに含まれるプロピレン、ブチレンの濃度は低いので効率が悪い。ナフサの水蒸気分解が盛んな国では、エチレン生産量に対して、その半分の量程度のプロピレンや約3分の1程度の量のブチレンが得られるので、接触分解の廃ガスから、プロピレンやブチレンを得る依存度は低い。一方、米国では、プロピレン、ブチレンの供給を、接触分解からの廃ガスに大きく依存している(3.1 参照)。石油精製業で接触分解ガスから得た炭素数3の留分をアルキレートガソリンの合成などに利用する場合には、精密な蒸留を行わず、プロピレン純度70%程度(主要な不純物は反応性の低いプロパン)のリファイナリーグレードで利用する。有機工業薬品や高分子の生産に利用する場合には、前項で述べたケミカルグレードやポリマーグレードにまで精製する必要がある。

石油精製業では、ガソリンのオクタン価を向上させ

るために、ナフサ・ガソリン留分の接触改質が行われる。接触改質によって、炭化水素分子が分岐、環化、芳香族化するため、オクタン価が向上する。このため、接触改質油には芳香族炭化水素が含まれる。しかし、接触改質油は、分解ガソリンに比べて芳香族炭化水素濃度が低いために、様々な溶媒抽出法が開発されてきた。古くは1952年に開発されたUOP社－ダウ・ケミカル社のユーデックス(Udex)法(抽出溶媒：エチレングリコール類／水)、1959年に開発されたシェル社－UOP社のスルホラン法などが有名であるが、その後も新しい溶媒を使った新プロセスが続々と開発されている。米国では接触改質油が芳香族炭化水素の主要な供給源となっている。欧州や日本のようなナフサの水蒸気分解が盛んな国では、分解ガソリンから芳香族炭化水素を供給できる。しかし、芳香族炭化水素の需要が増大したため、日本でも芳香族炭化水素の供給源が、分解ガソリン主体から接触改質油主体に変わった。

3.3.5 芳香族炭化水素の不均化、異性化

トルエンの不均化によるベンゼンとキシレンの生産、またメタキシレンの異性化による混合キシレンの生産は、石油化学基礎製品の製造技術のひとつである(6.1.1 (6) 参照)。

3.4 有機工業薬品と高分子の製品体系

石油化学工業では、石油化学基礎製品の炭素数ごとに、有機工業薬品、高分子がつくられ、一つ一つの有機工業薬品からは、さらに別の有機工業薬品、高分子がつくられていく。したがって、この項では、石油化学基礎製品の炭素数別に有機工業薬品、高分子の製品体系を説明する。

なお、有機工業薬品の製造ルート、製造技術は、通常いくつもあって競合している。しかも歴史的に大きく変わったことも多い。ここでは、現代の石油化学の製品体系、製造技術をまず理解するために代表的なルートを述べる。競合ルートや歴史的な変遷については後の章で述べる。

石油化学工業で生産される有機工業薬品、高分子は、石油化学基礎製品と違って非常に多数あるので、そのすべてを語ることは不可能である。本稿は石油化学製造技術を大きく俯瞰し、その技術の系統化を考えることを目的としているので、世界または日本で生産量の多い代表的な製品に絞って述べることにする。

3.4.1 炭素数 1 から出発する製品体系

炭素数 1 の石油化学基礎製品としては、合成ガス、一酸化炭素、ホスゲン、シアン化水素、クロロメタン類がある。各々からつくられる主要な有機工業薬品、高分子の製品体系を図 3.4 に示す。

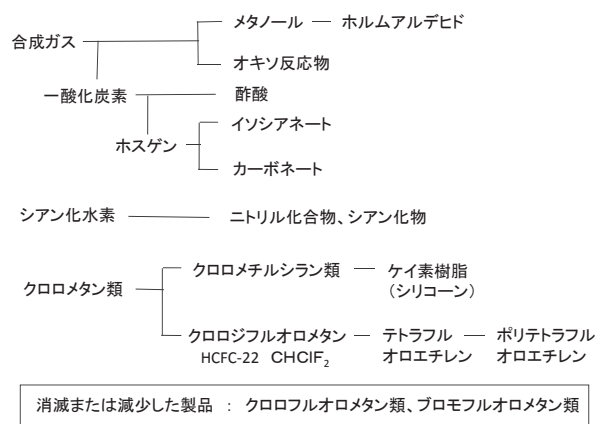


図 3.4 炭素数 1 の石油化学基礎製品からの主要な製品体系

(1) メタノール

合成ガスからつくられるメタノールは、炭素数 1 の石油化学製品では最大の生産量を持つ。メタノールは、ガス容量で一酸化炭素 1：水素 2 の混合比率の合成ガスを反応させてつくられる。メタノールは溶剤として使われるほか、有機工業薬品の合成にも大量に使われている。ホルムアルデヒド、酢酸のほか、各種のメチルエステルの製造に使われる。最近では油脂からのバイオディーゼル油（脚注 7）やジメチルエーテルのような燃料、燃料添加剤の合成にもメタノールは大量に使われている。

ホルムアルデヒドは、メタノールを脱水素または酸化脱水素してつくられる。多くのプロセスが工業化されている。ホルムアルデヒドは、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂の生産に使われる。また、エンジニアリングプラスチックのひとつであるポリアセタールの生産にも使われる。そのほかホルムアルデヒドには、様々な有機化合物をつくる有機中間体の用途がある。ホルムアルデヒドと各種アルデヒドのアルドール縮合、還元反応から、ペンタエリトリトール（4 価アルコール）、トリメチロールプロパン（3 価アル

コール）、ネオペンチルグリコール（2 価アルコール）がつくられる。これらのアルコールは、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂の原料となり、またポリウレタンに使われるポリエーテルポリオール原料となる。ホルムアルデヒドは、MDI の原料 4,4'-ジアミノジフェニルメタンの合成にも使われる。

酢酸は、現在ではメタノールと一酸化炭素からつくる製法が主流になった。これについては、本項（3）で述べる。

(2) オキシアルデヒド、オキシアルコール

オキシ反応（ヒドロホルミル化）は、オレフィンなどに一酸化炭素と水素を反応させて、アルデヒドを合成する反応である。オレフィンよりも、炭素数がひとつ多いアルデヒドができる。

プロピレンから n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドの合成はオキシ反応の最大の応用分野である。そのほかにも、エチレンからプロピオンアルデヒドの合成、エチレンオキシドからの β-ヒドロキシプロピオンアルデヒドの合成がある。プロピオンアルデヒド、β-ヒドロキシプロピオンアルデヒドは、水素還元して、それぞれ n-プロピルアルコール、1,3-プロパンジオールになる。また α-オレフィンのオキシ反応によって直鎖高級アルコールがつくられる。このように、オキシ反応でつくられる一連のアルデヒドをオキシアルデヒド、その還元で生成するアルコールをオキシアルコールと言う。

(3) 一酸化炭素から出発する有機工業薬品

一酸化炭素からつくられる最大の有機工業薬品は酢酸である。酢酸は、メタノールと一酸化炭素から生産される。酢酸の最大の用途は、酢酸ビニルである。また、テレフタル酸製造の反応溶剤としても使われる。そのほかの用途として、酢酸エステル、無水酢酸、クロル酢酸がある。

宇部興産は、一酸化炭素と亜硝酸メチルを、白金族触媒を使って反応させて、ジメチルカーボネートとシュウ酸ジメチルを併産する製法（ナイトライト技術）を工業化した。亜硝酸メチルは、一酸化窒素、メタノール、酸素から合成する。シュウ酸ジメチルからは、シュウ酸が得られる。またシュウ酸ジメチルを水素還元することによってエチレングリコール EG が得られる。したがって、ナイトライト技術によって、一酸化炭素、メタノールのような炭素数 1 の石油化学製品から炭素数 2 の有機工業薬品（シュウ酸、EG）ができることになる（6.2.3 参照）。

（脚注 7）バイオディーゼル油は高級脂肪酸メチルエステルである。油脂（高級脂肪酸のトリグリセリド）とメタノールのエステル交換反応により、高級脂肪酸メチルエステルとグリセリンが生産される。油脂としては、パーム油、ナタネ油、ヒマワリ油がよく使われる。使用済みの食料油からもつくることができるが、その生産量は微々たるものである。

(4) ホスゲンから出発する製品

ホスゲンは非常に反応性の高いガスであり、ポリウレタンの原料となるジイソシアネートとポリカーボネートの製造に大量に使われている。

イソシアネートは、アミンとホスゲンの反応によって合成される。生産規模が大きいジイソシアネートは、芳香族ジイソシアネート MDI と TDI である。生産規模はそれほど大きくないが、無黄変ポリウレタンをつくるのに不可欠な脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどがある。

ホスゲンはヒドロキシ基を持つ化合物と反応すると炭酸エステル（カーボネート）を生成する。そのうち、BPA とホスゲンとの反応で、エンジニアリングプラスチックのひとつであるポリカーボネートが大量に生産されている。

そのほか、ホスゲンはカルボン酸と反応して酸塩化物を生成する。モノイソシアネートや酸塩化物は、反応性の高い有機工業薬品なので、農薬、医薬品、界面活性剤のための有機中間体として使われる。

(5) シアン化水素から出発する有機工業薬品

シアン化水素（青酸）は、そのアルカリ塩（シアン化ナトリウム、シアン化カリウム）が金属精錬、メッキ工業、無機化学工業に使われる。有機合成反応でもシアノ基を導入するために使われ、染料、飼料添加物、医薬品、農薬などの有機中間体になる。

アクリロニトリル製造の際に大量のシアン化水素が副生した頃は、アセトンとの反応でメタクリル酸メチル、ブタジエンとの反応でアジポニトリルの生産にシアン化水素が使われた。しかし、最近は、安価な副生シアン化水素が減少したので、シアン化水素の大型の用途は減りつつある。

(6) クロロメタン類から出発する製品

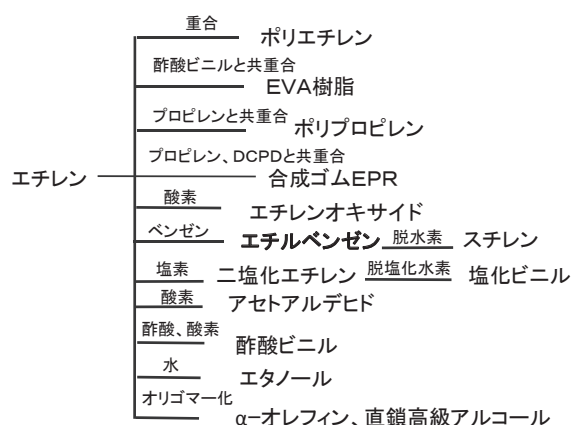
クロロメタン類からの有機工業薬品は、オゾン層破壊物質として、また温室効果ガスとして規制され、生産量は近年かなり減少した。しかし、今なおクロロメタン類からは、いくつかの重要な石油化学製品がつけられている。

ジクロロメタン（塩化メチレン）は、溶剤・洗浄剤として化学工業ばかりでなく、機械工業でも広く使われる。塩化メチルをケイ素と反応させるとクロロシラン類が生成する。クロロシラン類は、シリコンオイル、シリコンゴム、シリコンレジン（ケイ素樹脂）の重要な原料である。

クロロホルムを無水フッ酸と反応させてクロロジフルオロメタン（HCFC-22）をつくり、これを熱分解すると炭素数2のテトラフルオロエチレンができる。テトラフルオロエチレンを懸濁重合法でラジカル重合させるとポリテトラフルオロエチレンになる。ポリテトラフルオロエチレン PTFE は、代表的なフッ素樹脂テフロンである。

3.4.2 炭素数2から出発する製品（エチレン系製品）

炭素数2の石油化学基礎製品はエチレンである。エチレンから出発する主要な製品体系を図3.5に示す。高分子の中でも生産量がとびぬけて大きな四大汎用樹脂のうち、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルの3つがエチレンからの製品である。さらに残る1つPPについても、エチレンはプロピレンのコモノマー（脚注8）として使われることが多いので、エチレンから出発する製品は、石油化学工業の中核を成す。エチレンの反応は、おもに二重結合への付加反応である（6.1.2（1）参照）。



エチレンからのその他の製品：
エチレンワックス、トリエチルアルミニウム、
プロピオンアルデヒド、n-プロピルアルコール、プロピオン酸、
酢酸・酢酸エチル、塩化エチル
消滅した製品：
四エチル鉛、二臭化エチレン、1,1,1-トリクロロエタン

図3.5 エチレンからの主要な製品体系

(1) ポリエチレン

エチレンを重合するとポリエチレンになる。ポリエチレンはエチレンの最大の消費先であり、高分子の中でも最大の生産量を誇る代表的な石油化学製品である。

（脚注8）一種類の分子（モノマー）だけを重合させた高分子をホモポリマーと言う。異種類の分子を重合（共重合と言う）させた高分子をコポリマー（共重合体）と言う。共重合に関与する複数のモノマーのうち、主となるモノマー以外のモノマーをコモノマーと言う。

る。エチレンの分子構造が $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ なので、ポリエチレンの基本的な分子構造は、 $-(\text{CH}_2)-$ であり、これが数千から数十万個連なっている。この連なりは、ほぼ1次元のまっすぐの場合と途中で枝分れする場合がある。またエチレンだけでなく、少量のコモノマーを使って、分子鎖の構造を少し変化させて、性能を変えることもある。このようにしてポリエチレンには、図 3.6 に示すように大別して LDPE、EVA、HDPE、L-LDPE の 4 種類ある。

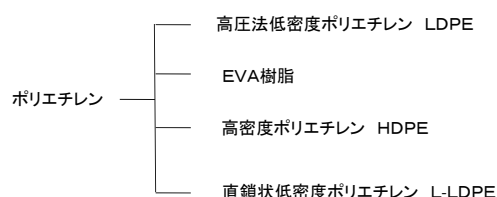


図 3.6 代表的なポリエチレンの種類

LDPE（高圧法低密度ポリエチレン）は、1933 年に最初に合成されたポリエチレンである。微量の酸素または過酸化物を重合開始剤（脚注 9）にして 2000 気圧、200℃でラジカル重合（脚注 10）によってつくられる。反応器の形式によって、オートクレープ法（ベッセル法）とチューブラー法があり、いずれも塊状重合法（脚注 11）である。分子鎖が大きく枝分かれしているために結晶化しにくく、ポリエチレンの中では密度が低い（0.915～0.925）。透明で軟らかいフィルムとして、包装袋、ゴミ袋、農業用マルチフィルムなどに大量に使われる。中空成形によるボトル、押出成形によるパイプなどフィルム以外の成形品としても使われる。架橋して高圧電線ケーブルの絶縁材料としても使われている。高圧法ポリエチレンは非常に高圧の設備のために設備費が高く、近年は後述する L-LDPE に代替されて、新規プラントの建設はほとんどなくなっている。

EVA 樹脂（エチレン酢酸ビニル樹脂）は、エチレンと酢酸ビニルを共重合させたコポリマーである。接

（脚注 9）加熱などによってラジカルを発生して、ラジカル重合を開始させる化学製品を重合開始剤と言う。触媒が高分子の分子鎖に残らないのに対して、重合開始剤の一部は分子鎖の一部になっている。

（脚注 10）ラジカル重合は、重合反応のひとつ。モノマーが反応して高分子鎖が成長していく際に成長していく分子鎖がラジカルである反応を言う。これに対して、成長していく分子鎖がイオンである反応をイオン重合と言う（6.1.3（1）の 2）、3）を参照）。

（脚注 11）これらの重合操作技術については 6.1.3（1）を参照のこと。

着性が良いので、他種類の高分子フィルムと EVA 樹脂フィルムをラミネート（貼り合せ）させて多層フィルムとして使われる。また紙袋などの接着剤（ホットメルト接着剤）に、また発泡製品として靴やサンダルに使われる。EVA 樹脂は、LDPE 設備で生産できる。

HDPE（高密度ポリエチレン）は、常圧から 150 気圧以下、温度も常温から 250℃以下でエチレンをイオン重合（脚注 10）させてつくられる。重合には触媒が必要である。触媒によってフィリップス（Phillips）法、スタンダードオイル・インディアナ（Standard Oil of Indiana）法があり、数十気圧から 150 気圧以下の中圧で反応させる。一方、チーグラ（Ziegler）触媒やメタロセン（metallocene）触媒を使うと常圧、90℃以下の温和な条件でエチレンを重合できる。中圧法でも、常圧法でも、分子鎖に枝分かれがない直鎖状ポリエチレンが得られる。このような分子鎖は折りたたまれて結晶をつくりやすいので、密度が少し高く（0.955～0.965）、半透明なポリエチレンになる。HDPE は、LDPE のような超高圧設備が不要であり、製造に要する消費エネルギーもはるかに少ない。HDPE は、溶液重合法（脚注 11）やスラリー重合法（脚注 11）で生産されてきた。しかし触媒の高活性化によって、1980 年代に流動床反応器を使った気相重合法（脚注 11）による生産も行われるようになり、普及している。

HDPE は、射出成形、中空成形によく使われ、日用雑貨、容器、自動車ガソリタンク、灯油缶、ボトルになる。分子量の高い HDPE は、押出成形により強度が高い極薄フィルムとして、スーパーのレジ袋、包装袋に使われる。また合成繊維として漁網、ロープ、汙布、防虫網に使われる。さらにフィルムを裂いて延伸すると、フラットヤーン、スプリットヤーンとなり、ブルーシート、フレキシブルコンテナ、荷造りひもなどに使われる。

HDPE の設備費と運転エネルギーの小ささの長所を生かしながら、低密度を実現した製品が、L-LDPE（直鎖状低密度ポリエチレン）である。エチレンに数%の 1-ブチレン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの低級 α -オレフィン（脚注 12）を共重合させると、分子鎖に炭素数 2～6 のアルキル基の側鎖がランダムに生じる。この側鎖のために、直鎖状の主鎖は、HDPE のように結晶になることができず、LDPE に似た特性

（脚注 12）二重結合が炭素-炭素の結合の一端にあるオレフィンを α -オレフィンと言う。炭素数が小さな低級 α -オレフィンと炭素数が大きい高級 α -オレフィンの両方の製品がある。

(低密度、透明性、軟らかさなど)を示す。しかも、HDPEと同様に高活性な触媒を使えるので、生産性の高い気相重合法で生産できる。スラリー重合法も行われる。

上記4種類のポリエチレンのほかにも、特殊なポリエチレン、改質したポリエチレンが、数多くつくられている。上に述べた代表的なポリエチレンの分子量は2万~25万程度である。分子量100万以上のポリエチレンは、超高分子量ポリエチレンと呼ばれる。成形加工が難しいが、耐摩耗性、耐衝撃性に優れるのでエンジニアリングプラスチックとして利用されている。ポリエチレンは放射線や有機過酸化物の配合によって成形時や成形後に架橋できる。架橋ポリエチレンは、耐熱性、強度、耐候性が大きく向上する。またエチレンとビニル化合物を共重合させた様々なポリエチレンコポリマーがある。クラレのエバールTMはエチレンとビニルアルコールの共重合体である。ガスバリア性(脚注13)が高いので、包装容器、自動車のガソリントankのラミネートに使われている。ポリエチレンに塩素ガスを反応させると塩素化ポリエチレンが生成する。塩素化ポリエチレンは、プラスチックとゴムの両方の特性を持つので、塩化ビニル樹脂の耐衝撃性改良材として使われる。また、塩素基によって燃えにくいので、ポリエチレン、PPなどの難燃化材としても使われる。

(脚注13) 気体の通過しにくさのこと。ゴム風船が翌日にははむように、多くの高分子はある程度の圧力がかかると気体を通しやすい。食品包装においては、水蒸気や酸素の通過しにくさが必要となることが多いので、ガスバリア性は、重要な性能である。

エチレンは、プロピレンとの共重合に、さらにプロピレン、ジシクロペンタジエンDCPDとの共重合にも使われるが、これについてはあとで述べる。

(2) エチレンオキシド

ポリエチレンに次ぐエチレンの大きな用途は、国によって異なり、エチレンオキシド、エチルベンゼン・スチレン、二塩化エチレン・塩化ビニルがほぼ拮抗している。

エチレンオキシドは、銀触媒によってエチレンに酸素を直接付加させて生産される。酸化が行き過ぎれば二酸化炭素になるので、選択率(脚注14)が重要である。銀触媒に少量のアルカリ金属塩などの助触媒を加えるなどによって、絶え間なく選択率の向上を図ってきた長い歴史がある。選択率は1930年代の60%台から現在では90%を超えるレベルにまで到達している。

エチレンオキシドは、非常に反応性の高いガスである。それ自体で医療器具の消毒に使われることもあるが、大部分は図3.7に示すように様々な有機工業薬品、高分子の合成に使われる。

最大の用途は、水との反応によって生成するエチレングリコールEGである。EGは、自動車エンジンの不凍液に使われるほか、ポリエステル(PET樹脂、ポリエステル繊維、不飽和ポリエステル樹脂など)の

(脚注14) 化学反応では、しばしば目的とする生成物以外に、副反応によって目的外の生成物ができることが多い。目的とする生成物ができる反応の割合を選択率と言う。

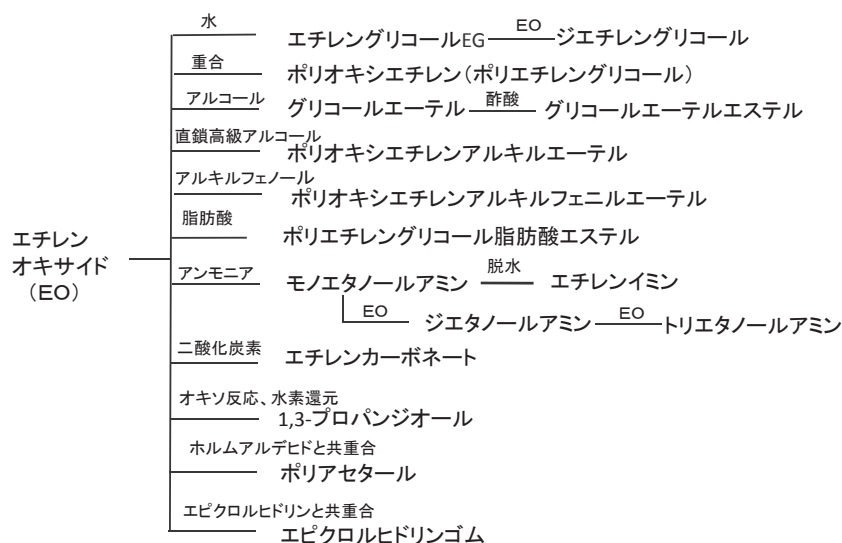


図 3.7 エチレンオキシドからの主要な製品体系

合成に大量に使われている。EGを生産する際に、生成したEGにエチレンオキシドが反応してジエチレングリコールが、さらにこれにエチレンオキシドが反応してトリエチレングリコールが副生する。これらは溶剤や抽出蒸留などに使われる。さらに多数のエチレンオキシドを重合させるとポリオキシエチレンになる。ポリオキシエチレンは、EGが重合した構造を持ち、ポリエチレングリコールとも呼ばれる。ポリオキシエチレンは、ポリウレタンの原料などに使われるほか、無毒なのでドラッグデリバリーシステムなど、医療用途への応用が期待されている。

エチレンオキシドを各種の低級アルコールと反応させると、グリコールエーテル類が生成する。グリコールエーテルのヒドロキシ基を使って酢酸とのエステルもつくられる。グリコールエーテル、グリコールエーテルエステルは、溶剤として塗料、クリーナーに使われる。

エチレンオキシドがヒドロキシ基やカルボキシ基と反応することから、直鎖高級アルコール（脚注15）、高級脂肪酸、アルキルフェノールと反応させて、ポリオキシエチレン基- $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ -を加えた一連の化合物（エトキシレートと呼ばれる製品）ができる。エトキシレートは、非イオン界面活性剤に使われる。イオンに解離しないものの、ポリオキシエチレン基は親水性を示す。一方、高級アルキル基は親油性なので、エトキシレートは非イオン界面活性剤になる。

エチレンオキシドは、アンモニアの水素とも次々に反応して、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンを生成する。エタノールアミン類は、有機中間体として農薬、医薬品などの原料になるほか、溶剤、PH調整剤として合成洗剤や化粧品に、また炭酸ガスの吸収剤として使われる。

二酸化炭素は反応性の低いガスであるが、エチレンオキシドは二酸化炭素とも反応してエチレンカーボネートを生成する。エチレンカーボネートは極性溶剤として使われ、近年はリチウムイオン2次電池の電解液として注目されている。さらにホスゲンを使わないポリカーボネートの製造にも使われる。

一酸化炭素、水素を使ってエチレンオキシドにオキソ反応させると、 β -ヒドロキシプロピオンアルデヒドを経由して、一段で1,3-プロパンジオールをつくることできる（3.4.1（2）参照）。シェル社が1999年に工業化した。従来のアクロレインからの製

法に対する新製法（3.4.3（8）参照）である。

このほか、エチレンオキシドは、ホルムアルデヒドとの共重合によってポリアセタールになり、また、エピクロルヒドリンとの共重合によってエピクロルヒドリンゴムを生成する。しかし、これらの高分子は、エチレンオキシドが主たるモノマーではないので、エチレンオキシドの用途としては小さい。

（3）エチルベンゼン・スチレン

エチレンとベンゼンを反応させてエチルベンゼンは生産される。この反応には、様々な酸触媒及び液相法・気相法の製造プロセスが開発されてきたが、設備の腐食性、廃触媒処理、熱回収などの課題から、現在ではゼオライト触媒を使った気相法がよく使われている（6.1.2（1）4）参照）。エチルベンゼンは、ナフサの水蒸気分解からの分解ガソリンや石油の接触改質油から、炭素数8留分のひとつとしても得られるが、キシレンとの分離精製が困難なので、エチレンとベンゼンからの合成法が主流である。

エチルベンゼンは、ほとんどがスチレンの生産に使われる。典型的な有機中間体である。スチレンの生産はエチルベンゼンの脱水素法が主流である。この反応は吸熱反応であり、ナフサやエタンの水蒸気分解と同様に炭化を防ぐために高温の水蒸気を加えて分圧を下げ、500～600℃で行われる。ただし、ナフサ、エタンの水蒸気分解が無触媒の熱分解であるのに対して、エチルベンゼンの脱水素には触媒が使われる。また、プロピレンオキシドとスチレンの併産法もスチレンの重要な供給ルートになっている（3.4.3（4）参照）

スチレンは、図3.8に示すようにもっぱら高分子の原料として使われる。

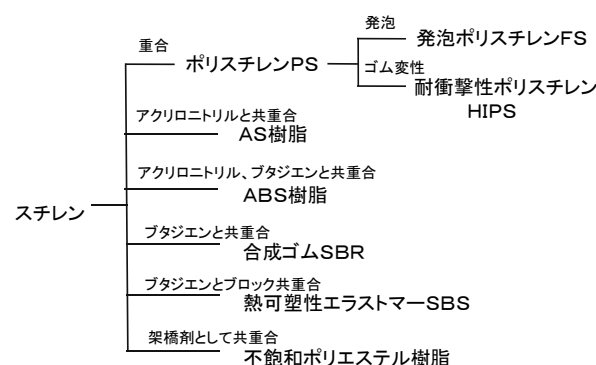


図3.8 スチレンからの主要な製品体系

ホモポリマーのポリスチレンは、硬い透明な高分子であり、成形品、シート、発泡品として、日用品、電気器具、容器、食品トレイ、緩衝材、断熱材に使われ

（脚注15）有機化学において炭素数が十数個と多いことを高級と言う。逆に炭素数が1～数個の場合、低級と言う。

る。ポリスチレンの衝撃弱さを修正するために、ゴム変性した耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリルを共重合させたアクリロニトリルスチレン樹脂（AS樹脂またはSAN）、アクリロニトリル、ブタジエンを共重合したABS樹脂がある。ABS樹脂は、不透明であるが、着色してテレビ、パソコンなど電気製品のケーシング（筐体）によく使われる。ポリスチレン、HIPS、AS樹脂、ABS樹脂などを総称してスチレン系樹脂と言う。

スチレンのもうひとつの大きな用途が、ブタジエンとの共重合による合成ゴムである。スチレンブタジエンゴム SBR は、代表的な合成ゴムであり、タイヤに大量に使われている。スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体 SBS は代表的な熱可塑性エラストマーである。

このようにスチレン系ポリマーには様々なものがあるので、重合法も塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法が使い分けられている。そのほか、不飽和ポリエステル成形加工においてスチレンは架橋剤として使われる。

(4) 二塩化エチレン、塩化ビニル

二塩化エチレン EDC はエチレンに塩素を付加させてつくられる。次に無触媒熱分解反応によって、EDC は塩化ビニルと塩化水素に分解される。冷たい EDC を噴霧して反応物を急冷する。塩化水素ガスを除去し、塩化ビニルを蒸留で分離する。この操作は、ナフサの水蒸気分解後の反応物の急冷とよく似ている。塩化水素ガスは回収し、エチレンのオキシ塩素化反応に使う。オキシ塩素化反応は、エチレン、塩化水素、酸素または空気を、塩化銅触媒によって EDC と水にする。

塩化ビニルの多くは、重合してポリ塩化ビニル（塩化ビニル樹脂）の生産に使われる。ラジカル重合によるポリ塩化ビニルの生産は、当初は水を使った乳化重合法であったが、その後、製品品質の良い懸濁重合法に切り替わった。

EDC または塩化ビニルからは、塩化ビニル樹脂以外に、図 3.9 に示すように多くの有機工業薬品が得られる。塩化ビニルをさらに塩素化して得られる 1,1,2-トリクロロエタンを、アルカリを使って脱塩化水素すると塩化ビニリデンが得られる。塩化ビニリデンをラジカル重合するとポリ塩化ビニリデンとなる。ポリ塩化ビニリデンは、ガスバリア性が高く、しかも密着性が良いために、家庭用食品ラップフィルムとして身近に使われている。

EDC と塩素からトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの混合物が得られる。テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンの生成比率は、EDC と塩素の投入比率によって調整できる。

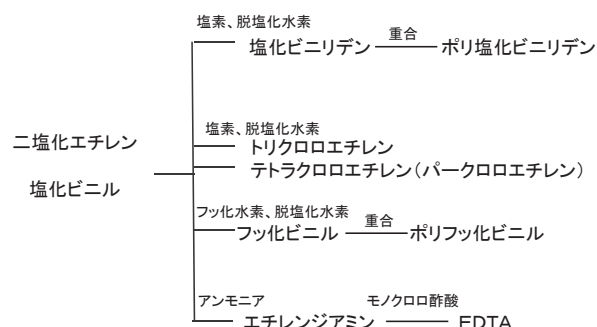


図 3.9 二塩化エチレン、塩化ビニルからの主要な製品体系

トリクロロエチレンは溶剤や抽出溶剤に使われる。またテトラクロロエチレンは、パークロロエチレンとも呼ばれ、ドライクリーニング溶剤に、また金属加工における脱脂洗浄剤として使われる。これら塩素系溶剤は、燃えにくい長所を持つ。半面、健康や環境への影響が懸念されている。塩化ビニルから製造された 1,1,1-トリクロロエタンは、1990 年代前半までは、テトラクロロエチレンと同様に塩素系溶剤として大量に使われた。しかし、オゾン層破壊物質としてモントリオール議定書で規制されたために 1990 年代半ばに生産が中止された。

フッ化ビニルは、塩化ビニルの塩素をフッ素で置換した製品である。塩化ビニルにフッ化水素を無触媒、加圧下で付加して 1-クロロ-1-フロロエタンを得た後に 500℃ 程度で脱塩化水素して得られる。フッ化ビニルは、もっぱらポリフッ化ビニルになり、コーティング材料に使われる。炭素数 1 からつくられるテトラフルオロエチレンと似た有機工業薬品であるが、原料、製造法とも対照的に異なる。

EDC に加圧下でアンモニア水を反応させてつくられるエチレンジアミンは、有機中間体として医薬品、ゴム薬品の製造に使われるほか、モノクロロ酢酸と反応させてエチレンジアミン四酢酸（EDTA、エデト酸）となり、錯体形成剤として使われる。

(5) アセトアルデヒド、酢酸ビニル

ポリエチレン、エチレンオキサイド、エチルベンゼン、EDC に比べると、図 3.5 に示すその他のエチレンから出発する製品の生産規模ははるかに小さくなる。しかし多数の製品がある。

アセトアルデヒドは、塩化ビニルとともにアセチレ

ンを原料とする化学工業の中核となった有機工業薬品であった。1950年代後半にヘキスト-ワッカー法(6.1.2 (2) 1) 参照)の工業化によってアセトアルデヒドは石油化学工業の製品になった。同様の触媒によって、エチレン、酢酸、酸素の反応で酢酸ビニルも生産される。

アセトアルデヒドの主要用途は酢酸とブタノール(ブチルアルコール)、オクチルアルコールの合成であった。ところが、1970年代に新しい酢酸製造法として、すでに述べたメタノールのカルボニル化法が工業化され、世界に普及した。また、ブタノール、オクチルアルコールもプロピレンを出発原料にしたオキシ反応法(ヒドロホルミル化)が普及した。このためにアセトアルデヒドは主要な用途を失い、1980年代以後、生産量が世界的に急速に減少した。現在ではペンタエリトリールなどの小型製品の生産に使われる程度である。

昭和電工はアセトアルデヒドを経由せずに、エチレンの直接酸化による酢酸製造法を開発し、1990年代後半に工業化した。しかし、メタノールのカルボニル化法を覆すほど世界には普及していない。

酢酸ビニルは、重合してポリ酢酸ビニル(接着剤、塗料、繊維加工剤)、さらにこれをケン化してポリビニルアルコール(糊剤、コーティング剤、ポリビニルブチラール原料)に使われる。また酢酸ビニルは、エチレンや塩化ビニルのコモノマーとしても使われる。

(6) エタノール

エタノール(エチルアルコールとも呼ばれる)は、気相法で酸触媒(リン酸/シリカ担体など)を使ってエチレンに水を付加させてつくられる。エタノールは、溶剤として広く使われるほか、酢酸エチルなどのエチルエステルの原料となる。エタノールは、石油化学工業発足前に存在した発酵法によって開拓された市場をそのまま引き継いだ。このため、石油化学工業が本格化した1950年代には、エチレンの主要製品であった。エタノールを酸化してアセトアルデヒドが生産できるためであった。しかし、ヘキスト-ワッカー法によって、エタノールを経由せずにアセトアルデヒドを生産できるようになり、エタノールは衰退した。

(7) α -オレフィン、直鎖高級アルコール

末端(α 位)に二重結合を持つ炭素数4から20程度の炭化水素を総称して α -オレフィンと呼ぶ。特に炭素数10から14の直鎖の α -オレフィンが界面活性剤や潤滑油原料として重要であり、工業生産されてい

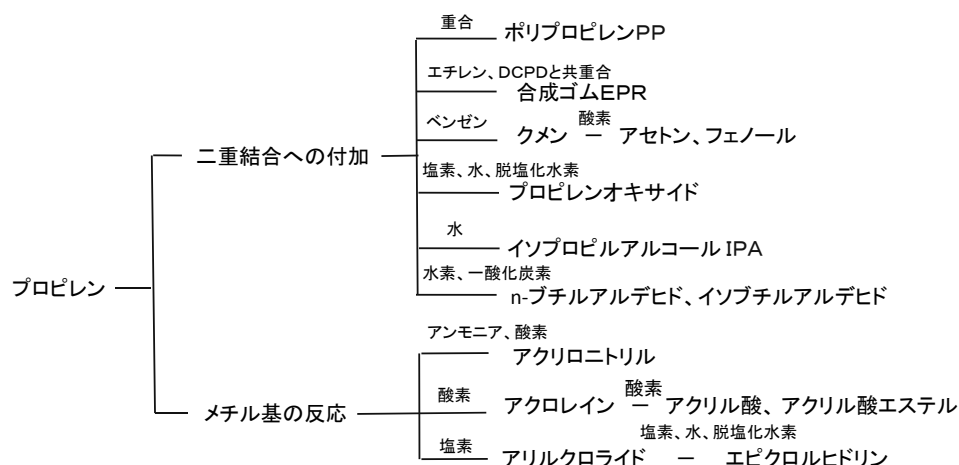
る。一方、最近は様々なL-LDPEをつくるために、炭素数4~8の低級 α -オレフィンの需要も高まっている。

エチレンのオリゴマー化による α -オレフィンの製造法として、トリアルキルアルミニウムとエチレンを反応させる方法(チーグラ法)がある。現在も改良されて使われている。この製法は、生成する α -オレフィンの炭素数が4から24と幅広い欠点がある。直鎖トリアルキルアルミニウムをいったんつくり、これを酸素と反応させた後に加水分解すると高級アルコールが得られる。また、 α -オレフィンに合成ガスでオキシ反応をさせた後に水素還元すると、炭素数が1つ多い奇数の高級アルコールが得られる。

トリアルキルアルミニウムによるエチレンのオリゴマー化法の欠点を改良し、需要の多い炭素数6から14を多く得る改良法もある。半面、分岐鎖や内部オレフィンが増えてしまう。シェル社が開発し、2003年に工業化されたSHOP法は、炭素数10から14の α -オレフィン、炭素数11から15の末端ヒドロキシ基の高級アルコールを得る製法である。他の長さの α -オレフィンは、反応中に再利用される。

3.4.3 炭素数3から出発する製品(プロピレン系製品)

炭素数3の石油化学基礎製品はプロピレンである。プロピレンから出発する主要な製品体系を図3.10に示す。1950年代に石油化学工業が本格化してからしばらくの間、石油化学基礎製品の需要は、エチレン、ブタジエン、ベンゼンが中心で、プロピレンは生産量が大きな割に消費先が少なかった。炭素数3の有機工業薬品(アクリロニトリル、アクリル酸、グリセリンなど)は、石炭化学、油脂化学で石油化学誕生以前からつくられていた製品であったが、プロピレンからの合成法がなかなか開発できなかったためである。しかし、その後、プロピレンからの有機工業薬品の生産体系がつくれ、さらにPPが開発されて目覚ましく伸び、プロピレン需要も大きくなった。プロピレンの反応には、エチレンと同様な二重結合への付加反応(6.1.2 (1) 参照)に加えて、二重結合を残しながらメチル基が反応する形(6.1.2 (2) 参照)がある。後者の反応によるものは、アクリロニトリル、アクロレイン、アリルクロライドである。



生産量が大幅に減少したプロピレンからの製品 ; プロピレンオリゴマー(ドデセンなど)、グリセリン

図 3.10 プロピレンからの主要な製品体系

(1) ポリプロピレン

エチレンと違って、プロピレンを重合させて工業材料とすることは、ラジカル重合でも、イオン重合でもなかなかできなかった。1957年にチーグラ・ナッタ触媒が開発されたことにより、初めてポリプロピレンPPをつくることができた。PPは、ポリエチレンと違って高分子の主鎖に側鎖のメチル基が付くが、側鎖の方向が規則的に並ぶように重合させないと、工業材料としての良い物性の高分子が得られない。このように側鎖の方向まで制御する重合を立体特異性重合と呼び、生成したポリマーを立体規則性ポリマーと言う。すべての側鎖が一定方向に並ぶ場合をアイソタクチック、側鎖が交互に方向を変えて整列する場合をシンジオタクチックと言う。規則的でない場合をアタクチックと言う。

チーグラ・ナッタ触媒は微結晶であり、最初はヘキサンのような溶剤に触媒を分散させ、そこにプロピレンを通す溶液重合で生産された。触媒活性が低く、しかも生成ポリマーの立体規則性も低かったので、反応後メタノールにより触媒を除去する脱灰工程や結晶性が低いポリマー、分子量の低いポリマーを溶剤により洗浄除去する工程が必要であった。その後、触媒改良とともに、スラリー重合、塊状重合（液化プロピレン中で重合、バルク重合とも言う。）が開発され、洗浄工程、脱灰工程が不要となった。これによって設備費、エネルギー費が大幅に改善された。触媒改良を飛躍的に進めた技術は、三井石油化学工業（現在の三井化学）が開発した世界に誇る日本発の高分子技術である（5.6.3 (1)、6.1.3 (1) 4 参照）。

一方、ポリエチレンの画期的触媒として1980年代に発見されたメタロセン触媒のプロピレン重合への適

用も行われている。チーグラ・ナッタ触媒で生産されてきた立体規則性PPは、アイソタクチックPPのみであった。メタロセン触媒を使うと、シンジオタクチックPPの生産も可能であり、2011年に三井化学が工業化した。

PPには、図3.11に示すように、プロピレンだけが重合したホモポリマー、エチレンと共重合したコポリマーがある。

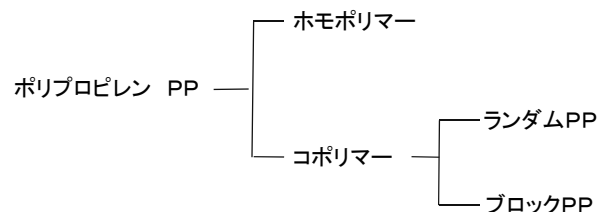


図 3.11 代表的なポリプロピレンの種類

コポリマーには、少量（5%以下）のエチレンを加えてプロピレン配列に不規則にエチレンを共重合させたランダムコポリマーと、プロピレンホモポリマー部分に、エチレンとプロピレンのランダムコポリマー部分をつなぎ、さらにプロピレンホモポリマー部分をつないだ形のブロックコポリマー（インパクトコポリマーとも呼ばれる）がある。ホモポリマーは結晶性が高く、硬く、強い。ポリエチレンやPPランダムコポリマーに比べて耐熱温度が高い。フィルム、シート、射出成形品、繊維、不織布、バンド（包装結束用）に使われる。ランダムコポリマーは、結晶性が低下するので耐熱性は低下する（それでもポリエチレンより高い）。透明になり、ヒートシール性も良好なのでフィルム・シート用途に適する。フィルムにも、無延伸のCPPフィルム、二軸延伸のOPPフィルムがある。そ

のほか、透明衣装ケース、透明食品容器のような射出成形品、シャンプーボトルのような中空成形品にもランダムコポリマーは使われる。ブロックコポリマーは、ホモポリマーの硬さ、強さと、ランダムコポリマーの柔らかさの両方を備えた耐衝撃性に優れた材料である。自動車バンパーなど自動車や大型家電製品に使われ、1980年代以後のPP需要拡大の主役となった。

(2) 合成ゴム EPR

EPRは、エチレン、プロピレンに第3成分として、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンのような非共役ジエン（脚注16）をチーグラマー・ナツタ触媒によって共重合させた高分子である。エチレン、プロピレン、ジエンモノマーから成るという意味でEPDMとも呼ばれる。硫黄加硫ができ、合成ゴムとして使われる。多くの共役ジエン系合成ゴムは高分子主鎖に二重結合を持ち、その一部が加硫反応に関与した後も、主鎖に不飽和結合が残る（3.4.4（1）参照）。これが酸素・オゾンや光によるゴムの劣化の主要な要因になる。これに対してEPRの主鎖は、すべて飽和結合であり、不飽和結合がすべて側鎖にあるという特徴を持っている。EPRは、耐候性、耐熱性、耐薬品性に優れるので自動車部品、タイヤやチューブに広く使われている。

(3) クメン、アセトン、フェノール

エチルベンゼン生成反応と同様に、プロピレンとベンゼンの反応によってクメンがつくられる。エチルベンゼンを脱水素してスチレンを生産するように、クメ

ンを脱水素して α -メチルスチレンをつくることは可能である。 α -メチルスチレンは、ABS樹脂の耐熱性向上用コモノマーとして少量使われる小規模の有機工業薬品である。実際には、次に述べるクメンからフェノール、アセトンを併産する際の副生物として得られるので、それが主要な供給源になっている。

クメンの主要な用途は、フェノールとアセトンの併産である。クメンを空気酸化すると、過酸化物であるクメンハイドロパーオキサイドが生成する。これを硫酸で処理すると過酸化物が開裂してフェノールとアセトンが得られる。1モルのクメンから1モルのアセトンと1モルのフェノールが併産されるので、アセトンとフェノールの需要バランスが重要となる。かつては、アセトン需要が強く、フェノールが余剰傾向にあった。その場合には、後に述べるイソプロピルアルコールの脱水素または酸化脱水素によってアセトンを供給することができた。最近では、逆にフェノール需要が強く、アセトンが余剰傾向になってきた。アセトンを水素還元してイソプロピルアルコールにし、さらに脱水してプロピレンをつくり、クメン原料に戻す製法が工業化されている。しかし、水素の供給が必要になり、アセトン不足の場合に比べて費用が高い。

ベンゼン由来のフェノールについてはベンゼンの項（3.4.5参照）で述べ、プロピレン由来のアセトンについてのみ、ここで述べる。アセトンは重要な溶剤であるとともに、図3.12に示すように有機中間体としても重要である。

現在のアセトンの最大の合成用途は、フェノールとの反応で生成するビスフェノールA（BPA）である。これについてもベンゼンの項で述べる。次に重要な用途は、シアン化水素との反応を経由して合成されるメタクリル酸メチル（MMA）である。この反応は、長らくMMAの主要な製造法であったが、近年急速に廃れつつある。ひとつの理由は、アクリロニトリル生

（脚注16）二重結合を2つ持つオレフィンをジエンと言う。二重結合／一重結合／二重結合と並ぶ場合を共役ジエン、2つ以上の一重結合をはさむ場合を非共役ジエンと言う。非共役ジエンの2つの二重結合は、お互いに関係なく反応する。

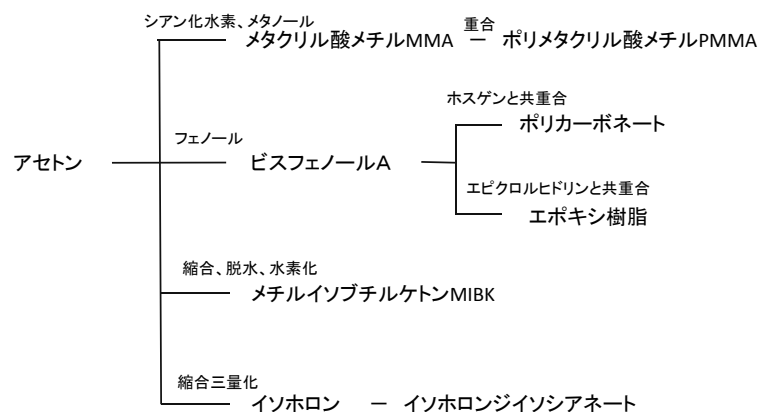


図 3.12 アセトンからの主要な製品体系

産時の安価な副生シアン化水素の供給が著しく減ったためである。もうひとつは、炭素数4のイソブチレンやtert-ブチルアルコールを出発原料とするMMAの製造法が開発され、普及してきたためである。

アセトンのケトン基を使って2分子のアセトンをアルドール縮合し、さらに数段の反応を経ると炭素数6のメチルイソブチルケトンが得られる。これは溶剤として使われる。また、アセトン3分子をアルドール縮合させると、イソホロンが得られる。イソホロンは高沸点溶剤であるとともに、有機中間体としても使われる。イソホロンから誘導される重要な有機工業薬品にイソホロンジイソシアネートがある。脂肪族ジイソシアネートとしてポリウレタンの生産に使われる。

(4) プロピレンオキシド

プロピレンオキシドからの製品を図3.13に示す。エチレンオキシドからの製品体系図3.7に比べると、EG、ポリエチレングリコール、グリコールエーテルに相当するプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコールエーテルがある程度で、プロピレンオキシドの製品展開はエチレンオキシドに比べてはるかに貧弱である。

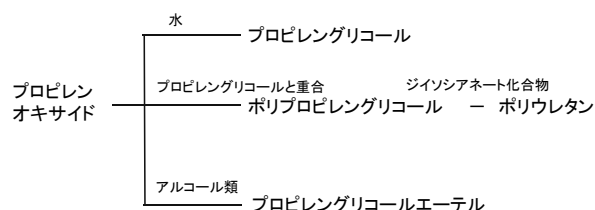


図3.13 プロピレンオキシドからの主要な製品体系

プロピレンオキシドの主用途は、もっぱらポリウレタン原料のポリプロピレングリコールである。多価アルコールにプロピレンオキシドを重合させたポリプロピレングリコールは、ポリエーテルポリオールと呼ばれる。熱硬化性ポリウレタンの原料として使われる。

プロピレングリコールは、ポリエーテルポリオールや不飽和ポリエステルに使われる。しかし、EG、グリセリン、ペンタエリトリオールなどの多価アルコールのひとつに過ぎず、EGに比べると商品規模ははるかに小さい。

プロピレンオキシドと低級アルコールからつくられる各種のプロピレングリコールエーテルは、エチレンオキシドと低級アルコールからつくられる各種のグリコールエーテル（セロソルブ）と競合して使われる溶剤である。しかし、それほど大型の商品ではない。

プロピレンオキシドは、エチレンオキシドと同様に二重結合に酸素が直接付加した化学構造をしている。しかし、エチレンへの酸素の直接付加が1930年代に実現したのに対して、プロピレンへの酸素の直接付加は未だに実現していない。エチレンオキシドの合成に使われた非常に古い製法であるクロルヒドリン法が、プロピレンオキシドの生産では、いまだにたくさん使われている。これは非常に無駄の多い製法なので多くの他の製法が研究された。

工業化されたのは、過酸化物によってプロピレンを酸化してプロピレンオキシドにする製法である。過酸化物が反応した後にできる生成物が有用である場合には、その製品とプロピレンオキシドの併産法として工業化できる。併産法は、2つの製品の需給、市況に左右されるので運営の難しさがある。工業化された主要な過酸化物は表3.2に示すようなものがあり、その原料、生成物も合わせて示す。

このうち、①の製法は、tert-ブチルアルコールの需要先として、MTBEの大量の需要がある場合には便利であった。しかし、MTBEのガソリンへの使用が禁止になったので、tert-ブチルアルコールの需要先がなくなった。②の製法は、スチレンの有力な供給ルートになっている。③は、クミルアルコールからクメン、さらにクメンハイドロパーオキシドが生産できるので、過酸化物からの生成物を元の原料に戻す方法である。併産法の欠点を避けられる。最近では、過酸

表3.2 過酸化物による代表的なプロピレンオキシド製法

	過酸化物	過酸化物の原料	過酸化物の反応後の生成物
①	tert-ブチルハイドロパーオキシド	イソブタン	tert-ブチルアルコール (脱水してイソブチレン)
②	エチルベンゼンハイドロパーオキシド	エチルベンゼン	フェニルメチルカルビノール (脱水してスチレン)
③	クメンハイドロパーオキシド	クメン	クミルアルコール (脱水、水素還元してクメン)
④	過酸化水素	水素	水

化水素が大規模に生産されて安価に供給されるようになったので、過酸化水素を過酸化物として使う④が工業化された。この場合には、プロピレンオキサイドと水だけが生成するので併産問題が完全に解消される。

(5) イソプロピルアルコール

エチレンに水を付加してエタノールを生産するように、プロピレンに水を付加してイソプロピルアルコール IPA が生産される。イソプロピルアルコールは、エタノールの安価な代替溶剤として使われる。イソプロピルアルコールは、かつてはアセトン原料として重要だった。しかし、すでに述べたように、アセトン、フェノールの併産法において、アセトン余剰となったのでイソプロピルアルコールの大きな需要先は失われた。

(6) n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド

プロピレンのオキシ反応 (3.4.1 (2) 参照) によって、炭素数がひとつ多い n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドが生産される。n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドからつくられる主要な製品を図 3.14 に示す。

n-ブチルアルデヒドをアルカリ触媒によってアルドール縮合させ、さらに脱水、水素還元すると、2-エチルヘキサノール (オクタノールの一つ) が得られる。2-エチルヘキサノールと無水フタル酸を反応させて DOP が生産される。また、アジピン酸やリン酸と反応させて、2-エチルヘキシル基を持ったエステルが得られる。これら 2-エチルヘキサノールからのエステ

ルは、ポリ塩化ビニルの可塑剤として大量に使われる。また n-ブチルアルデヒドを水素還元すると n-ブタノールになる。n-ブタノールや 2-エチルヘキサノールのアクリル酸エステルは、塗料原料として使われる。一方、イソブチルアルデヒドの水素還元によってイソブチルアルコールが得られる。n-ブタノール、イソブチルアルコールとも溶剤として使われるが、n-ブタノールの方が溶解性は高く、塗料用溶剤として好まれる。このように n-ブチルアルデヒドはイソブチルアルデヒドより需要が大きい。

(7) アクリロニトリル

アクリロニトリルは、プロピレンにアンモニア、酸素を反応させて生産される。この反応はアンモ酸化と呼ばれ、石油化学の技術史上、画期的な反応のひとつである。発明した会社名によってソハイオ法とも呼ばれる。プロピレンの二重結合ではなく、メチル基が反応している点が重要である。この反応は 1950 年代後半に発見された。1960 年代にはアセチレンへのシアン化水素法など、それ以前にあった多くのアクリロニトリルの製法に代替した。当初は触媒の選択率が低く、シアン化水素、アセトニトリルが大量に副生した。シアン化水素はメタクリル酸メチルをはじめ多くの利用先があった。一方、アセトニトリルは当初は需要が少なかったが、極性溶剤、抽出溶剤として徐々に需要が拡大した。ところが近年は触媒改良が進み、副生物が減少している。シアン化水素には他の製法があるが、アセトニトリルはもっぱらアクリロニトリルの副生物としての歴史しかなく、今後の対応が迫られている。

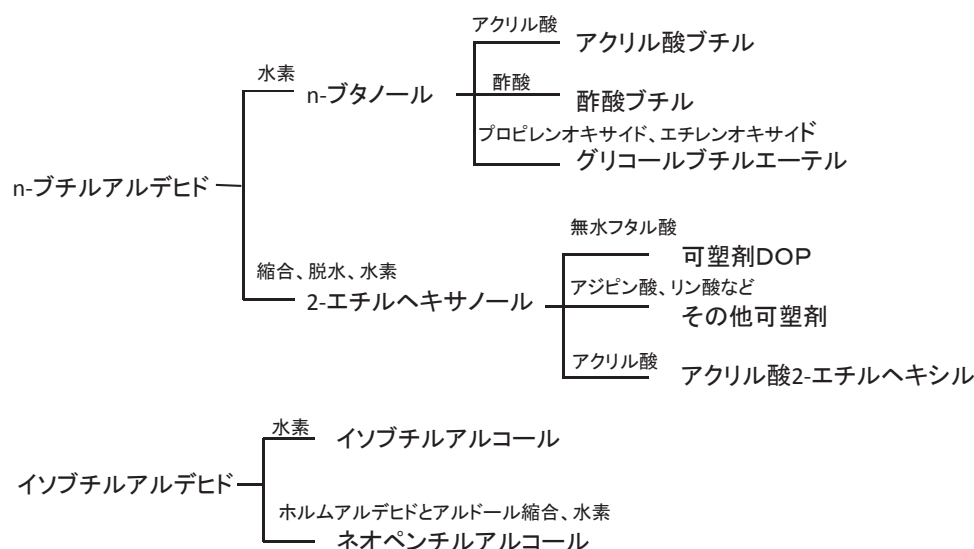


図 3.14 ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドからの主要な製品体系

アクリロニトリルには、図 3.15 に示すように多くの用途がある。

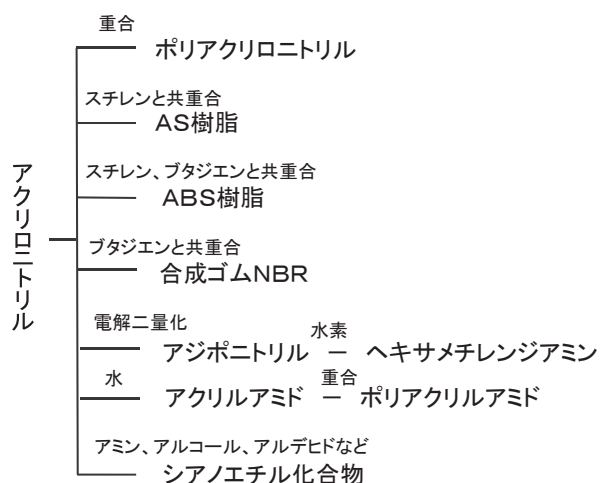


図 3.15 アクリロニトリルからの主要な製品体系

重合してポリアクリロニトリルとしてアクリル繊維に、またガスバリア性に優れたプラスチックとして包装容器に使われる。アクリル長繊維を炭化してつくられる PAN 系炭素繊維は高強度である。東レをはじめとする日本の会社によって 1970 年代から釣竿、ゴルフシャフト、テニスラケットなどへの応用が始められた。1980 年代後半から軽量性を生かして航空機部品に使われるようになり、さらに 2000 年代後半からは航空機の主翼や胴体にも使われるようになって注目されている。自動車部品やさらにボディへの活用も期待されるようになり、今後大きな需要が生まれることが期待されている。

アクリロニトリルは、コモノマーとして、AS 樹脂、ABS 樹脂、合成ゴム NBR に使われる。また、アクリロニトリルを電解二量化して炭素数 6 のアジポニトリルをつくり、これを水素還元してヘキサメチレンジアミンがつくられる。6,6- ナイロンの原料であるヘキサメチレンジアミンのひとつの製法である。

アクリロニトリルのニトリル基を加水分解するとアクリルアミドが得られる。加水分解には銅触媒が使われてきたが、1985 年に日東化学工業（現在の三菱レイヨン）がアクリルアミド生産菌によるバイオ法を工業化した。その後、高耐熱性・高生産性の酵素を使ったバイオ法も開発されている。日本発のユニークな石油化学技術である。アクリルアミドを重合するとポリアクリルアミドとなる。ポリアクリルアミドは、凝集剤として排水処理に、また石油掘削時の泥の凝固による掘削井の安定剤に、また製紙においては歩留向上剤、濾水剤、紙力増強剤に使われる。さらに水溶性高

分子であるポリアクリルアミドは水の粘度を高めるので、増粘剤として石油の増進回収（EOR）（脚注 17）用にも使われる。

アミン、アルコール、アルデヒドなど反応性のある水素を持つ化合物は、アクリロニトリルの二重結合に付加し、シアノエチル化反応を起こす。シアノエチル化合物を水素還元するとアミンが得られ、加水分解すればカルボン酸が得られる。これらは、カチオン界面活性剤や両性界面活性剤をつくる重要な反応である。このようにアクリロニトリルはモノマーとしてだけでなく、有機中間体としても使われる。

(8) アクロレイン、アクリル酸、アクリル酸エステル

アクリル酸の製法にはいくつかあったが、現在はプロピレンのメチル基を酸化してアクロレインに、さらに酸化してアクリル酸にする製法が主流になっている（6.1.2 (2) 4 参照）。日本触媒や三菱化学が開発した。アクリル酸に各種アルコールを反応させるとアクリル酸エステルが得られる。

アクリル酸は、ラジカル重合して水溶性高分子であるポリアクリル酸になる。ポリアクリル酸は、水の中のカルシウムイオンなどを捉えるので、合成洗剤のビルダーとして使われる。しかし、日本ではビルダーとしては、もっぱらゼオライトが使われ、ポリアクリル酸はほとんど使われない。アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、さらに架橋剤としてアクリル酸の多価アルコールエステルを加えて共重合させると、高吸水性樹脂になる。高吸水性樹脂にはその他にデンプン系などもあるが、アクリル酸系が最も多く使われている。アクリル酸エステルとメタクリル酸エステル、酢酸ビニルなどとの共重合高分子は、アクリル塗料として使われる。様々なエステル基を使うことにより、水性塗料、熱硬化性塗料、紫外線硬化性塗料など多彩な塗料をつくることができる。

アクロレインの用途を図 3.16 に示す。最大用途はアクリル酸であるが、アクロレインは反応性に富むアルデヒドなので、必須アミノ酸のメチオニン（アミノ酸製剤、飼料添加物）、グルタルアルデヒド（殺菌消毒剤、皮革なめし剤、繊維処理剤）、1,3- プロパンジオールの有機中間体としても使われる。

（脚注 17） 枯渇してきた油井に水やガスを圧入して原油の増産を図る方法

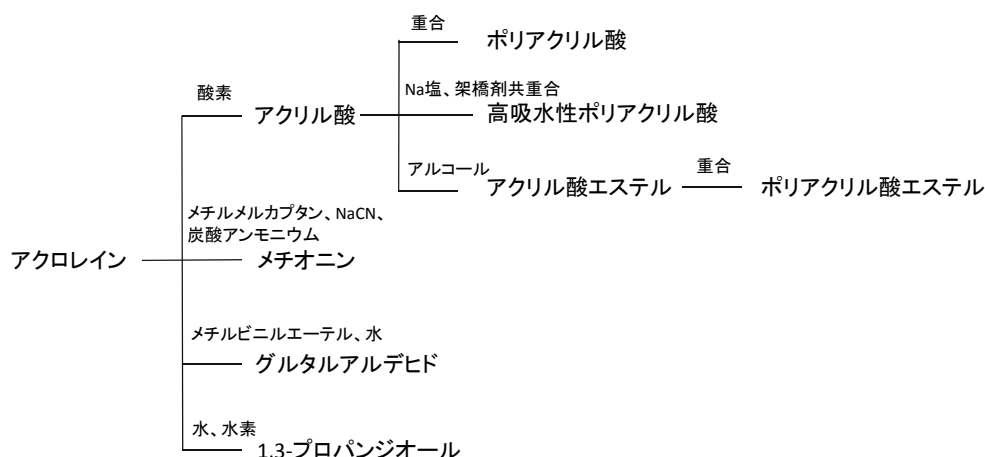


図 3.16 アクロレインからの主要な製品体系

(9) アリルクロライド、エピクロルヒドリン

500℃でプロピレンに塩素を反応させると、二重結合への付加反応でなく、高選択的にメチル基の塩素化が起き、アリルクロライド（塩化アリル）が得られる。アリルクロライドの大きな用途はエピクロルヒドリンの製造である。アリルクロライドに塩素水（次亜塩素酸）を作用させ、次にアルカリで脱塩化水素すると、エピクロルヒドリンが得られる。この製法は、プロピレンオキサイドの製法と同じである。エピクロルヒドリンは、エポキシ基と塩素基の2つの官能基を持つのでモノマーになり、エポキシ樹脂の生産に使われる。エポキシ樹脂は、接着剤や半導体封止材に使われ、また最近では炭素繊維のマトリックス樹脂（含浸樹脂）として需要増加が期待されている。

アリルクロライド、エピクロルヒドリンの両方からグリセリンを合成することでき、かつては工業化されていた。しかし、2000年代以後、ヤシ油など油脂を

原料としたバイオディーゼル油が大量に生産されるようになり、大量のグリセリンが副生するので、グリセリンの合成は廃れた。

3.4.4 炭素数 4、5 から出発する製品

ナフサの水蒸気分解の炭素数 4 のオレフィンとしては、ブタジエンと 4 種類のブチレンが必要に応じて分離精製される。このうち、ブタジエンが最も重要な製品である。ブタジエンからつくられる主要な製品体系を図 3.17 に示す。

(1) ブタジエンから出発する高分子

ブタジエンの重合、共重合によって、ジエン系ゴムと呼ばれる合成ゴムがつくられる。ブタジエンとスチレンとの共重合によるスチレンブタジエンゴム SBR およびブタジエンのみの重合によるブタジエンゴム BR は、汎用ゴムと呼ばれ、天然ゴム及び後で述べる

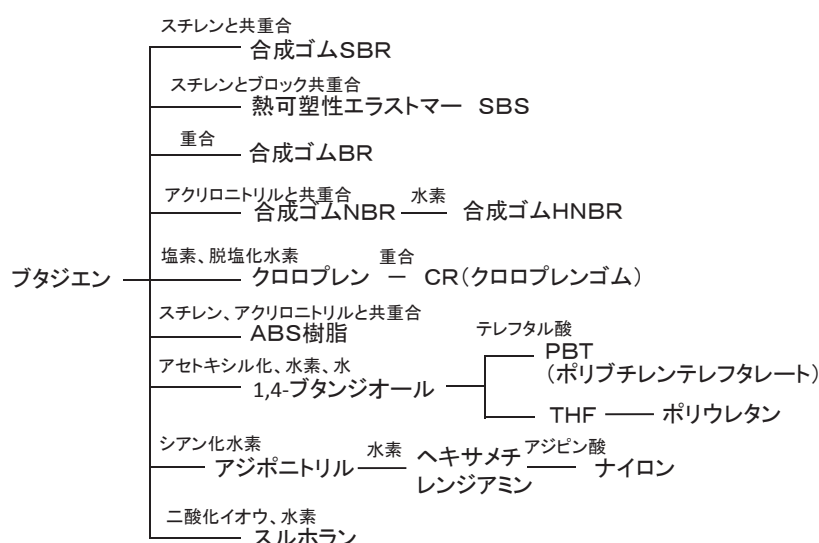


図 3.17 ブタジエンからの主要な製品体系

イソpreneゴム IR と並んで消費量の多いゴムである。SBR、BR とともにタイヤに大量に使われるほか、ゴム履物、工業部品、ゴム引布、製紙コーティングなどに広く使われる。また BR はゴルフボールコアや耐衝撃性ポリスチレン HIPS にも使われる。

ブタジエンとアクリロニトリルとの共重合によってニトリルゴム NBR が生成する。NBR の二重結合をほぼ水素化した水素化ニトリルゴム HNBR は耐候性が改善されている。NBR、HNBR とともに耐油性に優れた特殊ゴムである。耐油ホース、タンクライニング、パッキングに使われる。ブタジエンと塩素からクロロプレンがつくられる。クロロプレンを重合するとクロロプレンゴム CR が得られる。CR はベルト、ホース、接着剤、電線被覆などに使われる。

共役ジエンから合成ゴムを製造する反応は、共役二重結合の特性を生かした 1,4 重合 (脚注 18) である。この反応の結果として、共役ジエンの 1,3 位にあった二重結合が 2 位に動いて残る。ゴムの加硫は、この二重結合の一部を硫黄と反応させることによって、ゴム弾性を発現させる。共役ジエンからの重合、共重合の反応には、ラジカル重合、イオン重合がそれぞれの製品に応じて使い分けられる。ラジカル重合においても、通常の重合開始剤によるものと、酸化・還元系によるレドックス重合と呼ばれる低温での重合がある。イオン重合も、アルカリ金属、有機金属、チーグラー・ナツタ触媒などが使い分けられている。また重合法も、乳化重合法、溶液重合法がゴムの種類に応じて使い分けられる。重合製品も、ゴム成形加工の原料とするために凝固させた固形製品を得る場合と、乳化したままのラテックスとして利用する場合がある。

ブタジエンとスチレンをブロック共重合させると熱可塑性エラストマー SBS (スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体) が得られる。SBS は、ハードセグメントのポリスチレン部とソフトセグメントの BR 部から成るブロックコポリマーである。また、ブタジエン、スチレン、アクリロニトリルを共重合させると ABS 樹脂が得られる。

(脚注 18) 共役ジエン $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHR} = \text{CH}_2$ の二重結合が単独に付加反応して重合して $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CHR} = \text{CH}_2)-$ の重合鎖をつくる場合を 1,2 重合、2 つの二重結合が協奏的に関与して $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CHR} - \text{CH}_2 -$ の重合鎖をつくる場合を 1,4 重合と言う。1,2 重合では、二重結合が側鎖に残るのに対して、1,4 重合では二重結合が主鎖に残る。二重結合周りの主鎖の結合方向 (cis か trans) も乱雑な場合と制御される場合がある。

(2) ブタジエンから出発する有機工業薬品

ブタジエンは、高分子原料以外に有機工業薬品の製造にも使われる。ブタジエンに酢酸を 1,4 付加させると、1,4-ジアセトキシ-2-ブテンが得られる。これを水素還元し、さらに加水分解すると 1,4-ブタンジオールと酢酸が得られる。酢酸は再利用される。1,4-ブタンジオールは、テレフタル酸と共重合して、汎用エンジニアリングプラスチックのひとつポリブチレンテレフタレート PBT になる。また 1,4-ブタンジオールからは、脱水反応によってテトラヒドロフラン THF が生産される。THF は溶剤として使われるほか、開環重合させるとポリテトラメチレングリコール PTMG となる。PTMG は MDI と共重合してポリウレタン弾性繊維になる。

ブタジエンの二重結合にシアン化水素を 2 段階にわたって付加させると、炭素数 6 の有機工業薬品であるアジポニトリルが得られる (3.4.1 (5) 参照)。

ブタジエンに二酸化硫黄を 1,4 付加させるとスルホレンが得られ、これを水素化するとスルホランになる。スルホランは、溶剤として抽出蒸留やガス精製に使われる。

(3) イソブチレンから出発する有機工業薬品、高分子

ブタジエンに次いで重要な炭素数 4 の基礎化学品はイソブチレンである。イソブチレンからつくられる製品体系を図 3.18 に示す。

イソブチレンは、酸触媒によって容易に水と反応して tert-ブチルアルコールになる。この反応は、すでに述べたようにイソブチレンの分離法にも使われている (3.3.3 (2) 参照)。tert-ブチルアルコールは脱水されてイソブチレンになる。

イソブチレンまたは tert-ブチルアルコールを出発原料として、メタクリル酸メチル MMA がつくられる。プロピレンの二重結合を保持して側鎖のメチル基を酸化してアクロレイン、さらにアクリル酸を生産する反応と似ている。

イソブチレンを少量のイソプレンと共重合させるとブチルゴム IIR が得られる。IIR は、飽和結合が主体の主鎖を持つために特異な物性を持ったゴムである。耐老化性、耐オゾン性に優れ、またガス透過性が非常に小さい。このため、タイヤチューブ、タイヤ用インライナー、ルーフィングなどに使われる。

イソブチレンをメタノールと直接反応させると、メチルターシヤルブチルエーテル MTBE が得られる。MTBE がガソリン添加剤として使われ、その後禁止された経緯は 5.5.2 (3) 3) で述べる。

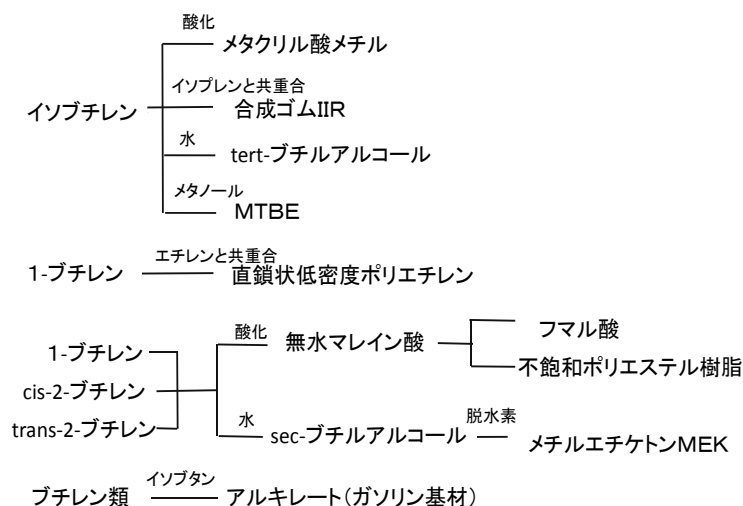


図 3.18 ブチレン類からの主要な製品体系

(4) n- ブチレンから出発する有機工業薬品、高分子

n- ブチレン（ノルマルブチレン）（1- ブチレン、cis-2- ブチレン、trans-2- ブチレンの混合物）からつくられる有機工業薬品、高分子を図 3.18 に示す。n- ブチレンは、分離されることなく、有機工業薬品の生産に使われることが多かった。しかし、直鎖状低密度ポリエチレン L-LDPE が 1980 年代に世界中に普及するようになってから、1- ブチレンは急速に重要な製品になり、分離精製されるようになった。

n- ブチレンを空気酸化すると無水マレイン酸になる。しかし、n- ブタン酸化による無水マレイン酸の製造法が開発されてからは、n- ブチレンからの経路は重要でなくなった。n- ブチレンは、混合物のまま酸触媒によって水を付加すると sec- ブチルアルコールになる。これを酸化すると溶剤として広く使われる MEK（メチルエチルケトン）が得られる。

ブチレン類を分離精製することなく、フッ酸を触媒

としてイソブタンと反応させると、炭素数 8 の分岐パラフィンが生成する。プロピレン、ブチレンを含んだ石油廃ガスをそのまま使ってイソブタンと反応させ、炭素数 7、8 の分岐パラフィンをつくることもある。これらの分岐パラフィンがアルキレートである（2.1.2 (5) 参照）。ガソリン基材となる。

(5) 炭素数 5 から出発する主要な有機工業薬品・高分子

炭素数 5 からの製品体系を図 3.19 に示す。炭素数 5 の留分から分離精製される重要な基礎石油化学製品は、シクロペンタジエンとイソブレンである。これらの分離法は、すでに述べた（3.3.3 (2) 参照）。これらを除いた残分あるいは炭素数 5 留分をそのままを重合させれば、石油樹脂が得られる。石油樹脂は、道路の白線用塗料や粘着剤に使われる安価な高分子である。

ジシクロペンタジエンは、エチレン、プロピレンと

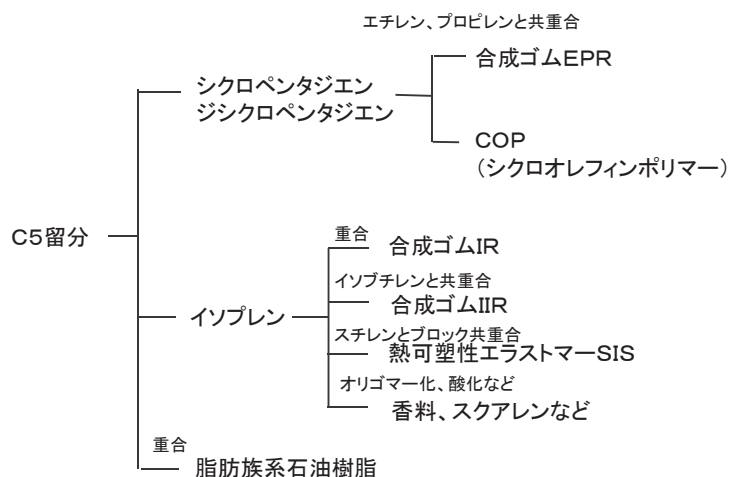


図 3.19 炭素数 5 からの主要な製品体系

共重合して EPR を生産するための重要な第 3 成分である (3.4.3 (2) 参照)。ジシクロペンタジエンを加熱すれば分解してシクロペンタジエンが得られる。シクロペンタジエンまたはジシクロペンタジエンを開環メタセシス重合させたり、エチレンと共重合させたりしたあと還元して、各種のシクロオレフィンポリマー COP やコポリマーがつくられる。COP は、非晶質で透明性に優れ、しかも吸湿性がないので、光学材料として使われる。

イソプレンの大きな用途は、合成ゴム IR の製造である。チーグララー・ナッタ触媒による立体特異性重合により、cis-1,4 ポリイソプレンをつくることができる。この構造は天然ゴムと同じである。また、イソプレンはイソブチレンの共重合用に少し加えられて合成ゴム IIR になる。イソプレンが加わることによって、IIR は硫黄加硫が可能なゴムとなる。また SBS と同様に、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンの構造を持つブロックコポリマーがつくられる。SIS と呼ばれる熱可塑性エラストマーである。このほか、イソプレンを二量化し、さらに酸化して多くの合成香料が生産される。またイソプレンのオリゴマーからは、スクワレンのような化粧品原料、医薬、農薬の中間体がつくられる。

3.4.5 炭素数 6 から出発する製品

炭素数 6 の主要な石油化学基礎製品は、オレフィンではなく、芳香族炭化水素のベンゼンである。ベンゼンからつくられる主要な有機工業薬品、高分子の製品体系を図 3.20 に示す。付加反応がオレフィンの反応の中核を成すように、置換反応がベンゼンの反応の中心となっている。図 3.20 では、水素化してシクロヘキサンになる反応以外、ベンゼンの反応のすべてが置換反応である。

(1) エチルベンゼン、クメン、直鎖アルキルベンゼン
エチレンとベンゼンとの反応によるエチルベンゼンの生成、さらに脱水素反応によるスチレンの生成については、エチレンの項で述べた (3.4.2 (3) 参照)。

同様にプロピレンとベンゼンとの反応によるクメンの生成、さらに酸化して過酸化物とし、それを酸によって開裂してフェノールとアセトンを生成する反応についてはプロピレンの項で述べた (3.4.3 (3) 参照)。フェノールは重要な有機工業薬品であり、項を改めて述べる。

α -オレフィンとベンゼンとの反応によって直鎖アルキルベンゼンがつくられる。直鎖アルキルベンゼンは、さらに無水硫酸によって芳香環の水素がスルホン酸基で置換されて直鎖アルキルベンゼンスルホン酸になる。直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩は、重要なアニオン界面活性剤であり、合成洗剤に大量に使われる。

(2) フェノール

図 3.21 に示すように、フェノールからは多くの有機工業薬品、高分子がつくられる。

フェノールとホルムアルデヒドの付加縮合によってフェノール樹脂がつくられる (6.1.3 (2) 参照)。

ホルムアルデヒドとフェノールの反応に似た反応によって、アセトンとフェノールからはビスフェノール A が得られる。ビスフェノール A は、フェノールのヒドロキシ基 -OH を 2 つ持つ有機工業薬品なので、モノマーとして広く使われる。ホスゲンと重合してポリカーボネート、エピクロロヒドリンと重合してエポキシ樹脂がつくられる。ポリカーボネートは、透明性、耐衝撃性、難燃性に優れた高分子である。家電、自動車、建築材料などに幅広く使われ、身近なものは CD・DVD の透明な基板として使われている。

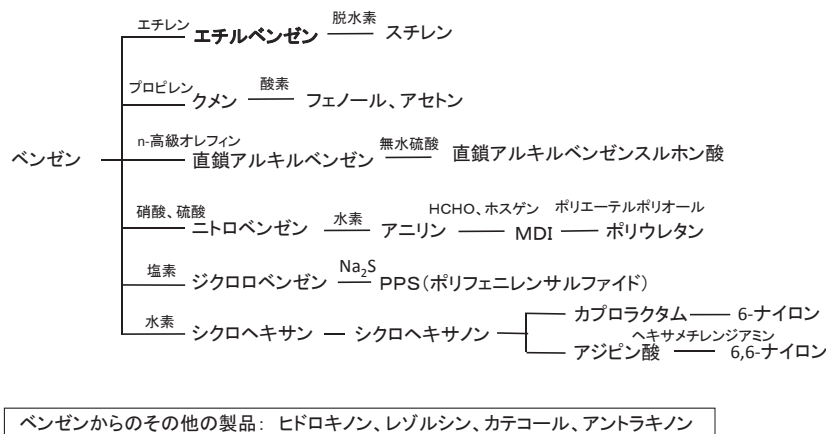


図 3.20 ベンゼンからの主要な製品体系

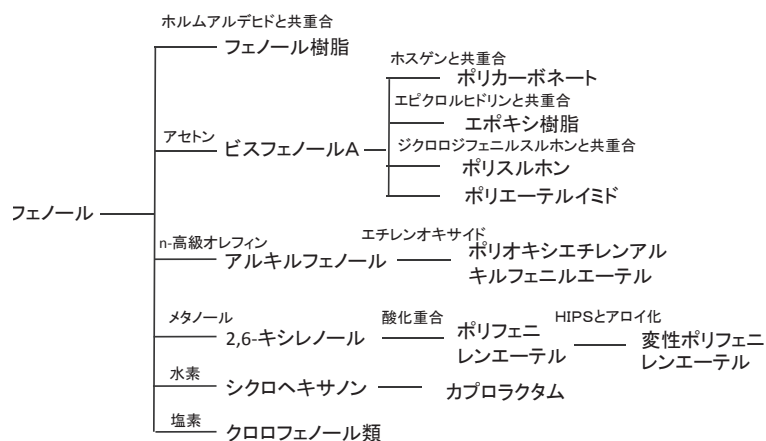


図 3.21 フェノールからの主要な製品体系

1990 年代以後生産量が大きくなり、大型製品になった。エポキシ樹脂については、エピクロロヒドリンの項で述べた (3.4.3 (9) 参照)。その他小型の高分子としてビスフェノール A からは、ポリスルホン、ポリエーテルイミドがつくられる。ポリスルホンは、人工腎臓のフィルターとしてよく使われる。ポリエーテルイミドは、ポリイミドの成形加工性を改良したスーパーエンジニアリングプラスチックである。

前項で述べたエチレンやプロピレンとベンゼンとの反応と同様に、 α -オレフィンとフェノールを反応させて、アルキルフェノールがつくられる。アルキルフェノールのヒドロキシ基にエチレンオキシドを反応させると、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルが生成する。これは非イオン界面活性剤として使われる。

メタノールによってフェノールの 2 位、6 位をメチル基で置換すると 2,6-キシレノールが得られる。銅触媒を使い、2,6-キシレノールを酸化重合 (酸化カップリング) すると、フェノールのパラ位 (4 位) のみが反応して芳香環と酸素が直鎖状に連結したポリフェニレンエーテルになる。ポリフェニレンエーテルは成形性が悪い。しかし、ポリスチレンとは良く混合し、成形性が著しく改良されるので、通常このような高分子の混合物 (ポリマーアロイと言う) として使用される。変性ポリフェニレンエーテル PPE と呼ばれる。

フェノールを塩素と反応させ、芳香環の水素をいくつか塩素基で置換したクロロフェノールは、農薬中間体に使われる。

フェノールの水素化からシクロヘキサノンを経由してカプロラクタムを製造する方法は、古い製法である。しかし、まだ米国や欧州では相当に行われ、フェノールの重要な用途になっている。ベンゼン水素化によるカプロラクタムの製造ルートについては、この

後、シクロヘキサンの項で述べる。

(3) ニトロベンゼン、アニリン

ベンゼンを濃硝酸、濃硫酸混合液で処理するとニトロベンゼンが得られる (図 3.20)。ニトロベンゼンを水素で還元するとアニリンが得られる。アニリンは、合成染料の重要な有機中間体であるが、石油化学工業では MDI (4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート) の原料として大量に使われる。アニリンとホルムアルデヒドをアルカリ下で反応させると、4,4'-ジアミノジフェニルメタンが生成する。この反応は、すでに述べたフェノールとアセトンからビスフェノール A が生成する反応と形の上では同じである。芳香環のパラ位の水素がアルデヒド由来のメチレン基で置換され、アニリンが連結されている。4,4'-ジアミノジフェニルメタンをホスゲンと反応させると、アミノ基がイソシアネート基になり、MDI がつくられる。MDI は、ポリエーテルポリオールと重付加してポリウレタンになる。

(4) クロロベンゼン

ベンゼンと塩素を反応させると、芳香環の水素が塩素にいくつか置換したクロロベンゼン類が得られる (図 3.20)。モノクロロベンゼンをトリクロロアセトアルデヒドと反応させると殺虫剤 DDT ができる。DDT はかつて重要な公衆衛生用薬、農薬であったが、現在では製造が禁止されている。モノクロロベンゼンは、おもに溶剤として使われる。前項の 4,4'-ジアミノジフェニルメタンとホスゲンの反応の際の溶剤として使われる。

パラジクロロベンゼンは、防虫剤、防臭剤として使われるほか、硫化ナトリウムによって重合して PPS (ポリフェニレンサルファイド) になる。PPS は、耐

熱性、機械強度が高く、エンジニアリングプラスチックとして使われる。

(5) シクロヘキサン、アジピン酸、カプロラクタム

ベンゼンを水素化して芳香環を破壊しシクロヘキサンにする反応は、置換反応が多いベンゼンの反応の中では異色である。シクロヘキサンは、接触改質油や分解ガソリンにも含まれる。しかし、分離精製が困難なため、もっぱらベンゼンの水素化でつくられる。シクロヘキサンは溶剤として使われる。また酸化してシクロヘキサノンやシクロヘキサノールになり、さらに酸化するとアジピン酸やカプロラクタムになる (6.1.2 (4) 参照)。アジピン酸はヘキサメチレンジアミンと縮合重合して 6,6- ナイロンになる。カプロラクタムは開環重合して 6- ナイロンになる。ナイロン (ポリアミド) は、合成繊維、エンジニアリングプラスチックとして使われる。

3.4.6 炭素数 7, 8 から出発する製品

炭素数 7 と 8 の主要な石油化学基礎製品も、炭素数 6 と同じく、オレフィンでなく芳香族炭化水素のトルエンとキシレンである。炭素数 8 の芳香族炭化水素であるエチルベンゼンは、分解ガソリンからも得られるが、エチレンとベンゼンから合成される経路が主体なので、すでにエチレン系製品として述べた。トルエン、キシレンからの主要な製品体系を図 3.22 に示す。

(1) トルエンから出発する有機工業薬品

トルエンは溶剤として塗料、接着剤などによく使われる。トルエンからの主要な有機工業薬品には、図 3.22 に示す TDI (トルエンジイソシアネート) がある。ベンゼンからアニリンがつくられるように、まず、トルエンを濃硝酸、濃硫酸でニトロ化してジニト

ロトルエンにする。これは、芳香環の水素をニトロ基で置換する置換反応である。次にジニトロトルエンを水素還元してジアミノトルエンをつくり、これにホスゲンを反応させて TDI にする。

TDI は、MDI とともに生産量の大きなジイソシアネートである。ポリエーテルポリオールと重付加してポリウレタンになる。特に軟質ウレタンフォームの製造によく使われるほか、ウレタン塗料、ウレタン接着剤、ウレタンゴムに使われる。

しかし、TDI のほかにトルエンからの大型の有機工業薬品はない。このために、分解ガソリンや接触改質油から芳香族炭化水素を抽出してベンゼン、キシレンとともに生産されるトルエンの量に比べて石油化学での需要は小さく、トルエンは余剰になる。石油化学工場では、余剰のトルエンを不均化させてベンゼンとキシレンにする。

(2) キシレンから出発する有機工業薬品

キシレンには 3 種類 (オルト、メタ、パラ) の異性体がある。キシレンからの主要な有機工業薬品は、メチル基を 2 つとも酸化してカルボン酸にする反応の生成物である (6.1.2 (3) 1) 参照)。芳香族炭化水素の典型的な反応である置換反応でなく、プロピレンのメチル基を酸化してアクリル酸をつくる反応に相当する。ただし、反応機構がまったく違うので、あくまで形式的に似ているに過ぎない。

オルトキシレンからは、酸化反応で無水フタル酸がつくられる。無水フタル酸は、2- エチルヘキサノールとの反応によって可塑剤 DOP になる。可塑剤は、ポリ塩化ビニルとともに使われて軟質塩ビ製品 (フィルム、ホース、レザー、電線被覆など) をつくる。そのほか無水フタル酸は、イソデシルアルコールなど様々なアルコールと反応して多種類のフタル酸エステル系

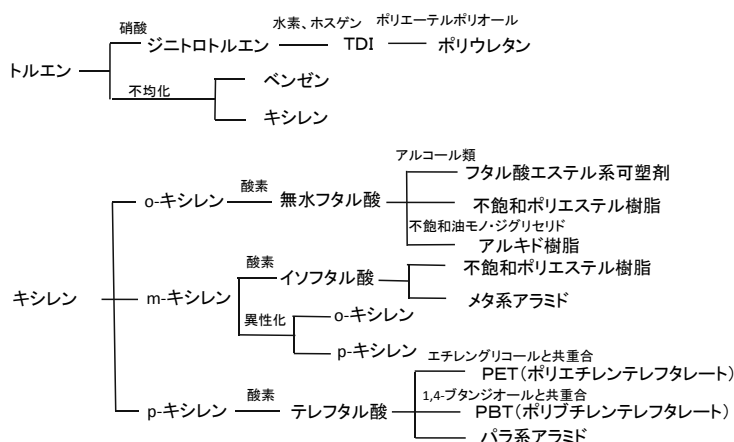


図 3.22 トルエン、キシレンからの主要な製品体系

可塑剤の原料になる。また、無水フタル酸は、無水マレイン酸とともに、多価アルコールと縮合重合して不飽和ポリエステル樹脂になる。不飽和ポリエステル樹脂は、ガラス繊維強化プラスチックとして、漁船、タンク、浴槽などの大型成形品に使われる。無水フタル酸は、アルキド樹脂の原料としても古くから使われている。

メタキシレンは酸化されてイソフタル酸になる。イソフタル酸は、不飽和ポリエステル樹脂に使われる。しかし、無水フタル酸のような主モノマーではなく、改質用である。イソフタル酸を反応性の高い酸塩化物にしてから、メタフェニレンジアミンと縮合重合させると、メタ系アラミド（全芳香族ポリアミド）になる。メタ系アラミドは、耐熱性、防炎性に優れるので宇宙服、消防服、カーテンなどに使われるが、量的には小さな商品である。

パラキシレンは酸化されてテレフタル酸になる。テレフタル酸は、EG との縮合重合によって PET（ポリエチレンテレフタレート）になる。ポリエステル繊維は、ナイロン繊維、アクリル繊維を圧倒して、現在では合成繊維の覇者となっている。また PET 樹脂として、ボトル、フィルム、テープなどに大量に使われている。さらにテレフタル酸は、1,4-ブタンジオールと縮合重合して PBT（ポリブチレンテレフタレート）になる。PBT はエンジニアリングプラスチックとして幅広く使われている。テレフタル酸は、酸塩化物にしてからパラフェニレンジアミンと縮合重合してパラ系アラミドになる。パラ系アラミドは、非常に高強度の繊維としてタイヤコード、防弾チョッキ、安全手袋などに使われる。このようにテレフタル酸は、イソフタル酸はもちろん、無水フタル酸よりもはるかに大きな需要を持つ大型の有機工業薬品である。

オルトキシレン、パラキシレンに比べて、メタキシ

レンは需要が著しく小さい。一方、接触改質油、分解ガソリンから得られるキシレンの異性体比率はおおむね決まっている。このため、メタキシレンは余剰になるので、酸触媒によって異性化し、オルト、メタ、パラキシレン混合物にし、オルト、パラを分離精製してきた（6.1.1（6）参照）。

3.4.7 炭素数 10 以上から出発する製品

炭素数 10 以上から出発する有機工業薬品には界面活性剤として重要な製品が多い。界面活性剤の最大の用途は、合成洗剤である。合成洗剤は、泡公害を防止するために環境中に排出された後、速やかに微生物によって分解されることが求められる。このためには、炭素鎖が直鎖である必要がある。しかし、ナフサの水蒸気分解からは、界面活性剤の原料となるような炭素数 10 以上の石油化学基礎製品は得られない。界面活性剤の出発原料としては、図 3.23 に示すように 3 つのルートがある。

1 つは、ナフサよりも炭素数の多い石油留分である灯油から直鎖の n-パラフィン抽出する方法である（図 3.23 ①）。n-パラフィンを熱分解すると n-オレフィンが得られる。n-オレフィンは、分子が直鎖のオレフィンであるが、二重結合の位置が端の場合もあるし、内部の場合もある。もう 1 つは、3.4.2（7）で述べたエチレンを出発原料として α -オレフィンをつくる方法である（図 3.23 ②）。そして 3 つ目の方法は、石油や天然ガスを原料とせず、油脂を原料とする方法である（図 3.23 ③）。これは、石油化学の定義から外れる。しかし、油脂を界面活性剤原料にする技術は石油化学技術を応用できる。油脂は、高級脂肪酸のトリグリセリドである。しかも、油脂を構成する高級脂肪酸は、炭素数 12 から 18 の直鎖のカルボン酸が主体である。

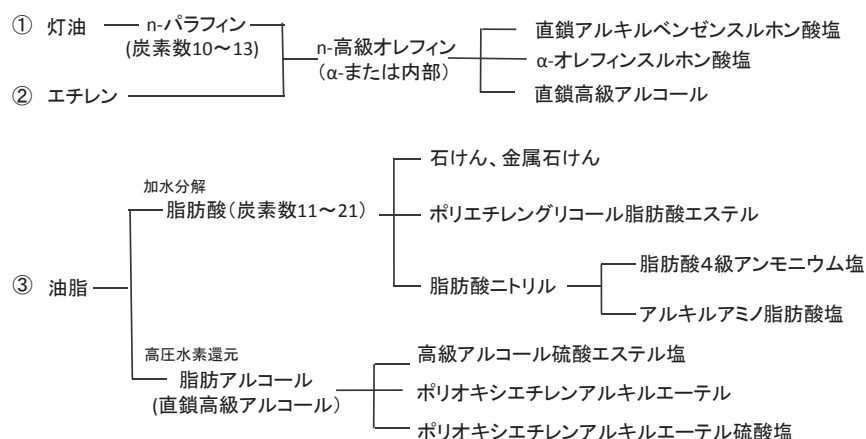


図 3.23 炭素数 10 以上から出発する製品の体系

(1) 炭素数 10 以上のオレフィンから出発する有機工業薬品

図 3.23 ①、②の n-オレフィン (α -オレフィンも含まれる) とベンゼンとの反応から、直鎖アルキルベンゼンが得られる。次に芳香環に無水硫酸でスルホン酸を導入し、アルカリで中和すれば直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩となる。洗浄力の強いアニオン界面活性剤 LAS であり、洗剤に大量に使われる。

α -オレフィンに無水硫酸を反応させてスルホン化後、加水分解すると、反応過程で二重結合が内部にシフトする。二重結合の位置が異なる混合物であるが、 α -オレフィンスルホン酸が得られる。これをアルカリで中和すれば α -オレフィンスルホン酸塩が得られる。生分解性の良いアニオン界面活性剤 AOS として使われる。

エチレンをオリゴマー化したあと、酸化、加水分解によって、直鎖高級アルコールが得られる。また、 α -オレフィンのオキシ反応によって、元のオレフィンより炭素数が 1 つ多い直鎖高級アルコールをつくることができる。直鎖高級アルコールの用途については、次項で述べる。

(2) 油脂から出発する有機工業薬品

油脂の高圧加水分解 (図 3.23 ③) によって得られる高級脂肪酸 (炭素数 12~18) をアルカリで中和すると、石けんや金属石けんが得られる。石けんは高級脂肪酸のナトリウム塩で、非常に古くからつくられてきた洗剤であり、アニオン界面活性剤である。高級脂肪酸のカルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、亜鉛塩などが金属石けんである。金属石けんはプラスチックの安定剤、滑剤・離型剤などに使われる。

高級脂肪酸にエチレンオキサイドを反応させるとポリエチレングリコール脂肪酸エステルが得られる。これは非イオン界面活性剤となる。一方、高級脂肪酸にアンモニアを反応させてアミドにし、これを脱水すると脂肪酸ニトリルが得られる。これを還元すれば、

1 級から 3 級の脂肪酸アミンが得られる。脂肪酸アミンに塩化メチルを反応させると脂肪酸 4 級アンモニウム塩が得られる。これはカチオン界面活性剤となる。1 級脂肪酸アミンにアクリロニトリルを付加させる (シアノエチル化反応)。その後ニトリル基を加水分解して中和すればアルキルアミノ脂肪酸塩が得られる。これは、分子内にアミノ基とカルボキシ基を持ち、さらに長鎖アルキル基も持つので両性界面活性剤となる。

一方、油脂の高圧水素還元によって、油脂の高級脂肪酸が還元されて脂肪アルコール (直鎖高級アルコール) ができる。実際には、反応を速めるために、油脂をメタノールとエステル交換させて高級脂肪酸メチルエステルにし、これを水素化分解する。高級アルコールをクロル硫酸や無水硫酸でエステル化した後にアルカリで中和すると高級アルコール硫酸エステル塩が得られる。穏やかな中性洗剤として使われるアニオン界面活性剤 AS である。高級アルコールにエチレンオキサイドを重合させるとポリオキシエチレンアルキルエーテルが得られる。これは非イオン界面活性剤 AE である。さらに硫酸エステル塩にするとポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩となる。これはアニオン界面活性剤 AES である。高級アルコールにジメチルアミンを反応させて 3 級脂肪族アミンがつくられる。

参考文献

- 1) 技術の系統化調査報告第 1 集「塩化ビニル技術史の概要と資料調査結果」国立科学博物館 (2001)
- 2) 技術の系統化調査報告第 9 集「石鹸・合成洗剤の技術発展の系統化調査」国立科学博物館 (2007)
- 3) K.Weissmerel, H.J.Arpe「工業有機化学」東京化学同人 (第 5 版、2004)
- 4) H.A.Wittcoff, B.G.Reuben, J.S.Plotkin,「Industrial Organic Chemicals」Wiley, New York (Third Edition, 2013)

4 | 石油化学誕生以前からの有機工業薬品・高分子

石油化学工業が誕生する以前に、木材、炭水化物(発酵)、油脂、石炭を原料とする有機工業薬品工業、高分子工業が19世紀後半から本格的に起こった。もちろん、それ以前から酒の蒸留による高濃度のエタノール、酒の酢酸発酵による酢(酢酸水溶液)、油脂をアルカリで煮てつくる石けん、不飽和油や漆を原料とする塗料、にかわやデンプン糊を使った接着剤などの有機工業薬品や高分子はつくられていた。しかし、それらは、近代化学工業と呼べるものではなかった。したがって、本章では、19世紀後半からの有機工業薬品工業、高分子工業を述べる。

これらの有機工業薬品工業、高分子工業は、原料入手の難易度と製品需要の動向によって、各国で大きく異なった形で発展した。前章で述べた石油化学の森と同様に、一つ一つが森を形成した。しかも後述するように、木材からは2つ、石炭からは3つの森が生まれた。技術面では、ドイツ、米国、英国が先進国であった。しかし、日本でも、1930年代から様々な原料から出発する有機工業薬品工業、高分子工業が本格的に発展した。これが、1950年代後半に日本が石油化学を素早く受け入れ、急速に発展させる基盤となった。

1920年代に米国で石油化学が誕生したが、米国では1940年代までは石油化学誕生以前からの有機工業薬品工業、高分子工業と並存していた。石油化学の森は、誕生地の米国においてさえ、誕生後約30年間は小さな森に過ぎなかった。石油化学の森よりも大きく繁栄した森がいくつもあった。しかし、1950~60年代の短期間に、米国、欧州、日本のいずれにおいても、石油化学の森は急速に成長し、その誕生以前に存在し、発展していた森を吸収するか、または衰退に導い

た。したがって前章で述べた石油化学製品体系の中には、もともと石油化学以前の森で育ったものが多数混在している。本章はこれら石油化学誕生以前の化学工業の盛衰を、日本の状況を中心に述べる。

4.1 木材を原料とする有機工業薬品・高分子

木材を原料とする化学の森は、図4.1に示すように、大きく2つある。ひとつは近代化学工業が始まる前から行われていた木材乾留工業に伴う副産物からの有機工業薬品の森である。もうひとつは木材の主成分である天然高分子セルロースを利用する森である。

木材乾留工業は、あとで述べるカーバイド・アセチレン工業によって1930年代に消滅した。これは、日本だけでなく、米国、欧州でも、ほぼ同時に起こった。一方、セルロース利用工業は、第2次世界大戦前において、日本で生産した化学製品の中では数少ない世界1位の生産量を誇る製品(セルロイド、レーヨン)を生み出した。1950年代後半に石油化学が工業化されるとともに、セルロース利用の森は石油化学の森に押されて縮小・衰退した。しかし、ファインケミカル製品、機能製品としてセルロース製品は現代においても生き残っている。

4.1.1 木材乾留工業

木材を乾留して木炭をつくる際に木タール、木酢液、木ガスが副生する。木酢液からは、酢酸石灰、粗メタノールが得られた。酢酸石灰からは酢酸、その塩やエステルがつくれ、また酢酸石灰を乾留するとアセトンが得られた。粗メタノールからは精製メタノー

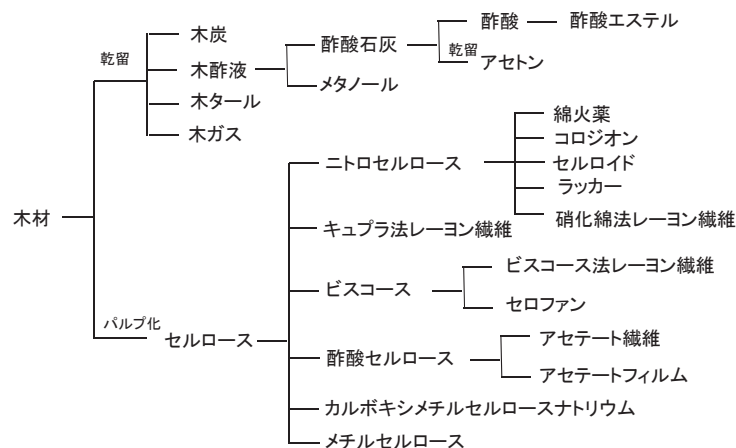


図4.1 木材を原料とする主要な製品体系

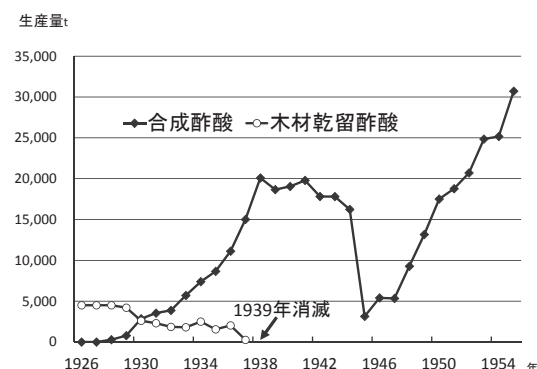
ル、さらにホルマリンがつくられた。

オーストリア、ハンガリー、北欧、米国のような森林資源の豊富な国では、木材乾留工業が18世紀に起こり、またドイツ、イギリスには、酢酸石灰を輸入してこれから酢酸をつくる酢酸精製工業が発展した。

日本の木材乾留工業は、日光の素封家加藤昇一郎が加藤製薬所を設立し、1893年に栃木県に木材乾留工場を建設したことに始まる。その後、染色用に酢酸の需要が増大したので、木材乾留工業は発展し、炭焼きに付設したような小規模な業者が増加した。しかし、酢酸の需要増加には、このような小規模生産では対応できなくなった。このため、加藤昇一郎は、1902年に東京本所に日本酢酸製造（資本金10万円）を創設した。加藤製薬所を吸収合併して設備を移設し、輸入酢酸石灰を主原料として、大規模に酢酸の生産を行うこととした。当時の実業界の重鎮であった馬越基平、洪沢栄一、大倉喜八郎、大川平三郎などが賛同し、日本酢酸製造は1907年に資本金を30万円に増資した。新たにドイツのマイヤー商会から酢酸製造機械一式（蒸気加熱式減圧粗酢酸製造装置、酢酸濃縮蒸留装置、酢酸精留装置）を輸入した。1908年に新工場が完成し、氷酢酸（100%酢酸）の生産を開始した。次に原料の自給率を高めるために、日本酢酸製造は資本金を60万円に増資して栃木県塩原に新工場を建設した。新工場には、ドイツのマイヤー商会から車両式木材乾留装置一式を輸入して設置した。小規模の炭焼の副産物処理の域を超え、近代的な木材乾留工場の出現であった。車両式レトルト（乾留釜）（木材仕込み量1000立法尺）で木材を乾留し、揮発分からまず木タールを除去して木酢液を得た。木酢液は、中和槽で石灰乳により中和した。中和液を加熱してメタノールを蒸発させ、さらに蒸留して粗メタノールを得た。中和液の蒸発残液は二重効用蒸発缶で濃縮され、濃厚酢酸石灰液となる。これをさらに円筒型乾燥器で乾燥した。80%酢酸石灰が年産900t、80%粗メタノールが年産250t生産され、これを東京の本所工場に送って精製した。

その後、第1次世界大戦による酢酸石灰の輸入途絶、市況高騰により、木材乾留工業には、多数の業者が新規参入した。ところが、大戦中にドイツでカーバイド・アセチレンからの合成酢酸が工業化され、大戦後は、日本を含めて世界中にドイツから合成酢酸が輸出された。それに追われた米国木材乾留工業からの酢酸石灰の輸入激増もあって、日本の木材乾留業者には倒産、吸収合併が続出した。生き残った日本酢酸製造をはじめとする4社は、1925年に大日本酢酸製造組合を結成して生産制限を行い、市況安定を図った。し

かし、合成酢酸の登場によって、木材乾留工業が生き残る見込みはないので、大日本酢酸製造組合では合成酢酸の国産化を計画した。このあとの経緯は、カーバイド・アセチレンの節で述べる。合成酢酸の国産化に伴って、図4.2に示すように木材乾留工業は急速に縮小し、1939年には完全に消滅した。



出典：参考文献1)

図4.2 昭和前期における木材乾留酢酸から合成酢酸への切り替え

4.1.2 ニトロセルロース

木材から生まれたもうひとつの森がセルロース化学工業である。木材や草本類の主成分であるセルロースは天然高分子である。麻、木綿として、また紙として古くから利用されてきた。しかし、セルロースは、熱を加えて溶融・軟化させることも、溶剤に溶かすこともできない。このため、天然に得られる短繊維のセルロース材料を紡績や抄紙という物理的操作によって利用してきた。19世紀後半にセルロースを濃硝酸、濃硫酸で部分ニトロ化したニトロセルロースが溶剤に溶け、また樟脳と混合するとプラスチックの性能を持つことが知られるようになって化学的利用が始まった。

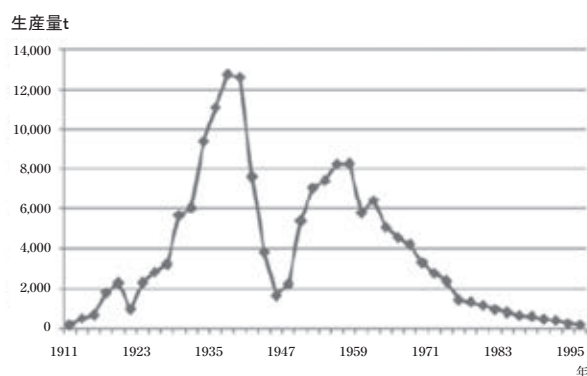
(1) セルロイド

最初のセルロース製品として、ニトロセルロースをエーテルとエタノールの混合液に溶解したコロジオン（液体絆創膏）がつくられた。続いて、1870年代には米国でニトロセルロースと樟脳からセルロイドがつくられた。樟脳の役割は現在の用語で言えば可塑剤である。セルロイドは1850年代に英国で工業化されたとも言われるが、本格的な普及は米国での工業化以後である。セルロイドは最初のプラスチックである。日用品、おもちゃに使われたほか、1889年にはイーストマン・コダック社によって写真フィルムにも使われ、写真感光材料工業に大きな変革をもたらした。

日本には、セルロイドが発明されて間もない1870年代後半にセルロイド生地が初めて輸入された。1880

年代半ばには本格的にセルロイド生地が輸入されるようになり、それを加工して擬珊瑚珠、くし・かんざし、カラーなどがつくられた。1890年代には多くのセルロイド加工業者、発明家・企業家によってセルロイド生地の国産化が図られた。爆発事故など失敗を重ねながらもセルロイド生地を小規模に生産できるようになった。1900年代後半には三井、三菱、鈴木商店、岩井商店などの大資本がセルロイド生地の生産に参入し、第1次世界大戦前後には日本のセルロイド生地の生産は急速に増大した。これらのセルロイド生産会社8社が大合同して1919年に大日本セルロイド（現在のダイセル）を設立した。

日清戦争後、日本が台湾を領有し、樟脳生産の振興を図ったことによって、1900年代前半には、台湾が世界の樟脳の大部分を供給するようになった。このため、日本のセルロイド工業は競争力を強め、1937年には世界1位の生産量（12,760t）を誇るに至った。これは、世界のセルロイド生産量の45%を占め、日本からのセルロイド生地の輸出量は7,500tになった。日本におけるセルロイドの生産量の推移を図4.3に示す。セルロイドの生産は、1937年～1940年がピークであった。1915年に国産化されたフェノール樹脂は、最初に出現した合成高分子であった。1930年代後半には70社近くが参入して、プラスチックの地位をセルロイドと2分するようになった。セルロイドは熱可塑性プラスチックなので、その長所を生かして熱硬化性のフェノール樹脂と十分に競争できた。



出典：参考文献8)

図4.3 セルロイド生産量の推移

セルロイド工業は、第2次世界大戦後も、いち早く生産を回復し、玩具、日用品の輸出に貢献した。しかし、1950年代後半には、新興してきたアセチレン工業によるポリ塩化ビニル（熱可塑性プラスチック）に押されるようになり、さらに石油化学工業国産化後は、続々と提供された新たな高分子（ポリエチレン、

ポリスチレンなど熱可塑性プラスチックが多い）に押されて斜陽産業化した。とくにセルロイドの代替品となる熱可塑性プラスチックが続出した後は、セルロイドの欠点である可燃性が問題とされ、玩具、日用品のような大口需要を失う大きな原因になった。その後も日本でのセルロイドの生産は、減少の一途をたどり、1996年に完全に消滅した。

(2) ラッカー

ニトロセルロースの酢酸ブチル溶液は塗料にも使われた。ニトロセルロースラッカーである。それまでの不飽和油脂を使用した塗料に比べてニトロセルロースラッカーは速乾性であり、自動車塗装に革新をもたらした。1923年に登場したデュボン社の商品Ducoが有名である。ニトロセルロースラッカーは、光沢、耐久性の良さ、乾燥の速さなどの長所から現在でも皮革、合成皮革、木工品・家具などの塗装に使われている。

(3) 硝化綿法レーヨン繊維

ニトロセルロースのエーテル・エタノール溶液を細いガラス管から押し出して紡糸することも可能となった。1892年にフランスのシャルドンネは人造繊維（硝化綿法レーヨン繊維）の工業生産を開始した。それまで人類が入手できる長繊維素材は絹だけだったので、初めてつくられた長繊維の人造繊維は、人造絹糸（人絹）と呼ばれた。ニトロセルロースは燃えやすい欠点を持っているので、シャルドンネは糸を硫化ナトリウム液に浸して脱硝を行った。セルロースが銅アンモニア水溶液に溶けることは1857年にドイツのシュバイツァーによって発見されていたが、この溶液を硫酸浴中で紡糸するキュプラ法レーヨン繊維もつくられ、20世紀初め頃には欧州で硝化綿法レーヨン繊維と激しく競合した。日本では硝化綿法レーヨンは工業化されなかった。

4.1.3 ビスコース

セルロース利用工業は、ビスコースの発明によって大きく変わった。1904年に英国のコートルズ社によってビスコース法レーヨン繊維が工業化されると、早くも1910年代には硝化綿法、キュプラ法を、製造コスト、製品品質の面で圧倒してレーヨン繊維の主軸となった。セルロースを水酸化ナトリウム水溶液で処理後、二硫化炭素を加えると、セルロースキサントゲン酸ナトリウムになって溶解し、粘稠な液体（ビスコース）が生成する。これを硫酸浴中で紡糸すると、

セルロースが再生し、ビスコース法レーヨン繊維となる。ビスコースをスリットから押し出してフィルム状にするとセロファンになる。

(1) レーヨン繊維

日本でのレーヨン繊維の工業化の始まりは、硝化綿法でも、キュブラ法でもなく、ビスコース法であった。前項で述べた三菱、岩井商店、鈴木商店が参加して1908年に日本セルロイド人造絹糸（現在のダイセル）が設立され、1911年に網干工場が操業を開始した。しかし、この会社は社名と異なって、人造絹糸の生産には至らず、もっぱらセルロイド生地を生産を行った。欧州では硝化綿法、キュブラ法が激しく競合し、さらにビスコース法も加わってきたために、当時、欧州各社とも容易には技術も設備も輸出しなかった。このため、日本セルロイド人造絹糸は、人造絹糸の技術を入手できず、工業化できなかった。

一方、鈴木商店の支援を受け、米沢高等工業学校（現在の山形大学工学部）の秦逸三は、欧州からの文献情報を頼りにして、ビスコース法レーヨン繊維を独自に開発した。この技術を工業化して1918年に米沢に帝国人造絹糸製造所（現在の帝人）が設立された。第1次世界大戦後は、敗戦国ドイツの会社が積極的に技術を提供するようになったことから、導入技術によって多くの日本企業がビスコース法レーヨン繊維に参入した。さらに1931年にレーヨン短繊維も開発されて、当時世界で最強であった日本の紡績業とレーヨン工業は結びついた。これによって1938年に日本は米国を抜いて世界1位のレーヨン生産国（245千トン）となった。半面、これは米国の化学繊維生産の中心がビスコース法レーヨンから次項で述べるアセテートに移ったことも一因であった。

レーヨン繊維（1931年から日本でも少量の生産が始まったキュブラ法も含む）、アセテート繊維及び合成繊維の生産量の推移を図4.4に示す。セルロイドの戦前でのピークの生産量に比べて、レーヨン繊維の戦前のピーク生産量は約20倍である。この数字から、繊維に比べてプラスチックの市場規模が、第2次世界大戦前にはいかに小さかったかがわかる。高分子材料の化学的な利用は、プラスチックよりも繊維から始まった。

レーヨン繊維は、第2次世界大戦後も比較的早く復興し、図4.4に示すように1950年代前半には戦前のピークを越え、1957年には戦前ピークの1.8倍にまで達した。ちょうどこの頃にビニロン、ナイロンなどの合成繊維の本格的な生産が始まった。しかし、レーヨ

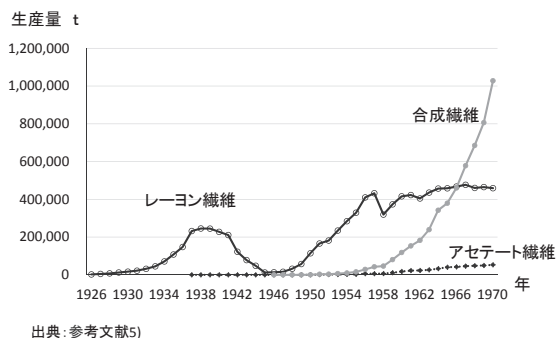


図4.4 レーヨン繊維、アセテート繊維、合成繊維の生産量推移

ン繊維はセルロイドと異なって合成繊維に圧倒されて急激に衰退するようなことはなかった。その後の成長は著しく鈍ったものの、1967年に生産のピーク（479千トン）を記録した。レーヨンは合成繊維に比べて強度が弱いものの、吸湿性という大きな長所を持ち、しかもセルロイドの可燃性のような致命的な欠点がないためであると考えられる。しかし、その後、ポリエステルを中心とした合成繊維の改良が進んだために、図4.5に示すようにレーヨン繊維の生産量は1970年代以後低下していった。

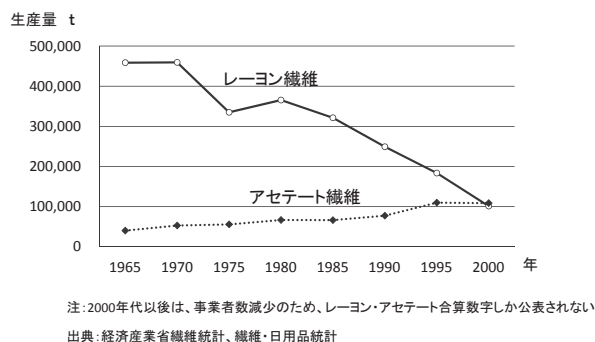


図4.5 生産ピーク後のレーヨン繊維の生産量推移とアセテート繊維の逆転

さらに日本の繊維産業全体（合成繊維—紡績—織物・編物—染色加工—縫製）が縮小した現在では数万トンの生産量にまで縮小したと推定される。2000年代には、事業者数減少により、レーヨンのみの統計数字が発表されなくなった。レーヨン繊維、アセテート繊維、合成繊維を合わせた化学繊維全体の生産量に占めるレーヨンの割合も現在では数%に過ぎなくなっていると推定される。

(2) セロファン

セロファンは、1908年にスイスの化学者ブランデンペルガーが発明し、1912年にフランスのラ・セロファン社が工業化した。1914年にはデュボン社が米

国で工業化し、1927年には硝化綿塗布防湿セロファンを開発して、需要を大きく伸ばした。

日本でのセロファンの工業化はレーヨン繊維に比べて遅れ、1926年に光進社が生産を開始した。第2次大戦前の生産ピークはレーヨン繊維と同じく1937年頃で、当時の新聞記事「満州日日新聞」(1938年7月21日)によれば約6千トンと推定される。セロファンの生産は、戦後もいち早く復活し、1950年代前半には大戦前のピークを越えた。一方、1951年にはLDPEの輸入が始まり、同年には生産性の高いインフレーションフィルム加工も始まった。安価なポリエチレンフィルムはセロファンの強力な競合品と考えられた。1958年にはLDPEの国内生産も開始されたので、セロファンは衰退すると予想された。ところが、セロファンとポリエチレンフィルムのラミネート品(ポリセロと呼ばれた)が1954年に実用化され、これが両方のフィルムの特徴(セロファンの腰の強さ、透明性、ポリエチレンの防湿性、ヒートシール性)を生かした性能を持つことから、両者は食品包装を中心に相俟って成長した。予想外の展開であった。セロファンの業界統計は、フィルム面積なので重量推定が難しいが、1950年から1970年までの20年間で23倍も拡大し、10万トンに達したと推定される。

しかし、1963年に二軸延伸ポリプロピレン(OPP)フィルムが国産化された。OPPフィルムは、透明性と腰の強さからセロファンフィルムと真っ向から競合した。当初OPPフィルムは、ヒートシール性など包装機械適性に欠けて伸び悩んだが、無延伸ポリプロピレン(CPP)フィルムやポリエチレンフィルムとのラミネートやシール方式の改善によって、1960年代後半から急速に伸び始めた。このため、セロファンの生産量は、1960年代後半に頭打ちとなり、1970年代に入ると急速に低下した。1974年にOPPフィルムの生産量がセロファンにほぼ追いつくと、その後は急速に差を拡大した。1980年にセロファンの生産量は、OPPフィルムの半分以下の約5万トンに低下した。その後もセロファンの縮小は続いたが、セロファンの特性を生かした用途があり、現在でも生産されている。最近では、生分解性という面でもセロファンは注目されている。

4.1.4 アセテート

セルロースを無水酢酸と反応させたアセテートは、第1次世界大戦中に飛行機塗料用樹脂として開発された。英国のセラニーズ社は、アセテートをアセトンに溶解し、乾式紡糸法によって1924年にアセテート繊

維の工業生産に入った。フランスのローヌプーラン社も同様な技術開発を進め、1922年にローデアセタ社を設立してアセテート繊維の工業生産を開始した。アセテートは、ニトロセルロースのような燃えやすい欠点がなく、特に映画用写真フィルムとしても使われるようになった。アセテート繊維は、通常の本綿用染料に染まりにくいために、専用の合成染料が開発された。これが後に合成繊維の染色にも活用された分散染料である。またアセテート繊維の製造と利用には、無水酢酸、アセトンなど有機工業薬品工業の発展が必要であり、モノアセチル化制御技術、乾式紡糸、溶剤回収、分散染料による染色など、ビスコース法レーヨンに比べて、はるかに高度な技術が必要であった。これらの技術は、合成繊維につながるものが多かった。

(1) アセテート繊維

第2次大戦前の日本では、有機工業薬品の発展が不十分であったために、アセテート繊維は1930年代に数社によって試作されたに止まった。本格的な工業化は1949年であった。しかし、合成繊維の本格的な工業化時期と重なったために、図4.4に示す通り、日本では、アセテート繊維は完全に合成繊維の発展に押されて低迷したままであった。

ところが、1960年代に日本でも本格的に使われるようになったタバコフィルターの原料としてアセテート繊維が採用された。タバコフィルターは、内需ばかりでなく、輸出が大きく伸びたために、アセテート繊維は現在では衣料用よりも、タバコフィルター用が中心になっている。セルロイドやレーヨン繊維と異なり、石油化学製品と競合しない独自の用途を持ったために、アセテート繊維は徐々に生産量を増やし続けている。1990年代後半には10万トンを超えるようになり、図4.5に示すように2000年代にはレーヨン繊維の生産量を追い抜くまでになった。

(2) アセテートフィルム

アセテートの繊維以外の用途として、写真用フィルムがある。写真用フィルムの不燃化のため、ニトロセルロースフィルムからアセテートフィルムへの転換が世界中で進められた。1948年にはイーストマン・コダックがトリアセテートフィルムによる不燃フィルムの工業化に成功した。日本では1953年からトリアセテートフィルムの国産化が始まった。1960年代には早くも石油化学製品であるPETフィルムがこの分野に投入された。しかし、PETフィルムは、エックス線用フィルムなどに浸透しただけで、一般の写真用

ロールフィルムにはトリアセートフィルムが使われた。ところが、1990年代末からデジタルカメラが普及し、一般の写真用ロールフィルムの生産量が2000年代に急減したために、トリアセートの写真フィルム向け需要は減少した。しかし、トリアセートフィルムは、1990年代からは液晶用偏光フィルムとして脚光を浴びるようになった。アセートフィルムは新たな機能製品として生き残った。

4.1.5 セルロースからのファインケミカル製品

セルロースはヒドロキシ基による高分子同士の相互作用が強いので、水や有機溶剤に溶けない。このヒドロキシ基の一部をエステル化またはエーテル化すると、高分子同士の相互作用が弱まり、水や有機溶剤に溶けるようになる。様々な誘導品がつくられ、ファインケミカル製品として使われている。とくに次の2つは、その中核的な製品である。

カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）は、水酸化ナトリウムで処理したセルロースにモノクロル酢酸を反応させてセルロースのヒドロキシ基をカルボキシメチルエーテルにした高分子である。エーテル化によってセルロースが水溶性になる。CMCの水溶液は粘調であり、保護コロイドを形成する。塗った後、乾燥すると透明な皮膜を形成し、接着作用がある。水溶液は生理的に無害であり、食品添加物として国内外で認可されている。このような特徴から CMC は、食品の分散安定剤、医薬品錠剤のバインダー、農薬水和剤、製紙の表面サイズ剤、内添紙力増強剤など、幅広い用途に使われている。

メチルセルロースは、水酸化ナトリウムで処理したセルロースに塩化メチルを反応させて、セルロースのヒドロキシ基の一部をメチルエーテル化して製造する。CMC と異なり、非イオン性のセルロースエー

ルである。水溶性で、水溶液は粘調なので、食品、化粧品の乳化安定剤、増粘剤、感熱紙用保護コロイド剤、医薬品錠剤のバインダーなどに使われる。

4.2 発酵法有機工業薬品を原料とする有機工業薬品・高分子

炭水化物を原料とした発酵法による有機工業薬品としては、図 4.6 に示すように発酵法エタノールと発酵法アセトン・ブタノールがある。1920～40 年代にガソリンの代用燃料、オクタン価向上剤として、エタノールとブタノールは各国とも国策で増産が図られた。この結果、豊富に供給されるようになったので、これを原料とした化学工業が生まれた。しかし、1950 年代に中東原油が世界に豊富に供給されるようになると、発酵法エタノールの燃料用需要がなくなり、発酵法による有機薬品工業は産業基盤を失った。発酵法有機工業薬品とその誘導品は、1950～60 年代に石油化学工業にほぼ吸収された。ところが、発酵法エタノール工業は、1970 年代に石油危機によってブラジルで復活し、さらに 2000 年代に米国で環境対策として突然に復活し、大発展した。

4.2.1 発酵法エタノール

発酵酒の蒸留によってエタノール濃度の高い蒸留酒を得る産業は、近代以前から存在した。しかし、その多くは、バッチ式（回分式）であり、化学工業とはいえない難いものであった。連続蒸留法の開発によって、発酵法エタノールは有機工業薬品工業になった。

(1) 発酵法エタノールの日本での始まり

陸軍火薬廠は、火薬製造用溶剤を得るためにドイツからイルゲス式蒸留装置を購入し、1902 年頃に製品を得ることができた。これが連続式エタノール蒸留装

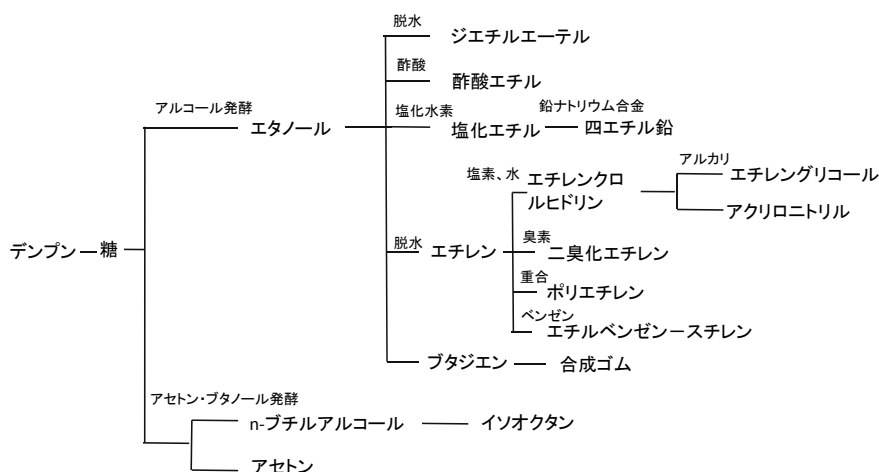


図 4.6 発酵法による有機工業薬品を原料とする製品体系

置の日本への最初の導入であった。

イルゲス式蒸留装置は、2本の蒸留塔から成る。もろみ蒸留塔は、平行に並んだスリット孔の上に切妻屋根型に曲げた板がかぶさったバブルトレイから成っている。発酵もろみは固形分が多いので、これによる詰まりを防ぐためであった。しかし、スリットからの流下が多いので蒸留効率は悪かった。もろみ塔から得られた粗エタノールは、通常のパブルキャップトレイから成る精留塔で精製された。精留後に得られるエタノール濃度は92%程度であった。

陸軍火薬廠の導入に刺激されて、日本酒精製造が1902年にイルゲス式蒸留装置を導入して旭川工場を建設した。ジャガイモを原料とした発酵法エタノールの生産を目指したが、翌年には解散した。しかし、同様な試みが、日本精製糖をはじめとして多数続いた。1919年には傾斜型もろみ塔によるギョーム式装置も導入され、1920年には、イルゲス式44基、ギョーム式24基になった。

エタノールの飲用以外の利用には酒税が大きな壁となった。このため、政府は、イルゲス式蒸留装置が導入されて間もない1906年に工業用酒精戻税法を制定した。指定した用途に関しては酒税が免除されることになった。ここに初めて、酒類とは別の化学製品としてエタノールが認められたことになる。1906年の最初の指定用途は、火薬（政府用、民需用）、煙草発酵用（政府）、ワニス（民需、以下同じ）、エーテル、石けん、タンニン酸、龍腦（ボルネオール）、食酢、セルロイドとその加工、輸出用香水、蒸気機関燃料用の12項目であった。その後、指定項目の拡大は1935年まで逐次行われた。これらの指定項目から、当時のエタノールの用途を詳細に知ることができるので、これを表4.1に主要用途別に整理した。香水、コロジオンのような製品構成成分となる用途、セルロイド加工のような加工のためにエタノールが使われる用途、ジギタリスの抽出、ジアスターゼの沈殿のような抽出・沈殿溶剤としての用途など、溶剤としての用途が多かった。

エタノールを有機工業製品の原料とする利用法としては、古くから食酢とジエチルエーテルがあった。食酢がエタノール用途全体の2割、エーテルが1割程度を占めたが、消費量は横ばいであった。ところが、1933年頃から、エーテルをはじめ、酢酸エチルなど化学原料向け需要が急速に増大し、食酢を除く有機工業製品原料用で全体の4分の1を占めるまでに増大した。この背景には、写真フィルムの国産化、ワニス・ラッカーをはじめとする塗料製品の変化などが考えられる。

表 4.1 工業用酒精戻税法によって指定されたエタノールの主要用途（1906年～1935年）

区分	具体例
製品の構成成分としての溶剤	香水、コロジオン、ワニス、ラッカー
加工用溶剤	火薬、セルロイド、擬真珠、透明石けん、煙草発酵、写真感光乳剤
抽出溶剤、沈殿溶剤	ボルネオール、タンニン酸・五倍子、ジアスターゼ、ビタミン、シトロネロール・ゲラニオール、ハイドロ亜硫酸ソーダ、ジギタリス製剤、臓器製剤
化学的改変の原料	ジエチルエーテル、食酢、エチル炭酸キニーネ、酢酸エステル、エチレンとその誘導体
その他	燃料

(2) 石油代用燃料

欧州では、第1次世界大戦によって石油の重要性が認識され、石油代用燃料として無水アルコールへの関心が高まった。1930年代には、ドイツ、フランス、イタリアその他欧州各国で、アルコール強制混用法が施行された。エタノールは、水と96%濃度の共沸混合物をつくるので、通常の蒸留で得られる共沸混合物（含水アルコール）では、ガソリンにエタノールを混用しても分離しやすい。無水アルコールにすると20%まで混用することができる。無水アルコールは共沸混合物に生石灰を作用させてつくられた。しかし、1930年頃に共沸蒸留法が開発され、無水アルコールが得やすくなった。共沸蒸留法は、ドイツではトリクロロエチレンを使用するドラビノール法、フランスではベンゼンやベンジンを使用するギノー氏法が開発された。発酵法エタノールの蒸留技術は、2.3.2で述べたリンデの低温蒸留技術の開発に大きな影響を与え、これが石油化学の基盤技術の一つとなった。同様に、無水アルコールを生産する共沸蒸留技術も石油化学では不可欠な技術になっている。

日本でも、高橋留吉が独自にトリクロロエチレンを使用する共沸蒸留法による無水アルコール蒸留法を開発した。高橋は、大阪で高橋鉄工所を営み、ボイラー、化学機械を製作していた。高橋鉄工所のもろみ塔は、もろみによる詰まりを防ぐために工夫されたバブルキャップトレイであった。1934年に千葉・流山の帝国清酒で高橋鉄工所製装置により無水アルコールの生産（年産約300kl）が始まった。翌年には、同じ高橋鉄工所製装置によって、川崎の昭和酒造で大規模な生産（1935年 約1,200kl、1936年 約4,500kl、1937年 13,500kl）が始まった。両社とも、無水アルコールから合成清酒を製造した。昭和酒造は、味の素の廃液処理のために、鈴木忠治が中心になって設立した合成清

酒会社であった。合成清酒は、1922年に理化学研究所の鈴木梅太郎らによって発明されていたが、昭和酒造の「三楽」によって広く普及した。昭和酒造は、1939年には熊本・八代に年産18,000klの工場を新設した。

一方、日本政府は欧州の動きからやや遅れたが、1937年にアルコール専売法と揮発油及びアルコール混用法を制定した。エタノールを急速に増産し、石油代用燃料とすることが目的であった。合わせてエタノール原料として芋を増産することにより、当時疲弊していた農村経済を救うことも目的とした。アルコール専売法によって、濃度90%以上のエタノールは、生産、輸入、販売のすべてが国の事業とされ、北海道から九州までジャガイモ、サツマイモを原料とする国営アルコール工場が続々と建設された。1938年から1942年の間に全国に13工場が次々と操業を開始した。おおむね年産3,600klの工場であり、一部に2倍の年産7,200kl工場もあった。それまでに操業していた民営酒造会社のエタノール工場よりは、やや大きい程度の規模であったが、昭和酒造に比べるとはるかに小規模であった。国営アルコール工場の発酵技術は、麹（こうじ）によるデンプンの糖化、酵母による糖の発酵という伝統的な技術でなく、アミロ菌による糖化、酵母による発酵であった。一方、蒸留設備は、主に高橋鉄工所製であったので昭和酒造などと同じであった。アルコール専売法施行により民営酒造会社のエタノール工場は、国からの生産委託となり、製品は国に納付することになったので自由な営業活動は次第にできなくなっていった。

アルコール専売法、揮発油及びアルコール混用法の施行によって、1937年を境にエタノールの需要量とその内訳は図4.7に示すように大きく変わった。揮発油混入用と軍需用が急速に伸びた。エタノールの燃料用需要は、1935年には1千kl未満であったが、1938年には19千kl、1940年には66千klになった。1941年から1945年までは統制期間中のために需要内訳は不明である。

需要の伸びに国営工場の建設が追いつかないので、台湾からの移入が中心となった。台湾の発酵法エタノールの生産も、日本政府の指示と技術指導で急速に整備された。台湾ではサトウキビを原料とする発酵が行われたので、芋原料のような糖化工程がなく効率が高かった。しかし、戦局が悪化し、海上輸送が困難になった1944年以後、移入量は激減した。これには、国営工場の増産や民間酒造会社への生産委託量増大によって対応した。

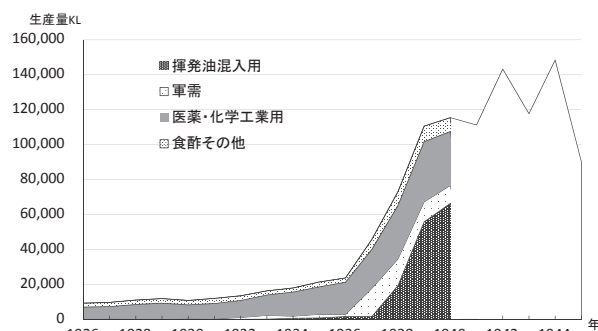


図 4.7 昭和初期のエタノール用途別需要量推移

(3) 発酵法エタノールからの化学工業の発展

図4.7には、揮発油混入用と軍需用以外に、もうひとつ大きく伸びたエタノールの需要がある。化学工業向け需要である。化学工業用需要が、1933年頃から伸び始めたことはすでに述べた。1937年から豊富に発酵法エタノールが供給されるようになったことから、これを原料とするエチレン系有機工業薬品が発展した。化学工業用需要は、1935年16千klに対して、1939年には35千klに達した。図4.6の製品体系に示すように、エタノールを脱水してエチレンを生産した。エチレンの製造には、アセチレンの部分水素化法もある。しかし、この方法では、エタンもできるのでエチレンの精製がなかなか困難であった。エタノールの脱水によるエチレン生産には、酸性白土のような固体酸触媒による固定床気相連続反応装置が使われた。工業用酒精戻税法では、すでに1928年にエチレン及びそのハロゲン誘導体が指定されているので、この頃から日本でもエチレンがつくられるようになったことが裏付けられる。

エチレンからは、エチレンクロロヒドリン、EG（不凍液原料）、二臭化エチレン（オクタン価向上剤用掃気剤）がつくられた。またエタノールから塩化エチルを経て四エチル鉛（オクタン価向上剤）が大規模に生産された。エチレンクロロヒドリンにシアン化水素を反応させて、アクリロニトリルも生産された。アクリロニトリルは、耐油性合成ゴムNBRの原料であり、不凍液は北方戦線で使われた。また、オクタン価向上剤は、航空機燃料に不可欠であった。オクタン価向上剤は掃気剤と混合して使用されるが、第2次大戦間までもっぱら米国エチル社からの輸入に依存する製品であった。これらの有機工業薬品は、いずれも極秘裏に開発された国産技術によって生産された。

図4.6に示すエタノールからエチレンを経て様々な製品がつくられる体系は、前章で述べた石油化学の製品体系、またあとで述べるアセチレンやコールタール

からの製品体系に比べると非常に特異である。すなわち有機工業薬品であるエタノールから基礎化学品にさかのぼってエチレンがつくられ、それから新たな製品体系ができる点である。当時の製品原単位が不明なので、理論原単位によって計算してみると、EG などエチレン系製品生産量から推定されるエチレン換算の生産量は1940年～1944年の間は年6～7百トンであった。あとで述べるカーバイド・アセチレン系製品（当時は圧倒的に合成酢酸が中心）から計算されるエチレン換算の生産量8～10千トンに比べると、エタノールからつくられたエチレン、さらにエチレン系製品は非常に小規模であった。ところが、発酵法エタノールの製品体系の特異性を考慮して、発酵法エタノールすべてがエチレンからつくられたと仮定してエチレン換算の生産量を計算してみると、1942年のピーク時で60～70千トン、そのうち、燃料用、食酢用を除いた化学工業用消費量はおおむね20千トンと推定される。こうしてみると、発酵法エタノール工業は、1940年代前半ではカーバイド・アセチレン工業よりも、大きな化学工業であったことがわかる。

（4）第2次大戦後の発酵法エタノール工業の衰退と復活

欧州でも、日本でも、1930年代～1940年代前半の発酵法エタノールからの化学工業の需要は大部分が軍需であった。このため、大戦後は発酵法エタノールからの化学工業が復活することはなかった。また、ガソリン代用燃料需要も失われたことから、発酵法エタノールの生産は長らく低迷した。

日本では、1960年代後半にはエチレンからの石油化学法エタノール（合成アルコール）の生産も始まり、溶剤需要、化学原料需要などを奪って短期間に発酵法を上回るほどに成長した。ところが、2度にわたる石油危機による石油化学法のコスト上昇、さらに発酵法エタノールが独占できる食品防腐剤用途（食品添加物）（脚注1）の急成長によって、発酵法エタノールは1980年代に復活し、石油化学法を再度逆転した。石油化学と競合しない需要の開拓による生き残り策の成功であった。精製技術として、フランスのメル社が開発したアロスパス式蒸留法が1950年代に技術導入された。これはいったん濃度を高くしたエタノールに、わざわざ水を加えて濃度を低くした後、再度蒸留する

方法である。エタノールと不純物との比揮発度の差を、水を加えて大きくすることにより不純物を除去する。水を使った抽出蒸留と言える。このような技術改良によってエタノール中の不純物（メタノール、フーゼル油、アルデヒド）が大きく低下したので、発酵法エタノールは食品工業向け需要の成長に対応できた。

もっとも、日本における発酵法エタノールの復活には、発酵法エタノール事業が大きく変化したことによってコスト競争力を回復したことも大きく寄与した。海外で発酵から蒸留まで行った粗留アルコールを原料として輸入し、国内で精製のみを行う工業に変わったのである。したがって国内での発酵は著しく減少した。

この背景には、石油危機後、世界では発酵法エタノール工業を取り巻く環境が様変わりとなり、粗留アルコールの安定した入手が可能になったことがあった。粗留アルコールの最大の供給元はブラジルである。輸入石油からの脱却を目指したブラジルは、石油代用燃料として、さとうきびを原料とする発酵法エタノールの生産を、石油危機直後から大規模に始めた。

米国はガソリンへのアルコール添加を2000年代に政策的に大々的に始めた。これは、自動車の排ガス対策とオクタン価向上のためである。この政策によって、図4.8に示すように、米国のトウモロコシからの発酵法エタノールの生産は10年程度の短期間に急激に増加した。最近の米国での発酵法エタノールの生産量は、1980年代初期の石油化学法エタノールの生産量に比較しても、その6倍以上の規模になっている。2010年の生産量は、ブラジルの約3倍にも達している。

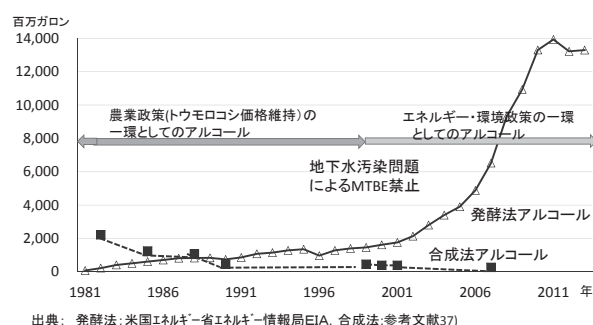


図4.8 米国のエタノール生産量推移

2010年の米国の発酵法エタノール生産量をエチレン換算（エチレンから石油化学法で合成したと想定して計算した所要エチレン量）してみると25百万トンになる。この数字は2012年の米国のエチレン生産量に匹敵する。発酵法エタノールは、2000年代以後、

（脚注1）エタノールの用途のうち、食酢、食品防腐剤など、身体に入る可能性のある分野には、世界各国とも石油化学法エタノールは使わず、発酵法エタノールだけを使っている。

10 年程度で、環境政策によって急速に復活した。

4.2.2 発酵法エタノールを原料としたポリエチレン、ポリスチレンの工業化

レーダー用高周波絶縁材料が必要になったことから、発酵法エタノールを原料に LDPE とポリスチレンが、第 2 次大戦末期の 1944 年に国産化されたことは日本の石油化学技術史の上から注目される。ここに項を改めてやや詳細に述べる。

発酵法エタノールを原料とするエチレンから LDPE、ポリスチレンが国産技術でつくられたことは、現在ではほとんど忘れられている。この 2 つの新しいプラスチックの必要性は、当時の軍にとっては切実であった。しかし、用途がレーダー用の絶縁部品だったので、非常に小規模な需要に過ぎなかった。このため、工業化されたとは言え、戦後石油化学工業の最初の工業化の規模に比べてもはるかに小さなものであった。さらに工業化が大戦末期であったために、資材、原料不足に悩まされ、最後は空襲被害を受けたために、稼働期間が短いままに敗戦を迎えた。戦後技術導入を中心とした工業化に当って、技術の継承もほとんどなかった。しかしながら、国産技術による工業化は、第 2 次大戦時点での日本の有機合成技術、高分子合成技術が到達した高さを象徴するものである。

(1) ポリエチレン

LDPE は、1933 年に英国 ICI 社で発明され、1939 年に工業化された。原料は発酵法エタノールであった。1940 年には約 100 トンが生産され、高周波絶縁材料として優れた性質を持つことが認められた。すでに第 2 次世界大戦が始まっており、ICI 社は米国海軍の要請によって米国デュポン社に技術を提供し、1943 年に年産 900 トンの工場が米国に建設された。

一方、日本は 1942 年に米軍から捕獲したレーダーの電線で LDPE の実物を初めて知り、その国産化が重要課題となった。1943 年秋に海軍から電気試験所を経て委託を受けた大阪大学呉祐吉教授―三井化学工業、野口研究所久米泰三博士―日本窒素肥料、京都大学児玉信次郎教授―住友化学工業の 3 グループで研究が進められた。

野口研究所は、少ない文献情報を頼りに、1944 年初から実験を開始し、早くも同年夏にはエチレン液化充填による製造法を確立した。驚異的なスピードであった。1944 年夏には、日本窒素肥料（現在のチッソ）水俣工場でプラント建設が始まった。海軍燃料廠から 1000 気圧の圧縮機が提供されたことから早くも

12 月末には設備が完成した。1945 年初に運転開始に成功し、3 月には野口研究所の研究者も引き上げるほど順調であった。しかし、1945 年 5 月に空襲によって全壊した。第 2 次大戦後、この国産技術は完全に埋もれてしまった。

三井化学工業は 1944 年 11 月に月産 20kg 設備の建設を始めたが、生産に至らずに終わった。京都大学は、1944 年 1 月から 40cc 反応器で研究を開始したが、3 月に少量の試料を得ただけで終戦となった。しかし、第 2 次大戦後、電電公社から再度京都大学に研究委託があって再開し、1951 年から日産 10kg の連続工業化試験を 1953 年まで行った。原料は発酵法エタノールであった。この研究を基礎に、住友化学工業は、通産省から工業化試験補助金を得て、新居浜工場内に月産 3 トンの中間試験工場を 1953 年に建設し、稼働させた。このような研究実績があったので、ICI 社が日本で技術譲渡先を探した際に、住友化学工業が選ばれた。

(2) ポリスチレン

ポリスチレンは、モノマーであるスチレンの製造法が大きな課題であった。すでに 1930 年代前半にドイツの IG ファルベン社がエチルベンゼンをアルミナクロミア触媒によって脱水素する方法でスチレンの工業生産を開始した。エチルベンゼンは、塩化アルミニウム触媒によりエチレンとベンゼンから合成した。これは、石油精製業でしばしば行われる反応である。一方、エチルベンゼンの脱水素反応は、タールが副生し、収率は良くなかった。このため、様々な迂回法が開発された。

第 2 次大戦中に日本では、図 4.9 に示すように、原料の異なる 3 つの製造法でスチレンが工業化された。エタノールからエチレン、エチルベンゼン、2-クロロエチルベンゼンを経由する保土谷化学法、アセチレンからアセトフェノン、 α -フェニルエチルアルコール（メチルフェニルカルビノール）を経由する日本有機法、バラの香料 β -フェニルエチルアルコールの脱水による塩野香料法であった。

軍からのポリスチレン工業化要請を受け、保土谷化学工業は 1938 年から研究を始めた。エチルベンゼンに塩素を作用させて、2-クロロエチルベンゼンをつくり、これを脱塩酸してスチレンモノマーとする迂回法であった。IG ファルベン法に比べると収率のよい製法と推定される。ところが、重合してできたポリスチレンは、もろく、分子量が低くて製品にならなかった。この原因は、脱塩酸反応の過程で副反応として脱水素

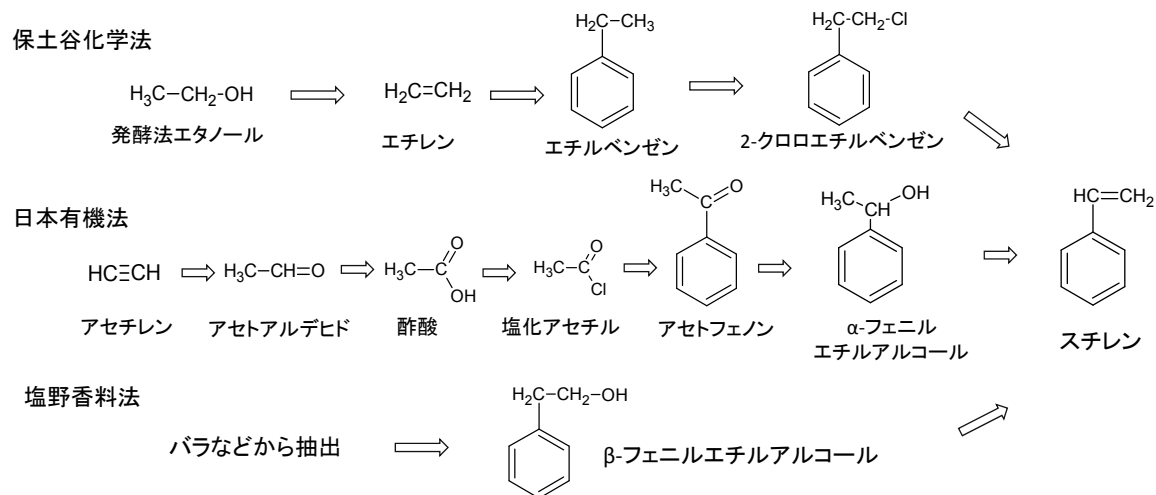


図 4.9 第 2 次大戦中に日本で工業化されたスチレンの製法

反応が起こり、微量ながらもフェニルアセチレンが生成しているためであると解明された。この不純物がスチレンのラジカル重合を停止させていた。しかし、この微量な不純物を蒸留で除去することは困難であった。これに対して、保土谷化学工業の研究者たちは、スチレンを第 1 銅水溶液と接触させてアセチレン系不純物を除去し、高分子量で誘電損失の小さいポリスチレンの合成に成功した。銅 (I) アセチリドは、アセチレン系化合物を扱う際に爆発危険性があるので、その生成に注意しなければならない物質である。それを逆に利用した見事な精製技術であった。当時の日本の化学会社の分析技術、有機合成技術の高さをうかがい知ることができる。1941 年秋から 1 年間の工業化試験を行い、1942 年秋にはエタノール原料からのエチレンを経由するポリスチレン製造技術を完成した。しかし、資材不足の中、工場建設は長引き、1944 年 8 月に東京・小松川に月産 5 トンの工場がようやく完成した。工場は順調に稼働したが、1945 年 1 月に火災が発生し、さらに 3 月には空襲を受け、結局再開できないままに終わった。

花王石鹼長瀬商会と鉄興社の合併会社である日本有機は、1940 年にポリスチレンの生産を目的のひとつとして設立された。鉄興社酒田工場でアセチレンからアセトアルデヒド経由で酢酸をつくり、さらに塩化アセチルにする。塩化アセチルをベンゼンに反応させるとアセトフェノンが得られる。アセトフェノンを日本有機の東京・平井工場に運んだ。アセトフェノンを高圧水素添加すると、α-フェニルエチルアルコールが得られる。高圧水素添加技術は、油脂から高級アルコールをつくる技術として花王石鹼が得意とした。α-フェニルエチルアルコールを脱水してスチレンを

生産し、さらにポリスチレンにした。1944 年に稼働を開始し、1945 年までに 12 トンの生産を行った。しかし、1945 年 3 月に空襲によって被災したため、その後は再開できなかった。

塩野香料は、大阪・三国で天然香料を抽出生産してきた歴史のある香料会社である。バラなどから得られる香料 β-フェニルエチルアルコールを脱水してスチレンを得る技術を自社開発し、これからポリスチレンを生産する技術を自主的に開発した。1944 年に軍需省からポリスチレン発注工場の指定を受け、月産 2 トンの能力に対して、1 トン前後の生産を続けた。大戦によって香料の営業が不振になった事態を逆転した見事な発想による発明であった。

4.2.3 発酵法アセトン・ブタノール

パスツールは、ブタノールが嫌気性細菌によってつくられることを明らかにした。1912 年にマンチェスター大学のワイツマン（後のイスラエル初代大統領）は強力な細菌を分離し、1915 年にこの細菌を使用するアセトン・ブタノール製造法の特許を取った。第 1 次世界大戦中、火薬成形加工のためにアセトンが必要だったので、この発酵法は英国、カナダで工業化された。一方、1920 年にデュボン社はニトロセルロース塗料を発明した。その溶剤として酢酸ブチルが使われたことから米国でもアセトン・ブタノール発酵が大規模に行われ、1931 年に日本でも広栄社（現在の広栄化学工業）が工業生産を開始した。原料はシヨ糖であった。

1936 年、合同酒精、宝酒造、大日本酒類製造の 3 社が共同で研究所を設立し、ブタノールから航空燃料

イソオクタンをつくる研究を開始した(脚注2)。これが戦後の協和発酵工業の発足につながる。この研究を陸軍航空本部が注目し支援した。1940年暮にはイソオクタンのサンプルを陸軍に提出するまでに至り、陸軍航空本部から工業生産を促された。この結果、すでにアセトン・ブタノール発酵を行っていた合同酒精旭川工場にパイロットプラントを建てた。発酵法エタノールと違って、発酵法アセトン・ブタノールの研究と生産は、民間会社主導で進められた。

太平洋戦争の初戦で、ショ糖を得やすい南方地域を入手したことから、政府内の意見は、発酵法ブタノールからのイソオクタン製造に傾いた。この結果、1943年に東洋紡績防府工場を転換して、アセトン・ブタノールとイソオクタンの生産を行うことになった。防府工場に400klの大型発酵槽を建設し、ブタノールの生産が1943年末から開始された。ところが、1944年に戦局悪化から南方地域の確保ができなくなり、ショ糖の入手難から、防府工場に対してイソオクタンの生産を中止し、アセトン・ブタノールに代わり、芋を原料として無水アルコールを生産するように政府から変更指示が出た。このため、1944年以後終戦まで防府工場では無水アルコールが生産された。

ブタノールは、カーバイド・アセチレンからも生産することができたが、合成法によるブタノールの国内生産は図4.10に示すように試験生産程度に止まり、ブタノールの国内生産はほぼ全量を発酵法が担った。

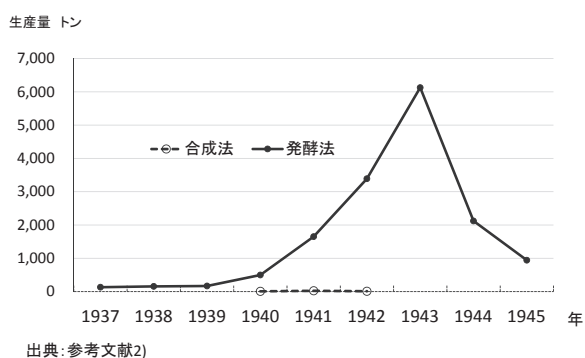


図 4.10 第2次大戦中の日本でのブタノール生産量

戦後すぐに、防府工場の運営者等によりショ糖に代わって安価な輸入糖蜜を原料としたアセトン・ブタノールの生産再開が計画された。糖蜜の輸入許可は申

(脚注2) n-ブタノールを脱水してn-ブチレンをつくり、これを異性化してイソブチレンにする。イソブチレンを二量化し、さらに還元すればイソオクタンが生成する。イソブチレンとイソブタンの反応によって、イソオクタンをつくる反応も、当時すでに知られていた。

請から2年以上もかかったが、1948年に許可された。戦後いち早く再開されたカーバイド・アセチレンからの合成法を数年して発酵法は圧倒するようになった。

ブタノールは塩化ビニル樹脂の可塑剤DBP、DOP原料として急速に需要が増大した。このため、発酵法エタノールと異なり、発酵法アセトン・ブタノールの戦後の生産回復は早かった。この状態は、1962年に石油化学法が始まるまで続いた。1960年代初頭には、ブタノール能力として発酵法が年産27千トンに対して、カーバイド・アセチレンからの合成法は年産6千トンに止まった。

ところが、石油化学法への転換が企画された1950年代後半から、石油化学法の生産コスト低下を見込んで、早くもアセトン、ブタノールの急速な値下がりが始まった。このために、発酵法会社も、アセチレンからの合成法会社も、旧設備を廃棄して、急速に石油化学法に転換することになった。この結果、石油化学法がスタートしてわずか2年で発酵法の生産は中止された。発酵法エタノールと異なって、発酵法アセトン・ブタノールは世界的にも現在まで復活していない。

4.3 油脂を原料とする有機工業薬品・高分子

油脂を原料とする主要な化学製品としては、近代化学工業の誕生以前から石けんと塗料がある。油脂をアルカリで煮ることによって石けんが古代からつくられた。

一方、乾性油(不飽和結合を多量に含む油。亜麻仁油、桐油など)や半乾性油(大豆油など)に顔料を混合した塗料も古くからつくられていた。油脂中の不飽和結合が空気中の酸素により酸化されて重合し、耐候性のある高分子となることを利用した製品であった。油脂ではないが、同じく塗料として日本・東アジアで古くから使われてきた漆も空気による酸化重合を利用している。これらの塗料の欠点は、塗布後の乾燥(重合)が遅いことだった。乾燥(重合)を少しでも速めるために、油脂に鉛、マンガン、コバルト酸化物を混合して加熱したボイル油もつくられた。

20世紀に入ると、油脂化学が発展し、図4.11に示すように油脂を原料として、多くの有機工業薬品・高分子がつくられるようになった。

4.3.1 石けん・硬化油

日本では、明治早々から石けんが輸入されて定着した。この需要を見込んで多くの新規参入者が現れた。技術は欧米からの導入であった。しかし、直火式ケン化釜、型練り技術により、まだ手工業の域を出るもの

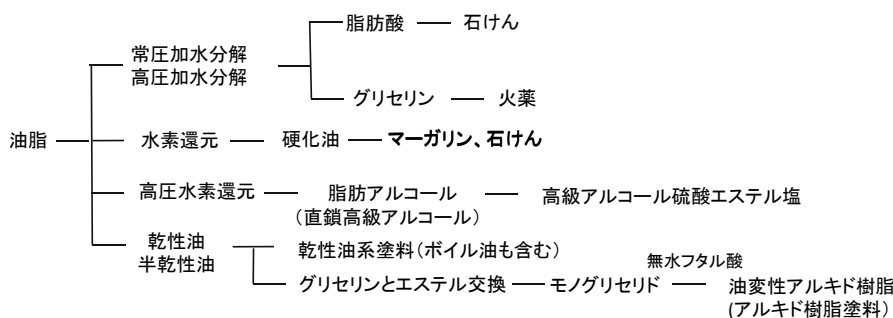


図 4.11 油脂を原料とする製品体系

ではなかった。

日本の石けん工業は、1900 年頃に近代化学工業として確立した。長瀬商会（現在の花王）は、高級石けんの製造を唱えて、蒸気式ケン化釜、機械練り技術を導入して工場形態による生産を確立した。1910 年にドイツから輸入したオートクレープ設備を使って油脂の高圧加水分解による高純度脂肪酸とグリセリンの生産が始まった。これによって、品質の良い石けんをつくることできるようになった。

グリセリンは第 1 次大戦前までは全量輸入に依存していたが、1911 年に長瀬商会が石けん廃液からはじめて粗製グリセリンを回収し、その後多くの業者が続いた。しかし、軍は火薬用に精製グリセリンが必要だったので、グリセリンを染料医薬品製造奨励法（1915 年）の対象に加えた。この法律に基づいて、1916 年に資本金 6 百万円の国策会社日本グリセリン工業が設立され、精製グリセリンがつくられるようになった。

また、ほぼ同じ大正期には油脂の水素添加による硬化油の生産も始まった。当時は魚油（いわし油など）が豊富に得られた。魚油は不飽和脂肪酸を多く含むので、ニッケル触媒を使って水素添加すると常温で固形状の硬化油になる。硬化油は、石けん原料である輸入牛脂の代替品として使われた。

4.3.2 油脂総合化学への展開

1930 年代には石けん・油脂工業から脱皮し、油脂総合化学への展開が試みられるようになった。油脂の化学展開は文章だけではわかりにくので、油脂及び油脂製品の化学構造を以下に述べることの参考に図 4.12 に示す。1930 年代初頭にドイツのベーメ社から、初めて合成界面活性剤である高級アルコール硫酸エステル塩 AS (3.4.7 (2) 参照) が輸入された。この界面活性剤は、現在もおしゃれ着洗いなどに使われる中性洗剤であるが、当時は、洗剤としての利用よりも、生地に染料を

均一に浸透させ染着させるための染色助剤として使われた。これに刺激されて、日本でも高級アルコール硫酸エステル塩を国産化する動きが活発化した。

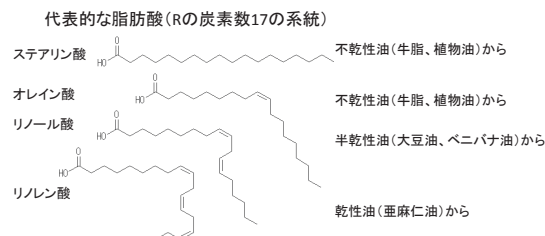
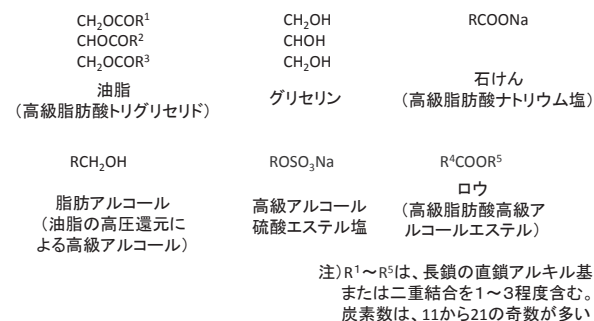


図 4.12 油脂化学製品の主要な分子構造

第一工業製薬は、マッコウ鯨油（鯨蠟）を原料とした。マッコウ鯨油の主成分は、油脂（高級脂肪酸トリグリセリド）ではなく、ロウ（高級脂肪酸の高級アルコールエステル）である。具体的にはパルミチン酸とセチルアルコールのエステルが主体である。したがってこれを加水分解すれば、高級アルコール（主にセチルアルコール）が得られ、硫酸でエステル化した。第一工業製薬は、1934 年にこの製造技術を開発し、1938 年に生産を開始した。羊毛などを傷めない家庭用中性洗剤「モノゲン」の販売を開始した。これは、日本で最初に国産化された合成洗剤である。しかし、鯨蠟からセチルアルコールを得る技術は、1910 年代に導入された高圧加水分解技術であった。油脂でなく、ロウを原料としたので、高圧加水分解技術によって高級アルコールを得ることができた。

一方、花王はヤシ油を高圧還元して高級アルコールをつくり、これを硫酸エステル化し、1938年に合成洗剤「エキセリン」として発売した。花王の技術は高圧下での水素による高級脂肪酸の還元であった。高圧還元技術は、応用範囲が広く、油脂総合化学が始まった。花王は、1939年に亜鉛触媒を使い、高温高圧下で高級脂肪酸を還元することによって α -オレフィンを得、さらにこれを塩化アルミニウムでオリゴマー化して航空潤滑油をつくることに成功した。1940年に米国が高オクタン価ガソリンと航空潤滑油の対日禁輸を開始したことから、花王は軍からの要請を受けて1941年末に年間100kl規模の航空潤滑油設備の建設に着手した。高圧還元技術は、さらにグルコースからソルビット（1943年工業化）、アセトフェノンから α -フェニルエチルアルコール（1943年工業化、4.2.2 (2)で述べたスチレンの原料）の製造にも使われた。

油脂の高圧還元による高級アルコールの生産は、戦後の油脂化学工業の復活にも貢献した。塩化ビニル樹脂に使われる可塑剤DOP用のn-オクチルアルコールの生産であった。しかし、油脂から得られるオクチルアルコールは直鎖のため、可塑剤としての性能はアセチレン・アセトアルデヒドから合成される分岐鎖のオクチルアルコールに劣ったので、その後の可塑剤の成長はアセトアルデヒド法が担うことになった。

1950～60年代、石油化学製品を原料とする合成洗剤の出現と大発展によって、石けんはもちろん油脂を原料とする合成洗剤は片隅に押しやられた。しかし、初期の石油化学系合成洗剤の急速な普及に伴って1960年代に環境問題（河川の泡公害）が起こった。これは、日本だけでなく、欧米でも同様であった。こ

の原因が究明され、合成洗剤のソフト化（脚注3）が進められることになった。油脂の高圧還元技術によってつくられる直鎖の高級アルコール、直鎖の α -オレフィンから、生分解性の良い界面活性剤がつくられるようになった。日本での合成洗剤のソフト化は、たったの6年程度で達成され、1970年代早々には完了した。洗剤のソフト化に伴って、油脂を原料とする高級脂肪酸、高級アルコールが大型化学製品として復活した。油脂総合化学は、石油化学と結びついて新たな発展を始めた。

4.3.3 油変性アルキド樹脂

古くからの乾性油系塗料に対して、ニトロセルロースと有機溶剤から成るニトロセルロース塗料は、乾燥が早かったために、米国で勃興しつつあった自動車工業と結びついて1920年代に急成長した。

これに対して、乾性油、半乾性油と無水フタル酸を原料とした油変性アルキド樹脂が1920年代後半に開発されたことによって、油脂は塗料原料として生き残った。油脂（高級脂肪酸トリグリセリド）をグリセリンと反応させると、エステル交換が起こり、図4.13に示す高級脂肪酸のモノグリセリド、ジグリセリド（脚注4）の混合物が生成する。これに無水フタル酸を反応させると、ヒドロキシ基を2つ持つモノグリセ

（脚注3）環境中での生分解性の悪い洗剤をハード、生分解性の良い洗剤をソフトと言う。

（脚注4）グリセリンの分子構造は、 $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ であり、油脂（高級脂肪酸トリグリセリド）は、アルキル基をRと書くと、 $\text{CH}_2\text{OCOR}^1 - \text{CHOR}^2 - \text{CH}_2\text{OR}^3$ の分子構造になる。グリセリンと油脂をエステル交換すると、油脂のアルキル基が1つ、または2つ外れてヒドロキシ基OHになる。これがジグリセリド、モノグリセリドである。

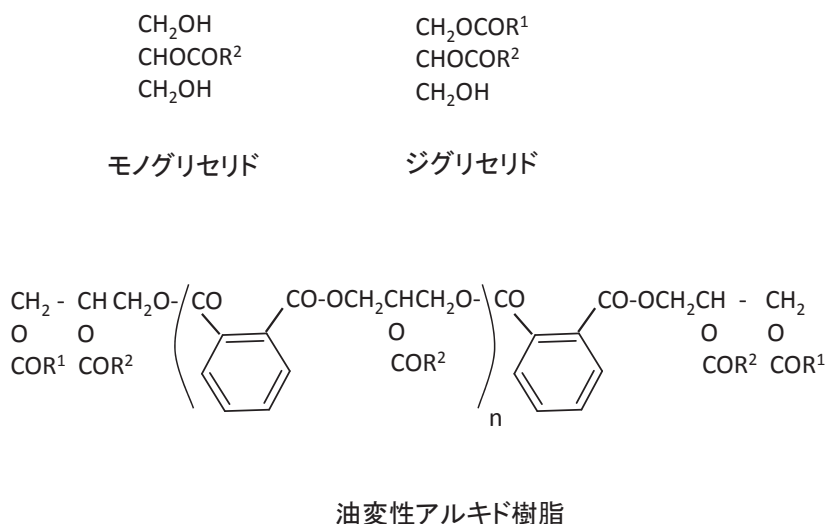


図 4.13 グリセリドと油変性アルキド樹脂の分子構造

リド分子がいくつか連結される（オリゴマー化）。ヒドロキシ基を1つしか持たないジグリセリドは、この連結延長を止める働きをするので、オリゴマー分子の長さの調節に使える。高級脂肪酸に含まれる不飽和結合は図4.13の R^1 、 R^2 の中にそのまま残っているので、塗料として塗布後は、乾性油塗料と同様に空気中の酸素による酸化重合が起こる。これが図4.13に示すアルキド樹脂である。

アルキド樹脂は、オリゴマー1分子中の不飽和結合の数が、元の不飽和油脂に比べて多いので、乾燥が早くなり、しかも耐候性、屈曲性に優れた塗膜ができる。ボイル油と同じようにアルキド樹脂に、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛などを加えると、乾燥が一層早くなる。日本では1930年代初頭にアルキド樹脂が国産化され、フタル酸樹脂とも呼ばれた。

戦後は、アルキド樹脂とアミノ樹脂（ブチル化メラミンホルムアルデヒド樹脂、ブチル化尿素ホルムアルデヒド樹脂など）の混合物であるアミノアルキド樹脂塗料が焼付型塗料として1948年に登場した。しかし、石油化学工業の国産化、発展とともに、多くの石油化学系高分子が塗料に使われるようになり、油脂を使った塗料の位置づけは大きく低下した。そのような流れの中でも、エポキシアルキド樹脂塗料のような石油化学系塗料と油脂系塗料の良さを生かした製品がつけられている。

4.3.4 バイオディーゼル油

油脂の化学展開については、近年、大きな変化があった。2003年EUによるバイオ燃料指令などにより、温室効果ガス削減のために再生可能資源の利用が急速に図られるようになった。その一例が、すでに述べた米国での発酵法エタノールの急激な増産である。この動きは、油脂にも及んでいる。パーム油、ナタネ油、ヒマワリ油などを原料としたバイオディーゼル油の欧州での利用の急増である。バイオディーゼル油は、油脂（高級脂肪酸トリグリセリド）をメタノールとエステル交換して生産される高級脂肪酸メチルエステルである。技術的には、高級アルコールの生産の一工程として、すでに使われてきたものに過ぎない。しかし、パーム油生産量が、1995年の30万トンから2009年には4,100万トンに急増したように、自動車燃料として使われるのでバイオディーゼル油の生産量は巨大である。

4.4 石炭を原料とする有機工業薬品・高分子

石炭を原料とする森は、石炭化学と呼ばれ、石油化学が誕生する前、また誕生後も長らく大繁栄した。石炭化学の森には大きなものが3つあり、いずれも大きく発展した森なので一つずつ節を改めて説明する。カーバイド・アセチレン化学の森、コールタール・芳香族化学の森、コークス・合成ガスの森である。

この他にも石炭化学を乾留した際に生成するガス（コークス炉ガスとか、石炭ガスと呼ばれる）を利用する森もあった。コークス炉ガスの主成分は水素と一酸化炭素であり、都市ガスに広く利用された。また、これを原料にアンモニア工業も誕生した。コークス炉ガスには、水素、一酸化炭素以外にも様々な物質が含まれている。アンモニア、硫黄化合物、炭化水素などである。炭化水素の中にはエチレンもあった。コークス炉ガスからエチレンを取出し、精製し、有機工業薬品の原料とすることは難しい。日本では、ほとんど行われなかった。しかし、ドイツでは行われ、第2次世界大戦中は発酵法エタノールの脱水、アセチレンの部分水素添加に次ぐエチレンの重要な供給ルートとなり、EGなどが生産された。ただし、コークス炉ガスの森は、有機工業薬品としては小さな森であったので、これ以上の説明は省略する。

4.5 カーバイド・アセチレンを原料とする有機工業薬品・高分子

カーバイドは、石炭の乾留によってつくられるコークスを原料とするので、石炭化学の森のひとつである。カーバイドは、電気炉の中、2000℃以上で生石灰とコークスを反応させて製造されるので、電気を大量に消費し、電気化学工業のひとつにも数えられる。

石灰窒素は、カーバイドに1000～1100℃で窒素気流を通じて製造する。石灰窒素は、そのまま窒素肥料になる。また、石灰窒素は、水蒸気と反応させるとアンモニアが生成するので、これを硫酸に吸収させて硫酸アンモニウム（変成硫安）の形で窒素肥料として使うことも可能である（脚注5）。カーバイドを常温で水と反応させると、アセチレンが発生する。この反応は1862年にドイツのウェーラーによって発見された。ウェーラーは、有機化学の創始者のひとりである。

（脚注5）窒素と水素から直接つくられたアンモニアを原料とする硫酸アンモニウム（硫安肥料）を合成硫安と言う。これに対して、石灰窒素に水蒸気を反応させて得たアンモニアを原料とする硫安を変成硫安と言う。カプロラクタムなど、硫安以外の化学製品を製造する際に、廃硫酸の処理などのために生産される硫安を回収硫安、石炭乾留の際に発生するコークス炉ガスに含まれるアンモニアから生産される硫安を副生硫安と呼んでいる。

カーバイドの工業化の数年後に石灰窒素が工業化されたのに対して、アセチレン化学工業の発足は、ウェーラーの発見の約 50 年後の 20 世紀に入ってからである。

4.5.1 カーバイド

カーバイドは、1894 年に米国のユニオンカーバイド社によって工業化され、また欧州でもほぼ同時期に工業化された。アセチレンは、当初は照明用アセチレンガスとして使われた。鉱山坑内の照明のようなハンディな用途に安全灯が開発された。その後、カーバイドの製造は、電気炉が単相電流から三相電流へ、炭素原料が木炭から無煙炭、さらにコークスへと改良が重ねられ、1915 年には 1 万 kW の大型電炉が建設されるようになった。

石灰窒素の生成は 1897 年にドイツで発見された。その後、炉の改良が重ねられて、1908 年にフランク・カロ炉が工業化された。空気中の窒素から、窒素肥料を大規模に生産でき、またアンモニアを生産することもできるので、1909 年に米国ナイアガラ・フォールズにアメリカン・サイアナミド社が設立されるなど、世界各地に、石灰窒素・変成硫酸工場が建てられた。

日本では、1902 年に仙台・三居沢で藤山常一・野口遵が 50kW 電気炉によってカーバイドの生産に成功した。その後、野口は日本窒素肥料（現在のチッソ）を設立し、1908 年に水俣でドイツ製 3000kW カーバイド炉 4 基の工場を建設し、石灰窒素の生産を始めた。一方、藤山は 1912 年に苫小牧に北海カーバイド工場（現在のデンカ）を建設した。1916 年に大牟田工場（福岡県）を、1921 年に青海工場（新潟県）を開設し、カーバイド、石灰窒素、変成硫酸事業を大

く展開した。

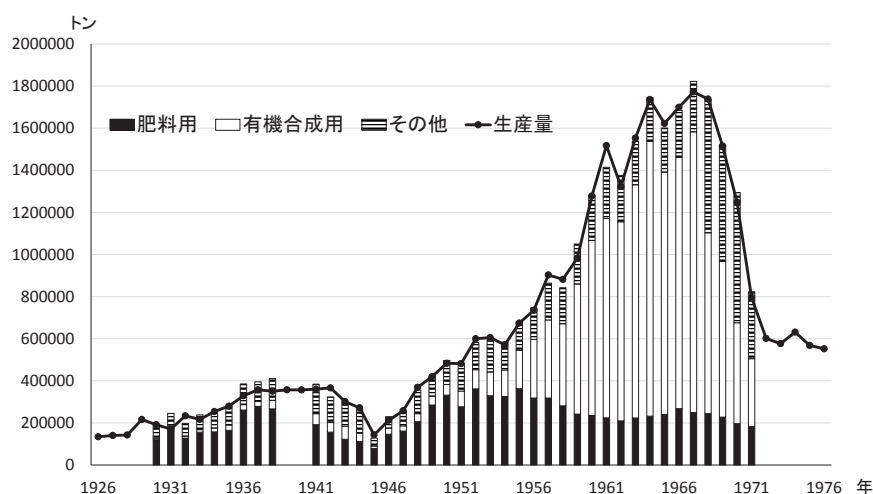
図 4.14 に示すように、1950 年頃まで、カーバイドの用途の 5～8 割が肥料用、2～3 割が照明、溶接・切断用であった。

窒素と水素からのアンモニア直接合成は、ドイツで BASF 社により 1911 年に工業化された。これは、カーバイドからの窒素肥料製造に競合する技術であった。アンモニア直接合成は、1920 年代には世界に普及し、日本でも 1923 年、日本窒素肥料が延岡（現在の旭化成）でイタリアのカザレー法によって工業化したことを皮切りに 1920 年代、1930 年代に続々と多くの会社がアンモニア直接合成に参入し、合成硫酸を製造した。しかし、合成硫酸が出現してもカーバイドの肥料用需要が大きく減少に転じるようなことはなかった。第 2 次大戦後も肥料増産の要請に、カーバイド工業はいち早く対応して復活した。

カーバイドの消費内訳では、1950 年代以後、肥料用が減少し、代わってアセチレン化学工業向けが急激に増加し、カーバイド需要の中心となった。しかし、1960 年代になると、アセチレン化学は、石油化学の追い上げを受け、1960 年代末にはほぼ消滅したので、カーバイドの生産量も、1965 年をピークにして、それ以後急激に減少した。

4.5.2 アセチレン化学工業

カーバイドからのアセチレンを原料とするアセチレン化学工業は、1916 年ドイツのワッカー社によって始まった。アセチレンと水の反応によるアセトアルデヒドの生産であった。すぐにドイツ、カナダ、米国で多くの会社が参入したので、木材乾留工業が消滅した



出典：1926～1960年は参考文献25) 1961～1970年は通産省化学工業統計
1972年以後は消費内訳統計が廃止された

図 4.14 カルシウムカーバイドの生産量と需要内訳推移

ことは4.1.1で述べた。

日本では1928年に日本合成化学工業が合成酢酸製造の中間体としてアセトアルデヒドの生産を開始した。日本では、これ以後、約40年間、アセチレン化学工業が展開された。1950年までの日本のアセチレン化学工業は、ほとんどアセトアルデヒド、合成酢酸の生産が主体であった。図4.14に示すように、この約20年間のカーバイドの全消費量に占める有機合成用（アセチレン化学工業向け）の割合は、第2次大戦期を除けば1割以下であった。

これに対して1950～60年代には有機合成用が急激に増加した。それに伴ってカーバイド生産量も戦前の最高値をはるかに超える急激な増加を示した。その主役は塩化ビニルであった。塩化ビニルは、もっぱら塩化ビニル樹脂の生産に使われた。アセチレン化学も、モノマー、高分子の需要を得ることによって、急速に規模を拡大した。そのほかにも、図4.15に示すように、酢酸ビニル、塩素系溶剤など多くの有機工業薬品がアセチレンから生産された。

ところが、1960年代末にカーバイド生産量は急速に減少した。その主要原因も有機合成用であった。アセチレンからつくられたアセトアルデヒドも、塩化ビニルも、その他のアセチレンからの有機工業薬品のほとんどすべてが石油化学法に切り替えられ、アセチレン化学工業は急速に消滅した。電力単価が上昇し、カーバイド法によるアセチレンが、石油化学基礎製品に対抗できなくなった上に、ヘキスト・ワッカー法、オキシ塩素化法など、石油化学基礎製品を原料とする有機工業薬品の低コスト製造法が続々と開発されたことが主要な要因であった。

以下にアセチレン化学工業の主要な製品と技術について述べるとともに、第2次大戦の直前に有機工業薬品工業の振興を図った日本の産業政策について述べる。

(1) アセトアルデヒド

酢酸、アセトンの供給は、19世紀後半から木材乾留工業によって行われてきた。しかし、上述したように第1次大戦中にドイツのワッカー社によって、アセチレン法アセトアルデヒドが工業化された。アセトアルデヒドから酢酸マンガンに触媒として安価な酢酸が生産されるようになったので、第1次大戦後は合成酢酸がドイツから世界に輸出され、木材乾留工業は消滅の危機に陥った。日本でも合成酢酸の国産化が検討され、ドイツIGファルベン社と技術導入の交渉が重ねられた。しかし、条件が折り合わなかったため、大日本酢酸製造組合4社は、大阪市立工業研究所の指導の下、各社の研究成果を持ち寄って共同研究を開始した。1927年には工業化試験も終了した。同年、大日本酢酸製造組合4社は共同出資して日本合成化学研究所（現在の日本合成化学工業）を設立した。原料のカーバイドが必要なことから、カーバイド生産者である揖斐川電気工業（現在のイビデン）の隣接地に大垣工場を建設し、1928年に月産60tで生産を開始した。1930年に実施された金輸出解禁によって、合成酢酸、合成メタノールなどの輸入が急増したため、日本合成化学工業出資4社は自社の木材乾留事業の急速な縮小を迫られ、代わって日本合成化学工業の合成酢酸の生産能力を増強した。

アセトアルデヒドからは、酢酸を経て、酢酸石灰の熱分解により、アセトンが生産された。また、アルカ

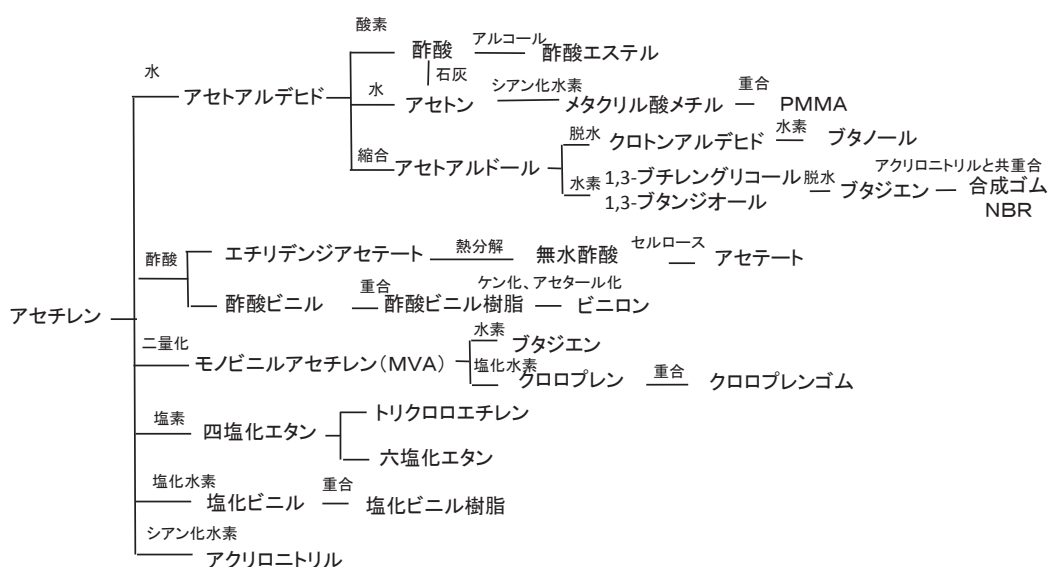


図 4.15 日本でアセチレンを原料として工業化された製品体系

リ触媒によって、アセトアルデヒドをアルドール縮合し、さらに脱水してクロトンアルデヒド $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ を得、水素添加して、ブタノールを得ることもできた。日本合成化学工業は、1939年にカーバイドからの一貫生産によるアセトン、ブタノールの生産拠点として熊本工場（宇土市）を建設した。この工場では、アセトアルデヒド、酢酸を原料とせず、アセチレンと多量の水蒸気を酸化鉄または酸化亜鉛触媒を用いて、直接にアセトンを合成した。ただし、水素、二酸化炭素が副生する。しかし、図 4.16 に示すように、1940年代はショ糖、1950年代は糖蜜を原料とするアセトン・ブタノール発酵が始まると、アセチレンからの合成法は発酵法に押され、低迷した（4.2.3 参照）。アセチレンを原料とする有機工業薬品には、当初はアセトアルデヒド・酢酸以外に大きな製品がなかった。

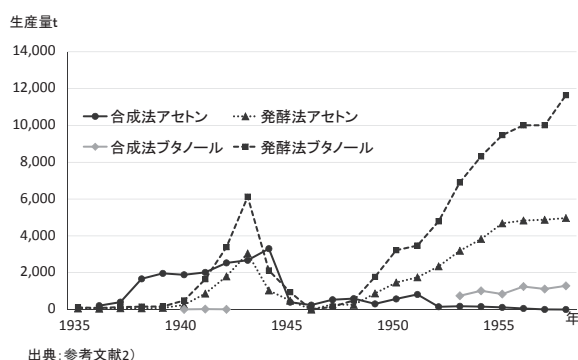


図 4.16 昭和 10～30 年代初期、アセトン・ブタノールの生産量推移

(2) 有機合成事業法

日本で、大規模な有機工業薬品工業や合成高分子工業が本格的に発展するのは、戦時経済体制が強くなった 1930 年代後半からである。それを象徴する法律として、1937 年制定の人造石油製造事業法、アルコール専売法、1940 年制定の有機合成事業法がある。人造石油製造事業法は、石炭を原料に石油を合成することを国策として進めることを目指した。これについてはあとで、合成ガスからの製品の節（4.7.2）で述べる。アルコール専売法は石油代替燃料として発酵法無水エタノールの急速な増産を国策として進めた。これについては、すでに 4.2.1 で述べた。

有機合成事業法は、有機合成事業の急速な発展を図ることを目的とした。このために、主要な有機合成事業を政府の許可制として自由な参入を制限する半面、許可事業者に対しては、社債発行の商法特例、必要があれば土地収用の権利付与、事業の確立を妨げるおそれのある物品の輸入制限、製造奨励金交付などの保護を与えた。さらに特に国防産業として重要な有機合成

事業（合成ゴム、合成トルエンなど）に対しては、一定期間所得税、営業税などの課税免除、必要な輸入機械の輸入税免除、試験研究奨励金の交付などの保護策を追加した。

有機合成事業法により生産を拡充、または至急企業化が必要とされた有機工業薬品・高分子として 18 品目（表 4.2）が指定された。その多くは、カーバイド・アセチレンを原料とする有機工業薬品、高分子であった。このうち、1945 年までに、カーバイド・アセチレンを原料に工業生産と言える状態にまで行った製品は、アセトアルデヒド、酢酸、酢酸エステル、アセトン、酢酸ビニル（酢酸ビニル樹脂）、無水酢酸（アセテート）、トリクロロエチレン、塩化ビニル（塩化ビニル樹脂）、メタクリル酸メチル（メタクリル樹脂）、ポリスチレンであった。このほか、クロロヒドリンは、すでに述べたようにエタノール原料からエチレンを経由してつくられ、またポリスチレンもすでに述べたように、アセチレン以外にも、エタノールや香料 β -フェニルエチルアルコールを原料とするルートからも少量生産された。合成ゴムについては、次項で述べる。メタノールは、有機合成事業法制定前から合成ガスを原料に生産されていた。合成タンニン、新田化学工業、日本化成工業（現在の三菱化学）、三井化学工業で工業化された。三井化学工業の製法は、亜硫酸パルプ廃液を原料とする方法であった。

表 4.2 有機合成事業法による 1941 年 1 月指定の 18 品目

指定品目	法律で期待した原料
アセトアルデヒド、酢酸、アセトン、ブチルアルコール	カーバイド・アセチレン
トリクロロエチレン	カーバイド・アセチレン
クロロヒドリン	発酵アルコール・エチレン
メタノール、ホルマリン	合成ガス
ビニル系重合物、アクリル系重合物、スチレン系重合物、ブチレン系重合物、重合繊維	カーバイド・アセチレン その他
ブタジエン系ゴム、クロロプレン系ゴム	カーバイド・アセチレン
ベンゼン、トルエン	カーバイド・アセチレン
鞣剤(タンニン)	コールタール

注) 法律で期待した原料は、筆者が推定して作成した。
なお、航空機燃料として期待されたイソオクタンは、人造石油製造事業法による

一方、ベンゼン、トルエンについては、従来のコールタール（主に製鉄用コークス生産の副生物）からの分留ではなく、カーバイド・アセチレンを原料に合成による生産が期待された。東京工業試験所が 1938 年に技術を開発し、有機合成事業法制定前に日本カーバイドが年産 400t 規模で工業化した。しかし、それを 3 倍に拡張することすら、終戦までに間に合わなかった。

なお、有機合成事業法でなく、人造石油製造事業法の対象とされた航空機燃料イソオクタンの合成につい

ては、終戦までに国内生産はなく、日本窒素肥料の朝鮮における子会社であった朝鮮窒素肥料興南コンビナート竜興工場で1942年から大規模に生産された。終戦時点における年産能力は、アセトアルデヒド45,000t、ブタノール30,000t、イソオクタン20,000klであった。日本国内では得られない大規模な水力発電を使い、当時の有機工業薬品の生産としては、けた外れの巨大な規模であった。アセチレン－アセトアルデヒド－ブタノール－脱水・異性化・二量化・水素添加の工程を経てイソオクタンが合成された。アセチレンからブタノールについては日本窒素肥料の技術、ブタノールからイソオクタンについては海軍燃料廠が開発した技術を使った。

有機合成事業法が施行された1940年から1945年の間は、図4.14に示すように、カーバイドの消費は肥料用が抑制され、有機合成用、鉱山照明用、溶接・切断用が推進された。このため、有機合成用の割合は、この時期の前後が1割以下であるのに対して、この期間だけは、15%前後で推移している。用途は、もっぱら軍需であった。

有機合成事業法は、日本の大規模な有機工業薬品工業や高分子工業が発展する契機となり、1950年代に大規模な石油化学工業が短期間に導入される基盤をつくった。また、これら事業法と呼ばれた産業振興法が、1950年代から1980年代まで石油化学工業への日本政府の強い政策介入の発想の原点となった。

(3) 合成ゴム

合成ゴムの工業化は、第1次大戦中、海上封鎖を受けたドイツで、バイエル社によって世界で初めて行われた。2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンを重合したメチルゴムであった。アセチレンから合成したアセトン、金属マグネシウムを使ってピナコールカップリングさせ、さらに脱水してジメチルブタジエンを生産し、これを重合した。第1次大戦中に2千トンの合成ゴムが生産されたが、戦後は天然ゴムに性能面で劣るために衰退した。第1次大戦後、ドイツ、米国でブタジエン

の製造法と重合法の研究が盛んに行われた。その中で、ブタジエンとスチレンの共重合体の性能が一番良く、天然ゴム用途に広く使えることが分かった。ブナS、現在の名称ではSBRである。1929年にIGファルベン社は、ドイツ、米国で特許を取得し、1934年には試験工場を建設した。一方、デュボン社はクロロプレンの乳化重合によりCRを開発し、1932年に工業生産を開始した。CRは天然ゴムの代替にはならなかったが、耐油性に優れ、独自の用途が生まれた。スタンダード石油（ニュージャージー）社は、イソブチレンとイソプレンの共重合体であるIIRを開発し、1943年に工業生産を始めた。IIRはガス透過性が小さくタイヤチューブに使われた。

第2次大戦中は、開戦早々に日本が東南アジアを占領したことから、米国は国策として合成ゴムの開発・生産に注力せざるを得なくなった。米国でのSBRの生産量は、1942年に2.4千トンだったが、1943年に18万トン、1944年に67万トン、1945年に72万トンに達した。ドイツも終戦時に年間15万トンの生産能力を持ち、1944年には11万トン生産した。

日本での合成ゴムの工業化は、有機合成事業法制定の大きな目標であった。第2次大戦中に日本で合成ゴムを生産した会社、製法、製品を表4.3に示す。1935年に商工省大阪工業試験所は合成ゴムの研究を始め、まずエタノールから酸化マグネシウム触媒により、脱水・二量化・脱水素によってブタジエンを得る方法（アルコール法）を確立した。塩化第一銅によるブタジエンの抽出法も完成し、1938年に日産10kgのプラントを建設した。さらに金属ナトリウムによる重合、アクリロニトリルやスチレンとの共重合も研究した。1939年に大阪工業試験所の多くの技術者が日本化成工業（現在の三菱化学）に移り、有機合成事業法の適用を受けて日産1tのブタジエンプラントを1942年に完成した。これからNBR系合成ゴムを生産した。

一方、京都大学の古川淳二教授はモノビニルアセチレン（MVA）還元法によるブタジエン製造技術を完成した。この技術は、アルコール法に比べてブタジエ

表 4.3 第2次大戦中、日本で工業生産された合成ゴム

	会社名	工場	製造方式	年産t	
				公称能力	実働
クロロプレンゴム系	日本カーバイド工業	魚津		200	1/3
NBR系	三井化学工業	三池	アルドール法	300	1/2
	日本化成工業	黒崎	アルコール法 MVA法	300	1/2
	住友化学工業	新居浜	MVA法	60	
	鐘淵工業	鳥飼	MVA法	300	プラント完成のみ

出典：参考文献1)

ン製造工程が簡略化され、設備費が安かった。日本化成工業は、MVA 還元法による NBR プラントも建設したが、原料不足のため満足な生産に至らずに終戦となった。住友化学は京都大学のパイロット試験設備を新居浜工場に移設し、別途アクリロニトリルプラントを建設して NBR 系合成ゴムを少量ながらも生産した。鐘淵工業も、MVA 法によるブタジエンから NBR プラントを 1945 年初めに完成させたが、空襲などで十分な生産ができないままに敗戦を迎えた。

三井鉱山は、1937 年から自社で研究を開始し、アセトアルデヒドの二量化によるアセトアルドールを経由するブタジエン製造法（アルドール法）を完成し、さらに NBR 系合成ゴム生産技術も開発した。1941 年に有機合成事業法の適用を受けて日産 1 t のブタジエンプラントの建設に着手した。同時にアクリロニトリルプラントも建設し、1944 年から NBR 系合成ゴムを終戦まで生産した。

日本カーバイド工業は、大阪大学小竹無二雄教授の研究を基に、クロロプレンゴムの研究を進めた。触媒をデュボン社の塩化アンモニウムでなく、アミノ塩酸を使う製法を開発した。1943 年に魚津工場に日産 1t プラントが完成したが、原料・資材不足のため、生産量は公称能力を大幅に下回った。

日本政府・軍は、開戦前までは SBR なども含めた幅広い合成ゴムの開発の必要性を重視していた。ところが、開戦早々に南方地域を占領したので、天然ゴムが豊富に入手できるようになった。このため、合成ゴムの開発と生産奨励は耐油性の高い NBR 系、クロロプレン系に限るようになった。1943 年以後、戦局悪化によって天然ゴムの入手が困難になった頃には、国内の資材不足も著しくなり、いくら政府が支援しても、汎用合成ゴムプラントを建設することは不可能となった。

(4) 塩化ビニル、塩化ビニル樹脂

日本は、1945 年の敗戦によって、軍需が一挙に消滅した。カーバイド工業は、図 4.14 に示すように、再び肥料向けが中心となった。敗戦後の食糧難、物資難のため、肥料需要が順調に伸びたことからカーバイドの生産量も復活した。カーバイドの消費に占める有機合成用の割合は、再び 1 割に逆戻りした。しかし、酢酸製造会社の中では、従来の酢酸用途（溶剤、酢酸エステル、食酢）でない大型需要を開拓しようとする動きが始まった。ひとつは無水酢酸によるアセテート繊維の工業化であった。もうひとつは、酢酸ビニルからの製品展開であった。酢酸ビニルからは、酢酸ビニ

ル樹脂、ポリビニルアルコール、合成繊維ビニロンが得られた。1949 年に国産合成繊維の期待を担って、ビニロンの生産が倉敷レイヨン（現在のクラレ）によって開始された。続いて京都大学桜田一郎らの開発した技術により、大日本紡績（現在のユニチカ）がビニロンの生産を開始した。またアセテート繊維の工業生産は、技術導入によって 1955 年に帝人、その翌年には三菱レイヨン系の菱光アセテートによって開始された。

無水酢酸と酢酸ビニルは、製造面でも関連があった。図 4.15 に示すように、酢酸とアセチレンの反応によって、酢酸ビニルとエチリデンジアセテートが併産する。低温を保ちながら、アセチレンを過剰に供給すると酢酸ビニルの収率が上がり、逆にするとエチリデンジアセテートが多く得られる。エチリデンジアセテートを熱分解すると無水酢酸とアセトアルデヒドが得られるので、アセトアルデヒドは酸化して酢酸として再利用する。

しかしながら、第 2 次大戦前からアセチレン化学工業の中心となってきたアセトアルデヒド-酢酸の製品系列とはまったく別の大型需要が 1950 年から生まれ、短期間にアセチレン化学工業の主役になった。それは塩化ビニル-塩化ビニル樹脂であった。

塩化ビニルは、アセチレンに塩化水素を反応させて合成される。塩化ビニルの乳化重合によって、塩化ビニル樹脂が得られた。塩化ビニル樹脂は、1920 年代末にドイツで、1930 年代初めに米国で工業化された。日本には 1937 年に商品見本が輸入され、すぐに国産化の動きが始まった。1941 年に日本窒素肥料が、カーバイドの新用途開拓を目指して、塩化ビニル樹脂の工業化（月産 3t）を水俣工場で行った。モノマー、ポリマーの製造技術とも自社で開発した。1939 年には酢酸ビニルとの共重合体も生産された。しかし、日本窒素肥料水俣工場は 1945 年、空襲によって破壊された。

敗戦後、欧米の技術、市場情報が開放されるとともに、1948 年には米国から塩化ビニル樹脂スクラップが輸入され、十数社の加工会社に分配されて研究された。1950 年から欧米の塩化ビニル樹脂加工機械が続々と輸入されるようになった。輸入塩化ビニル樹脂によって、電線被覆、フィルム、シート、レザー、ベルト、チューブ、ホースなど多くの成形加工製品がつくられるようになった。このような市場の動きを見て多くの企業が塩化ビニル、塩化ビニル樹脂の国産化に参入した。戦時中から生産していた新日本窒素肥料が 1949 年に月産 5t で生産を開始したのについて、1950

年から51年に、日本化成工業（後に三菱モンサント化成工業として1951年に工業化）、三井化学工業、鐘淵化学工業、鉄興社、電気化学工業など多くのカーバイド・アセチレン製造会社が参入した。さらに戦時中に塩化ビニル樹脂の試験生産を行っていた横浜ゴムは、日本軽金属、古河電工とともに、米国グッドリッチ社と合併で1950年に日本ゼオンを設立した。三菱モンサント化成工業、日本ゼオンが、懸濁重合法によって塩化ビニル樹脂の生産を始めると、乳化重合法に比べて製品品質が優れたことから、他の国産塩化ビニル樹脂会社も、外国技術導入によって1952～53年に一斉に懸濁重合法に切り替えた。

塩化ビニル樹脂の生産量の伸びは驚異的であった。図4.17に示すように、アセチレン化学工業発足以来の主流を占めてきた酢酸はもちろん、酢酸系製品として戦後成長が期待されてきた無水酢酸・アセテートも、酢酸ビニル・ビニロンも瞬く間に追い抜き、アセチレン化学工業の主役の座についた。

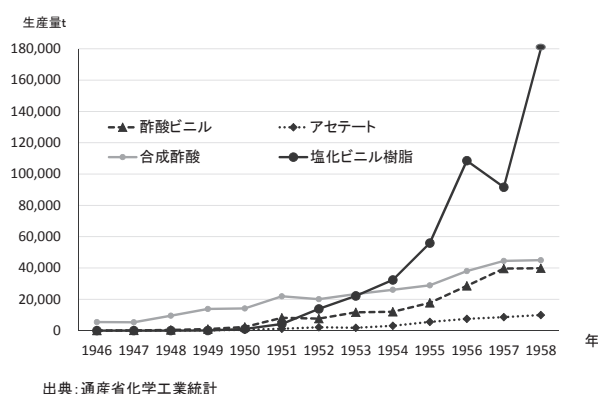


図 4.17 第2次大戦後の主要なアセチレン系製品の生産量推移

(5) レッペ反応

日本ではアセチレン化学の工業展開は、図4.18に

示すように主に常圧での反応であった。常圧でのヒドロキシ基の付加反応によるアセトアルデヒド、酢酸ビニルの合成、塩素や塩化水素の付加反応によるトリクロロエチレン、塩化ビニルの合成が主体であった。その他の多彩なアセチレン系有機工業薬品は、主にアセトアルデヒドを中間体として合成された。アセチレンの二量化反応や熱分解反応は、製品の生産までにはほとんど至らなかった。

これに対して、ドイツではIGファルベン社のレッペ(Walter Reppe)によって、爆発的分解の危険性のある加圧アセチレンの基礎研究が積み重ねられ、安全な取扱い技術が開発された。続いてレッペは、図4.19に示す重要な4つの反応を見出し、アセチレン化学を体系化した。

常圧でのヒドロキシ基、ハロゲン化水素の付加反応は、加圧では図4.19に示すように、活性水素を持つアルコール類、フェノール、カルボン酸、アミン、アミド、イオウ化合物が三重結合に付加し、ビニル化合物を生成するビニル化として一般化された。また二量化反応は、加圧では三量化、四量化の環化オリゴマー化に拡張された。環化重合とよばれることもある。

一方、常圧のアセチレン反応では見いだされなかった反応が、図4.19に示すエチニル化とカルボニル化である。エチニル化は、アセチレンの炭素三重結合を保持しながら、メチン水素（炭素-炭素の三重結合のすぐ横にある水素）が反応する。特に、アセチレンとホルムアルデヒドのエチニル化反応によって1,4-ブチンジオールをつくり、これを水素化、さらに脱水してブタジエンにする製法は、第2次大戦中にドイツで工業化された。ドイツで生産された合成ゴムの原料であるブタジエンのひとつの製法であった。カルボニル化は、アセチレン、一酸化炭素、活性水素を持つ化合物を、コバルト、ニッケル、鉄のカルボニル錯体を触媒にし

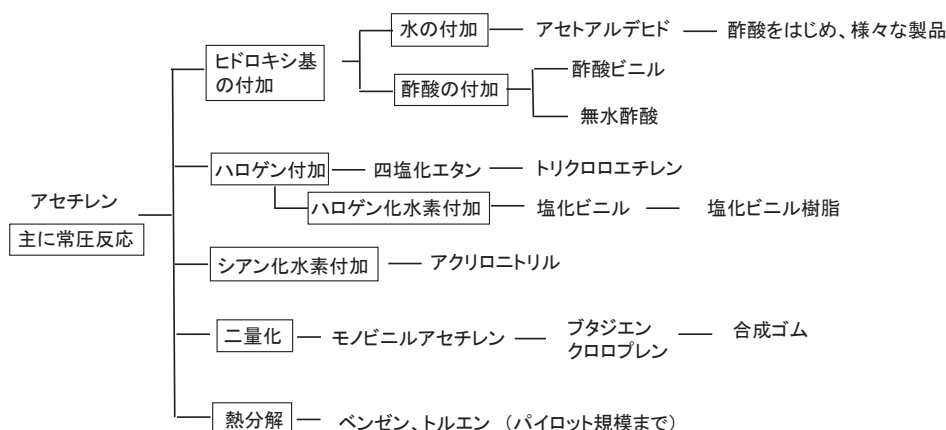


図 4.18 戦前、戦後の日本で行われたアセチレン化学の技術体系と主要製品

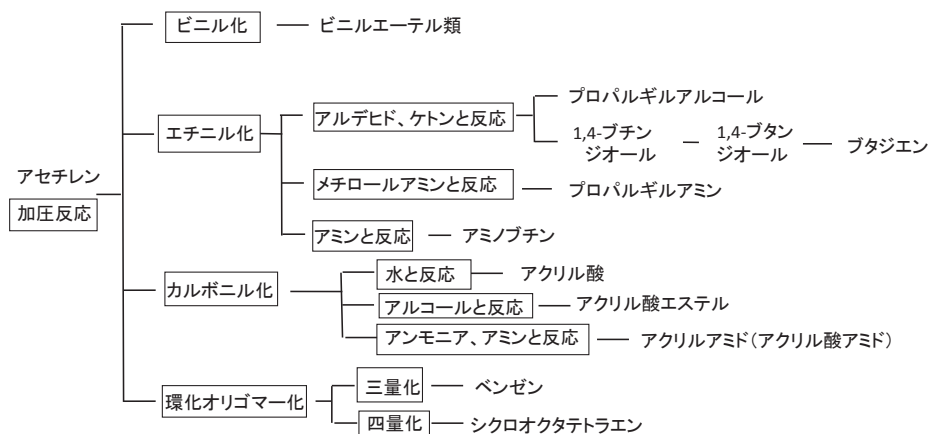


図 4.19 レッペ反応の技術体系と主要製品

で行う反応である。アクリル酸誘導体が生成する。

レッペ反応は、石油、天然ガス資源がなく、石炭資源だけしか持たなかった国ドイツで生み出された有機合成技術であった。第2次大戦後、1940年代後半には、日本には国産資源として石炭と水力発電しかなかったため、学界だけでなく、産業界でも熱心に研究された。米国が戦時中のドイツ科学技術を調査したPBレポートが公表されると、特にレッペ反応への関心が高まった。しかし、しばらくして中東から大規模に石油が輸入され、石油化学が展開されるようになると、レッペ反応を日本で工業化する気運は急速に衰退し、レッペ反応は忘れられた。しかし、石油化学で後に開発されたアリル水素の反応（脚注6）や、オレフィンに一酸化炭素、水素を反応させてカルボニル化合物

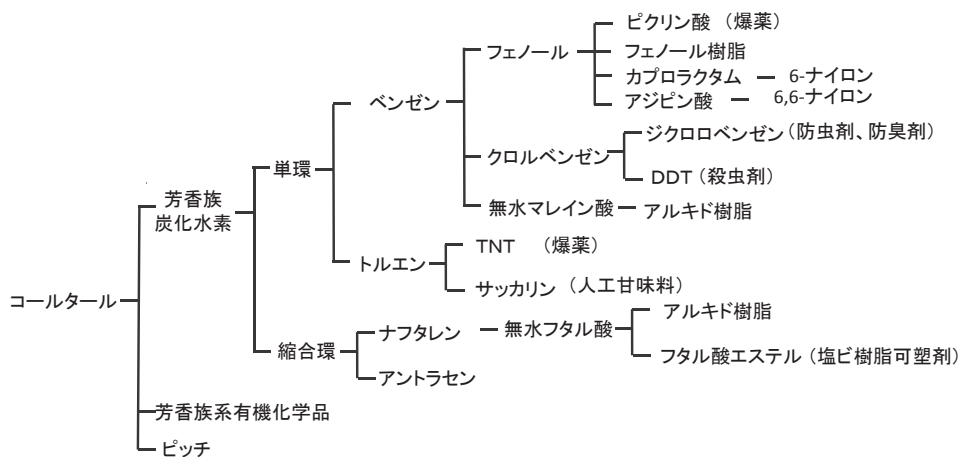
をつくるオキシ反応（脚注7）は、レッペ反応とは反応機構が異なるものの、技術開発の発想としては通じるものがあり、レッペ反応はのちの石油化学技術の発展に大きな影響を与えたと言える。

4.6 コールタールを原料とする有機工業薬品・高分子

石炭乾留は、18世紀に製鉄用コークス製造のために始まり、さらに都市ガス製造（街灯用、燃料用、暖房用）のためにも行われた。石炭乾留の厄介な副生物としてコールタールが発生する。コールタールを蒸留すると、図4.20に示すようにベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素と、フェノール類、クレゾール類、ピリジン類などの芳香族系有機化合物が得られ、約60%が残渣（ピッチ）になる。石

（脚注6）オレフィンの二重結合を残しながら、その隣のメチル基の水素が反応してアクリロニトリル、アクロレイン・アクリル酸、アリルクロライド、無水マレイン酸などを生成する反応。6.1.2（2）参照。

（脚注7）プロピレンからブチルアルデヒド、 α -オレフィンから高級アルデヒド、エチレンからプロピオンアルデヒドを生成する反応。6.1.2（1）5）参照。



注）非常に多数ある染料中間体、医薬品中間体、香料中間体、農薬中間体は除く

図 4.20 コールタールを原料とする主要な製品体系

油の蒸留から得られる芳香族炭化水素が単環を中心（ベンゼン、トルエン、キシレン）とするのに対して、コールタールからは縮合環炭化水素（ナフタレン、アントラセン）も多く得られる。図 4.21 にはコールタールから得られる主要な芳香族炭化水素と、それからつくられた主要な有機工業薬品の化学構造を参考までに示す。

コールタールを原料とする有機化学工業としては、コールタールを蒸留して得られるベンゼン、トルエン、ナフタレン、アントラセンを主要な出発物質としている。1856 年に W. パーキンが合成染料工業を始め、その後ドイツ、スイスで合成染料工業が発展した。さらに 19 世紀末、バイエル社のアスピリン（アセチルサリチル酸）を代表例とする合成医薬品工業が生まれ、また香料、人工甘味料など多くのファインケミカル工業が生まれている。第 2 次世界大戦後には、DDT、BHC、2,4-D、PCP をはじめとする農薬の原料にもなった。非常に多彩な芳香族化学製品を合成する技術が、石油化学工業以前に発展した。コールタールからの化学工業は、石炭化学の森のひとつであるが、最も多彩な製品を生み出し、複雑な構造を持った森であった。

しかし、これらの工業は、少量多品種のコールタール化学工業であり、その多くは石油化学につながるものではなかった。石油化学につながっていった量産型の芳香族有機工業薬品としては、フェノールと無水フタル酸がある。図 4.20 に示すように、フェノールはベンゼンを原料とし、無水フタル酸はナフタレンを原料として生産された。その他の量産型の芳香族有機工業薬品としては、TDI、MDI がコールタール化学工業から生まれた。TDI、MDI は、芳香族炭化水素のニトロ化、還元による芳香族アミンという、コールタール化学の王道を経由する製品であった。しかしながら、TDI、MDI が大きく発展したのは石油化学の

時代になってからなので本節では省略する。

4.6.1 フェノール

フェノールは、コールタールからも直接得られ、19 世紀には消毒薬、合成染料原料などに使われていた。1880 年代にピクリン酸が爆薬として使われるようになってフェノールの需要が増大し、染料中間体の生産規模から有機工業薬品の生産規模になった。これに対応して、1890 年代にドイツで、コールタールから得られるベンゼンを原料に硫酸化法によるフェノールの工業生産が始まった。ベンゼンを濃硫酸でスルホン化し、中和後、水酸化ナトリウムと溶融するとフェノールのナトリウム塩が生成するので、中和してフェノールを得た。非常に手間がかかる上に悪条件の製法であった。日本でも 1915 年に由良精工（現在の本州化学工業）が自社開発技術により、また 1916 年に三井鉱山三井染料工業所（現在の三井化学）が技術導入によって工業化した。

1910 年代にはフェノール樹脂が米国で工業化されたので、フェノールの需要はますます増大した。1920 年代にはクロロベンゼン法が米国で工業化された。ベンゼンを塩素化してモノクロロベンゼンにし、これをオートクレープで水酸化ナトリウム水溶液と反応させるとフェノールのナトリウム塩が生成するので、塩化水素で中和してフェノールを得た。

1930 年代にはラシッヒ（Raschig）法が開発され工業化された。ベンゼンを酸化銅－酸化鉄－アルミナを触媒に塩化水素、空気と反応させてモノクロロベンゼンをつくり、次にシリカを触媒に気相でモノクロロベンゼンを加水分解してフェノールを得た。副生する塩化水素は再利用された。ラシッヒ法はかなり洗練された製法であった。

1939 年に米国デュボン社が 6,6- ナイロンを工業化した。その原料アジピン酸はフェノールからつくられ

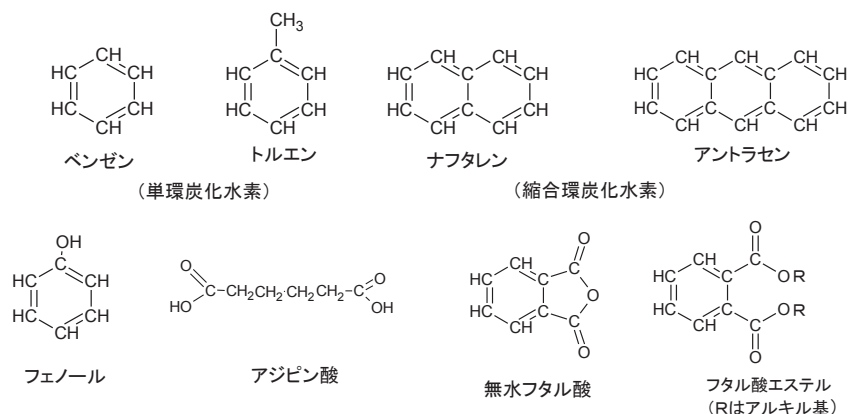


図 4.21 コールタールからの主要な芳香族炭化水素と有機工業薬品

た。デュポン社は、「水と空気と石炭よりつくられ、鋼のように強く、クモの糸のように繊細な」と宣伝した。デュポン社よりやや遅れて、1940年代前半にドイツのIGファルベン社が6-ナイロンを工業化した。6-ナイロンの原料 ϵ -カプロラクタムもフェノールからつくられた。第2次大戦後、ナイロンの生産が急増するとともに、フェノールの需要も急激に増大した。日本では、図4.22に示すように、ナイロンの工業生産が本格的に始まった1950年代後半から急速にフェノール生産量も増加している。それは、第2次大戦前のレベルとも、大戦後の1950年代前半レベルともまったく違う次元での生産量であった。

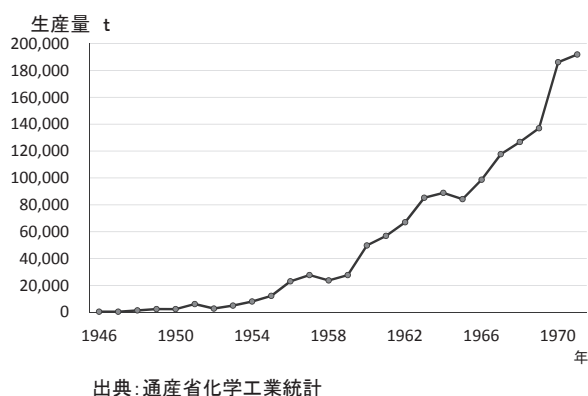


図 4.22 戦後の合成フェノールの生産量推移

フェノールの生産急増によってベンゼンの需要も急激に増加した。しかし、コールタールの生産は、あくまでもコークスの副生なので、ベンゼンの需要急増に対応できなかった。

1953年にはフェノールの新製法としてクメン法が米国、英国で開発され、最初にカナダで工業化された。クメン法では、ベンゼンとプロピレンからクメンをつくり、これを酸化、開裂してフェノールとアセトンを併産する。クメンは、第2次大戦中には米国でオクタン価の高いガソリンをつくるガソリン基材として、石油会社で生産されていた。クメン法は、まさに石油化学に適した技術であった。ちょうど石油化学工業が欧米で大発展しつつある時期であり、クロルベンゼン法、ラシッヒ法に代わって瞬く間に世界中に広まった。日本では1959年に三井石油化学工業が技術導入によって工業化した。

こうして、コールタールからのベンゼンの最大需要先であったフェノールは、原料供給面でも、生産技術面でも、完全にコールタールから離れて行った。

4.6.2 無水フタル酸

無水フタル酸は、1896年にBASF社によって染料

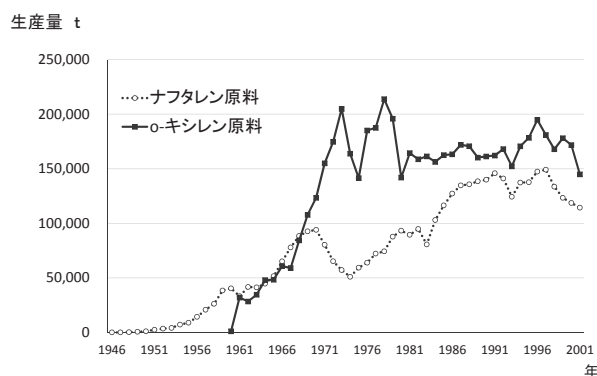
インジゴの中間体として工業化された。コールタールから得られるナフタリンを、発煙硫酸などを酸化剤として化学量論的に酸化して生産した。1916年に五酸化バナジウムを触媒にした空気酸化法が開発され、工業化された。1920年代後半に油変性アルキド樹脂が開発され、無水フタル酸の需要は増大した。日本では、1930年代に合成染料会社が自社用に無水フタル酸の生産を開始し、1940年代にはアルキド樹脂用に市販を始めた。

石油の接触改質油からオルトキシレンを入手しやすくなった米国では、触媒はそのまま、1945年に原料をナフタレンからオルトキシレンへ転換した。しかし、欧州、日本では、引き続きコールタールからのナフタレンを原料とした。

第2次大戦後、塩化ビニル樹脂の生産が急増するとともに、軟質塩ビ用の可塑剤として、フタル酸エステルの需要も急増した。1952年にはポリエステルの原料となるテレフタル酸の製法として、無水フタル酸からつくられるオルトフタル酸を異性化する第1ヘンケル法が開発された。1958年に日本の川崎化成が世界で最初に工業化し、続いて1963年に帝人も工業化したので、無水フタル酸需要はますます増大した。しかし、第1ヘンケル法は、その後テレフタル酸の主流の製法にはならず、日本でも1970年代初頭には中止となくなってテレフタル酸向け需要は長くは続かなかった。

1960年に日本触媒化学工業は、オルトキシレンからの無水フタル酸の生産を開始し、その後、多くの会社がオルトキシレンからの製法に転換したので、図4.23に示すように、1960年代後半にはオルトキシレン法が急速に伸びた。コールタールからのナフタレンを原料とする製法では、ナフタレンの炭素2つが二酸化炭素として浪費されるのに対して、オルトキシレン法では炭素の浪費はない。このため、ナフタレン法は急速に衰退するものと思われた。ところが、図4.23に示すように、1970年代の石油危機後、ナフタレン法の生産が回復し、以後、オルトキシレン法の方が多いものの、ナフタレン法もオルトキシレン法と競合している。

フェノールと違って、無水フタル酸ではコールタールを原料とする製法が、石油化学法が開始された後も、長期間にわたって石油化学法に競合しながら生き残った。この理由は、第1に触媒がほぼ同じであり、フェノールのように、生産プロセスの上で圧倒的なコスト差が生まれにくかったこと、第2にナフタレンの需要先が無水フタル酸以外ではなく、副生コールタールからの製品の消化先を確保するためであったと考え



出典: 通産省化学工業統計

図 4.23 戦後の原料別無水フタル酸生産量推移

られる。

4.7 コークスからの合成ガスを原料とする製品と技術

合成ガスは一酸化炭素と水素の混合ガスである。第2次大戦前までは、合成ガスは赤熱したコークスに空気、水蒸気を送って製造された。したがって、合成ガスからの化学製品の森は、もともと石炭を原料とする森の3つ目として生まれた。石炭を乾留すると、一酸化炭素、水素などを含んだコークス炉ガスが大量に発生する。コークス炉ガスの水素を利用して1910年代に合成アンモニア工業が起きたが、コークス炉ガスではアンモニアの生産に不足するので、1910年代にコークスから合成ガスが大規模に生産されるようになった。続いて図4.24に示すように合成ガスはメタノール合成原料として1920年代に大規模に生産されるようになった。さらに1930年代にはドイツで合成ガスからフィッシャー・トロップシュ法による人造石油の生産が開始され、合成ガスの生産量はますます増大した。

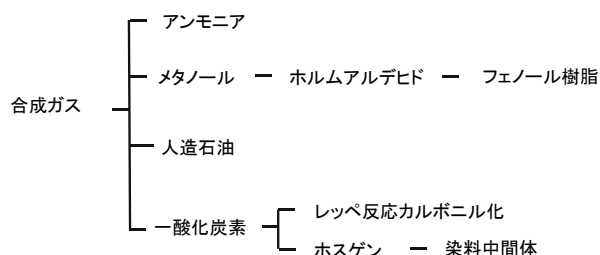


図 4.24 石油化学出現以前に合成ガスからつくられていた主要な製品

そのほかの合成ガスの利用先としては、一酸化炭素がある。一酸化炭素は、レップ反応によるアセチレンのカルボニル化に使われた。また、一酸化炭素と塩素を反応させてホスゲンをつくり、カルボニル化剤として、染料中間体などの生産に使われた。ホスゲンの製

造、応用技術は、第2次大戦後、ウレタン原料のイソシアネートの製造に活用されて、大規模化した。

4.7.1 メタノール、ホルムアルデヒド

メタノールは、木材乾留工業において、木酢液から採取され、溶剤、化学原料として利用された。1925年にドイツで合成ガスからのメタノール合成が工業化されると、木材乾留工業からのメタノールは瞬く間に駆逐された。メタノールの合成技術は、アンモニア高圧合成技術の延長とも言える技術であった。日本でも、臨時窒素研究所（後の東京工業試験所、現在の産業技術総合研究所）の研究に基づいて、1932年に合成工業（現在の三井化学）で工業化され、続いて多くの企業が参入した。

メタノールの最大の用途は、当時も現在と同じくホルムアルデヒドである。ホルムアルデヒドは、フェノール樹脂の原料として使われた。ホルムアルデヒドは、メタノールの脱水素または酸化的脱水素によって生産される。1889年に銅触媒法がドイツで始まった。1910年には銀触媒法も開発され、過剰メタノール下で液相反応が行われた。日本では、1926年に江戸川工業所（現在の三菱ガス化学）がホルムアルデヒドの生産を開始し、その後、数社が参入した。図4.25に示すように、ちょうどフェノール樹脂の生産量が急増している時期であった。1937年には完全に国産ホルムアルデヒドでフェノール樹脂の生産をまかなえるようになった。有機合成事業法では、メタノールとホルマリン（ホルムアルデヒド）は、フェノール樹脂原料として指定され、合成ガスからの生産増強が図られた。

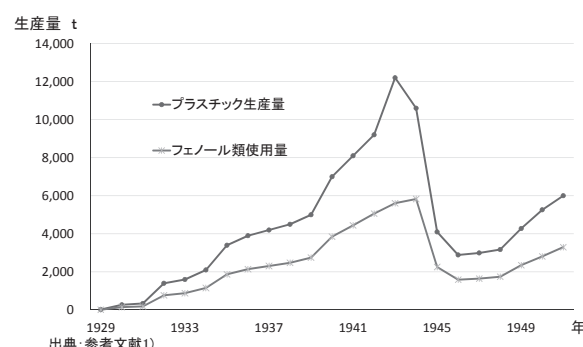


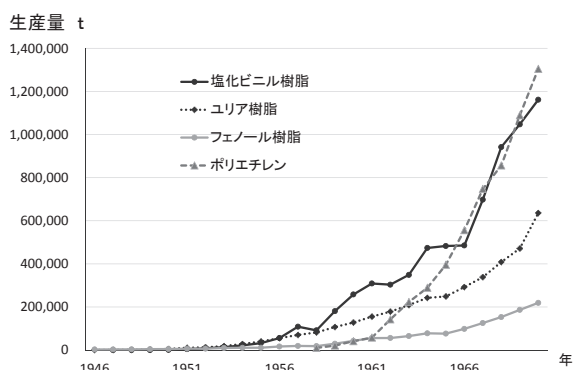
図 4.25 第2次大戦前のプラスチック生産量、フェノール類使用量の推移

第2次大戦後、メタノールの製法には根本的な変化はなかったが、合成ガスは、コークスから天然ガスに原料転換した。日本では早くも1952年に日本瓦斯化学工業（現在の三菱ガス化学）が新潟の天然ガスを原料に合成ガスとメタノールの生産を開始した。5.3.3

で述べるが、日本の石油化学工業の誕生である。続いて1958年には東洋高压（現在の三井化学）が茂原の天然ガス、秋田石油化学工業（住友化学と帝国石油の合併）が秋田の天然ガス、1962年には日産化学が長岡の天然ガス、協和ガス化学が中條の天然ガスを原料にメタノールの生産を開始した。日本では珍しく国産資源による石油化学工業が各地で展開された。このように合成ガス化学の中核製品であるメタノールの製造技術に関しては、石炭化学時代に培われた技術が石油化学時代に継承され、生かされた。

日本での合成ガス原料については、その後、ナフサ、石油化学廃ガス、LPGなど幾多の変遷を経たが、結局、日本では安価な天然ガスが大量に得られないので1980年代に急速に衰退した。

ホルムアルデヒドについては、第2次大戦中に酸化鉄、酸化モリブデン触媒を使った過剰空気による酸化法が開発され、デュポン社で工業化された。この気相酸化法は、反応熱の除去法、生成ホルムアルデヒドの高濃度取得法によって、戦後多くのプロセスが開発された。ホルムアルデヒドは、フェノール樹脂に加えて、第2次大戦後、ユリア樹脂、メラミン樹脂の新需要を得た。特にユリア樹脂は、図4.26に示すように1940年代後半から1950年代前半にはフェノール樹脂を抜いて、最大の生産量を誇るプラスチックとなった。フェノール樹脂とともに接着剤、電気部品などに使われるほか、フェノール樹脂と違って褐色にならないので、食器、ボタンなど身近な成形品用途に使われた。



出典：通産省化学工業統計

図 4.26 戦後の主要なプラスチックの生産量推移

こうして、ホルムアルデヒドは、第2次大戦後、約10年間は、プラスチックの主原料として重要な地位を保った。しかし、ユリア樹脂は、1950年代後半に塩化ビニル樹脂にプラスチックの王者の地位を奪われ、さらに1960年代前半には、石油化学の主力製品であるポリエチレンに追い抜かれた。このため、原料

であるホルムアルデヒドも、アセチレンに、さらにエチレンに基幹原料の地位を奪われた。

4.7.2 人造石油

1940年に人造石油製造事業法が制定され、日本でも国策として人造石油の研究、工業化、生産増強が図られた。その対象となった主要な技術は、次の4つである。

- ①石炭の低温乾留法
- ②ベルギウス法（石炭の直接液化法）
- ③フィッシャー・トロップシュ法
- ④オイルシェール乾留法

このうち、1941年から1945年の間に生産の主力となった製法は、表4.4に示すように④が最大であり、次が①であった。④のオイルシェール乾留法は、19世紀半ばにすでに工業化された古い技術である。日本では、満州の撫順炭鉱の炭層の上に厚いオイルシェール層があるので、この利用が大正年間から検討された。しかし、欧州のオイルシェールの含油率が高いのに対して撫順の含油率は6~8%と低いために欧州の技術では経済性がなかった。満州鉄道は内熱式乾留炉を開発し1929年に工場を建設した。得られたシェールオイルは重質なので、開発間もないダブス式熱分解炉を米国から導入し、1935年に生産を開始した。

表 4.4 第2次大戦中、日本・満州での人造石油生産量

	単位KI				
	1941年	1942年	1943年	1944年	1945年
石炭の低温乾留法	49,180	65,141	90,473	95,420	25,153
ベルギウス法	0	770	0	692	0
フィッシャー・トロップシュ法	7,695	11,243	15,397	16,022	3,986
オイルシェール乾留法	137,776	163,282	160,141	83,145	16,526
合 計	194,651	240,436	266,011	195,279	45,665

出典：参考文献1)

①の石炭の低温乾留法も18世紀にドイツで始まった非常に古い技術であった。日本では1922年に大阪乾留工業が生産を開始した。第2次大戦期には、朝鮮窒素肥料永安（1932年）、日本製鉄室蘭、宇部窒素宇部、三菱鉱業内幌、東京瓦斯鶴見、日産化学若松、宇部油化宇部、樺太人造石油内淵の8つの大規模な工場がつくられた。非粘結炭を原料とするために6工場はドイツからの技術導入で行うことができたのに対して、日本製鉄室蘭と東京瓦斯鶴見は、粘結炭を原料とするために独自の技術を使った。

これに対して、②と③は、ドイツで20世紀早々に開発された技術であった。②のベルギウス法は、1910年代にベルギウスが開発した方法である。石炭粉末を重油に加え、高压で水素添加して石炭を液化する。1927年にIGファルベン社がベルギウスから特許を譲

渡されて研究を継続し、改良した。イオウによる被毒の少ない触媒を開発し、1932年に褐炭を原料に工業生産を開始した。製品は芳香族炭化水素に富み、人造石油の中では最も航空機用ガソリンに適していた。IGファルベン社は技術を秘密にしたので、日本では独自に海軍燃料廠が研究を進めた。海軍は1935年に、満州鉄道の撫順で、朝鮮窒素肥料に阿吾地で工場建設を命じた。しかし、技術が未完成であったために表4.4に示すように終戦まで満足な生産は行えなかった。一方、③のフィッシャー・トロップシュ法は、コバルト触媒を使い、常圧から10気圧程度の圧力で合成ガスから液状炭化水素を合成する技術である。製品が直鎖の炭化水素なので、オクタン価が低い欠点を持つ。しかも、炭化水素の炭素数分布が幅広く、必ずしも期待したガソリン留分が十分に得られるわけではなかった。それでも、1925年にドイツ特許が公表されると、世界中で改良研究が行われた。日本では京都大学の喜多源逸研究室で研究され、後に独自の鉄触媒を開発した。

ドイツでは、1936年にドイツのルールヘミー社が工業化し、続いて多くの会社が参入した。この結果、第2次大戦中のドイツの生産能力は74万トン、最大生産量は57万トンに達した。日本では三井鉱山が早くも1936年に技術導入契約を締結し、大牟田に工場を建設して1940年に運転を開始した。その後、戦中に会社は色々な変遷を経たが、表4.4に示すフィッシャー・トロップシュ法による生産の大半を、この大牟田工場が担った。

一方、政府は1937年に帝国燃料興業株式会社法を制定して人造石油の生産を目的とする特殊会社を設立した。滝川（北海道人造石油）、尼崎（尼崎人造石油）に10気圧の加圧法を採用した工場を建設し、滝川では1943年から生産を開始した。さらに1944年には、大牟田、滝川、尼崎の人造石油会社を合併させて日本人造石油を発足させ、技術交流、資材設備の活用、触媒の大牟田集中生産などによって、人造石油の生産増強を図ろうとした。しかし、4つの製法の中では、政府が直接に乗り出して最も力を入れたにも関わらず、フィッシャー・トロップシュ法人造石油の生産も、表4.4に示すとおり低迷したままで終戦を迎えた。

大牟田の人造石油部門は、1946年に三池合成工業として独立し、人造石油工場のコークス炉、合成ガス設備を使って、隣接する東洋高压の硫安原料用に合成ガスを供給した。さらに、人造石油の遊休設備を活用して石油系合成洗剤の生産を開始した。

三池合成工業は、三井系化学会社の中では、戦後、

最も早くから石油化学工業に着目し、石油化学の国産化に先駆的役割を果たしたことは注目される。人造石油技術に直接触れたことが、米国で発展した石油化学技術の将来性を見抜く目を育てたとも言えよう。しかし、1950年代後半にアンモニアのガス源転換が行われ、コークス、石炭ガス化法から原油ガス化法、天然ガス法、石油化学廃ガス法などに転換する動きが本格化したことから、三池合成のコークス炉事業は立ち行かなくなった。こうして人造石油設備を引き継いだ事業はすべてなくなった。

人造石油技術が、石油化学技術の形成に果たした役割については様々な意見がある。上記②の石炭の直接液化法を進めたIGファルベン社はスタンダード石油(NJ)社などと水素添加の特許権供与で1930年代初頭に提携した。これが米国における重質油の水素化分解技術などの発展に貢献したので、石油化学技術を生み出す元になったとの考え方がある。しかし、米国における重質油熱分解技術の発展は1910年代、エタンの水蒸気分解技術の発展は1920年代初頭であり、人造石油技術の発展よりも早かった。したがって人造石油技術が石油化学技術を生み出したとする考え方には賛成しがたい。欧州や日本のように、大規模な石油精製技術の展開がなかった地域において、メタノールや人造石油は、大規模な連続法による操業技術の習得という面で、1950年代に米国発の石油化学技術をスムーズに受け入れる素地をつくったという程度に評価すべきである。

参考文献

- 1) 渡辺徳二編「現代日本産業発達史 13 化学工業(上)」交詢社出版局(1968)
- 2) 渡辺徳二編「戦後日本化学工業史」化学工業日報社(1973)
- 3) 飯島孝「日本の化学技術」工業調査会(1981)
- 4) 高橋武雄「化学工業史」産業図書(1973)
- 5) 日本化学繊維協会編「日本化学繊維産業史」日本化学繊維協会(1974)
- 6) 内田星美「新訂版 合成繊維工業」東洋経済新報社(1970)
- 7) 福島克之「ビスコース法レーヨン(1),(2),(3)」, 化学工業, 623-631, 711-719, 800-807(1988)
- 8) 岩井薫生, Polyfile 2013, 52, 12-15
- 9) 大須賀弘, 日本包装学会誌 2013, 22, 254-261 及び 366-373
- 10) 通産省化学工業局アルコール事業部編「アルコール専売30年史」発酵協会(1969)

- 11) 通産省基礎産業局編「アルコール専売事業 50 年史」アルコール協会 (1987)
- 12) 黒野勘六「酒精及び無水酒精」専売協会 (1937)
- 13) 加藤弁三郎編「日本のアルコールの歴史—その事業と技術」, 協和発酵工業 (1974)
- 14) 三楽社史編纂室「三楽 50 年史」, 三楽 (1986)
- 15) 燃料懇話会編「日本海軍燃料史; 上下」 原書房 (1972)
- 16) 久米泰三, 「日本で最初のポリエチレン製造」, 高圧ガス協会誌, 21, 274-281 (1957)
- 17) 化学史学会編「20 世紀の日本の化学技術」化学史学会 (2004)
- 18) 保土谷化学工業研究所編「研究所 50 周年記念誌」保土谷化学工業中央研究所 (1989)
- 19) 塩野香料編「塩野香料株式会社 200 年の歩み」塩野香料 (2010)
- 20) 協和発酵創立 50 周年社史編纂委員会「それからそれへ—協和発酵 50 年の軌跡と新世紀への礎」協和発酵工業 (2000)
- 21) 花王石鹼「花王石鹼七十年史」(1960.)
- 22) 花王社史編纂室、日本経営史研究所「花王史 100 年」花王 (1993)
- 23) 永田彦太郎「有機合成事業法に就て」日本護謄協会誌 13, 537-544 (1940)
- 24) 「化学工業—戦後半世紀と 21 世紀展望」化学経済研究所 (1996)
- 25) カーバイド工業会「カーバイド工業の歩み」カーバイド工業会 (1968)
- 26) 石橋弘毅「ペトロケミカルズ」共立出版 (1953)
- 27) 有機合成化学協会編「ドイツ有機合成技術 PB リポート集録 I」 丸善 (1954)
- 28) 村橋俊介「我国に於けるレップ反応の研究」有機合成化学 13,195-202 (1955)
- 29) 阿久根央「合成石油の開発と今後の課題 (1)、(2)」, 化学工業, 1058-1087 (1988) 及び 99-111 (1989)
- 30) 宗像英二「内熱式反応筒による石炭液化」, 化学工業, 189-199 (1989)
- 31) 江崎正直「合成メタノール (1)、(2)」, 化学工業, 958-967, 1036-1043 (1990)
- 32) 三井東圧化学「三井東圧化学社史」三井東圧化学 (1994)
- 33) 技術の系統化調査報告第 1 集「塩化ビニル技術史の概要と資料調査結果」国立科学博物館 (2001)
- 34) 技術の系統化調査報告第 9 集「石鹼・合成洗剤の技術発展の系統化調査」国立科学博物館 (2007)
- 35) 技術の系統化調査報告第 15 集「塗料技術発展の系統化調査」国立科学博物館 (2010)
- 36) 技術の系統化調査報告第 16 集「染料技術発展の系統化調査」国立科学博物館 (2011)
- 37) 技術の系統化調査報告第 18 集「農薬産業技術の系統化調査」国立科学博物館 (2013)
- 38) H.A.Wittcoff, B.G.Reuben, J.S.Plotkin, 「Industrial Organic Chemicals」 Wiley, New York (Third Edition, 2013)
- 39) 児玉信次郎「研究開発への道」東京化学同人 (1978)

5 | 石油化学工業の歴史

前章冒頭で述べたように、石油化学は1920年代に米国で小さな森として生まれた。その後、30年間は他の原料による大きな森と競争しながらも米国で並存していた。欧州や日本には存在しなかった。しかし、1950年代に石油化学が欧州に移転され、欧州の化学技術と融合することによって大きく変わった。1930年代に中東で発見された原油が、1950年代から世界中に大量に輸出されるようになり、石炭や発酵製品に比べて安価なエネルギー源となったことも、石油化学工業が変わった大きな原因であった。

1960年代には石油化学はシュトルム・ウント・ドラングの時代を迎えた。他の化学の森の製品を、石油化学の森でより安価に生産する技術が続々と開発された。こうして石油化学の森は、他の量産型化学製品の森をほとんどすべて衰退に追い込み、化学産業の中の基盤的な地位を一手に占めることになった。1970年代以後、環境問題、エネルギー問題、化学物質問題、地球温暖化問題など、石油化学の地位を脅かす問題がいくつも起こった。それに応じて油脂化学の森や発酵化学の森が一部で復活している。また、中国のように経済安全保障の視点から石炭化学の森を政策的に復興させようとしている国もある。しかし、石油化学の森は、次々と起こってきた問題を解決しながら、現在まで50年以上にわたって化学産業の基盤的な地位を保っている。

先進国で発展した石油化学は、1970年代以後、世界各地に広まった。このため、天然ガス、石油原料に恵まれた地域の石油化学の競争力が強くなった。これにはサウジアラビアのように原料価格への政策的な関与による場合もあり、多くの問題を含んでいる。一方、それらの資源に恵まれない地域では、化学産業の基盤をなくすわけにはいかないので、石油化学の生き

残りのために様々な試行錯誤が行われた。この中から、従来の石油化学の範疇を超えた機能化学の動きや石油化学を根本的に変える可能性のある新技術の開発の動きがみられるようになった。

5.1 1920年代 米国で誕生

米国の石油生産は、1859年にドレイク (E.Drake) がペンシルバニア州で石油井の掘削に成功して始まった。19世紀末には、イリノイ州、カンサス州、オクラホマ州、テキサス州、ルイジアナ州、カリフォルニア州など全米各地で新油田が続々と開発された。一方、石油需要は当初は灯油が中心だったが、1908年にT型フォードが発売され、大衆自動車時代が到来するとともに、ガソリンが米国の石油需要の中心となり、現在に至っている。

このような米国の事情を背景として石油精製技術が表5.1のように展開し、その中から石油化学工業が誕生した。

5.1.1 重質油の熱分解

石油精製技術としては、1910年頃に連続蒸留装置が導入された。原油を蒸留して得られる製品構成に比べて、米国の石油需要はガソリンの占める割合が大きく、重質油が余剰になった。このため、原油からのガソリン収率を大きくするために、精油所では石油、特に重質油の熱分解が行われるようになった。1912年にはバートン (Burton) 法、1914年にはダブス法 (Dubbs) が導入され、その後、いくつかの熱分解法が開発された。重質油を熱分解すると、ガソリンなどの軽質油が得られるとともに、水素、アルカン、低級オレフィン (エチレン、プロピレン、ブチレン) を含

表 5.1 1920年代～1930年代前半の米国石油精製業と石油化学工業
(天然ガス・石油原料以外による有機化学品、高分子は除く)

石油精製業	石油化学工業
1910年頃 原油の連続蒸留法	
1912年 バートン熱分解法	1920年 石油廃ガスから硫酸法IPA
1914年 ダブス熱分解法	1920年 エタン水蒸気分解法エチレン
1920年 チューブ&タンク熱分解法	1922年 四エチル鉛
	1925年 クロロヒドリン法エチレングリコール
	1929年 二塩化エチレン分解法塩化ビニル
	1930年 硫酸法エタノール
	1931年 石油廃ガスから硫酸法ブタノール

出典:参考文献3)

んだ石油廃ガスが発生し、大量の炭素が析出する。

5.1.2 世界最初の石油化学の誕生

1920年にスタンダード石油 (NJ) 社は、ニュージャージー州ベイウエイ精油所で、石油廃ガス中のプロピレンを硫酸と反応させて硫酸プロピルをつくり、さらにこれを水と反応させて、イソプロピルアルコール (IPA) を生産した。これが石油化学工業の始まりと言われる。イソプロピルアルコールは酸化してアセトンとなり、溶剤として利用された。類似の技術として、シェル社は石油廃ガス中のブチレンから、硫酸濃度を変えて、n-ブチレン、イソブチレンを分離することに成功し、1931年にn-ブチレンからsec-ブチルアルコール、さらにこれからメチルエチルケトン (MEK) の生産を開始した。MEKもアセトンと同じく溶剤として利用された。

5.1.3 エタンの水蒸気分解法

一方、ユニオンカーバイド&カーボン社は、1920年に子会社としてカーバイド&カーボンケミカル社を設立し、ウエストバージニア州クレデニンで、天然ガスからエタンを分離し、エタンの水蒸気分解によるエチレンの工業生産を開始した。それまでの重質油の高温高压下での熱分解技術と異なり、水蒸気を加えることによって石油の分圧を下げ、滞留時間も短くした画期的な熱分解法であった。現在まで、石油化学基礎製品を製造する重要な技術である石油・天然ガスの水蒸気分解法の始まりであった。原料の天然ガスからエタンの分離および生成ガスからエチレンの分離には、低温蒸留分離技術が使われた。この技術開発には、1917年、ユニオンカーバイド&カーボン社設立に参画した4社のうちの1社、リンデエアプロダクツ社の貢献が大きかった。もともとリンデエアプロダクツ社の親会社であったドイツのリンデ社は、19世紀末から20世紀初頭に空気液化、液体空気の蒸留分離技術を工業化した (2.3.2 参照)。

5.1.4 エチレン系製品の展開

ユニオンカーバイド&カーボン社は、1925年にエチレンと塩素、水を反応させてエチレンクロロヒドリンをつくり、さらにこれを加水分解してEGの生産を開始した。EGは、当時ではもっぱら自動車用不凍液として利用され、第2次世界大戦開始直前まで、同社はこの市場を独占した。エチレンクロロヒドリン生産時の副生物二塩化エチレンEDCの用途開拓も行い、ドライクリーニング用溶剤市場を開拓した。1929年に

は、EDCの熱分解により塩化ビニル (モノマー) を生産した。塩化ビニルは、19世紀から知られた化合物であったが、この頃ドイツで塩化ビニル樹脂が開発された。ユニオンカーバイド&カーボン社も重合を試みたが、塩化ビニル樹脂の光安定化技術及成形加工技術の不足で失敗した。しかし、その後、酢酸ビニルとの共重合によって、特殊塩化ビニル樹脂の開発に成功し、米国ではレコード盤市場から塩化ビニル樹脂の利用が始まった。

1926年にユニオンカーバイド&カーボン社は、エチレンクロロヒドリンをアルカリで脱塩化水素してエチレンオキサイドを合成した。エチレンオキサイドは、3.4.2 (2) で述べたように、反応性の高い有機中間体で現在では多くの用途があるが、当時はセルロースと反応させて、ラッカー溶剤に使われるセロソルブの生産に使われた。1931年にフランスのT.E.ルフォールが銀触媒を使ってエチレンを直接に空気酸化してエチレンオキサイドをつくる製法を発明すると、ユニオンカーバイド&カーボン社は、この技術を導入して1937年に米国で工業化した。EGは、エチレンクロロヒドリンを経ず、エチレンオキサイドと水の反応でつくられるようになった。石油化学の歴史の初期において、ルフォール法のような固体触媒によるオレフィンの直接酸化法の誕生は驚異的である。

さらに、ユニオンカーバイド&カーボン社は、1930年にはエチレンを原料に硫酸法によってエタノールの生産を開始した。これは、上記スタンダード石油 (NJ) 社のIPA、シェル社のsec-ブチルアルコールと同種の技術である。また、ユニオンカーバイド&カーボン社は、エタノールを酸化してアセトアルデヒドの生産を行った。これに伴って、同社は、ナイアガラ・フォールズのカーバイド・アセチレンを原料とするアセトアルデヒドの生産を中止した。

スタンダード石油 (NJ) 社は、1921年にGM社が発見したガソリンのオクタン価向上剤四エチル鉛を1922年にベイウエイ精油所で工業化した。原料の塩化エチルは、重質油熱分解廃ガス中のエチレンを利用した。後に開発され、普及した重質油の接触分解に比べると、熱分解からの廃ガスにはエチレンが多く含まれていた。1923年にデュボン社も四エチル鉛を工業化した。デュボン社は発酵法エタノールから塩化エチルを生産した。GM社とスタンダード石油 (NJ) 社は、四エチル鉛の生産会社としてエチル社を設立し、四エチル鉛の本格生産に乗り出した。エチル社への原料エチレンの供給のために、スタンダード石油 (NJ) 社は、重質油熱分解廃ガスからの回収に代わって、ブ

ロパンの水蒸気分解設備を建設した。この技術は、ユニオンカーバイド社のエタンの水蒸気分解法に準ずるものであったが、プロパンを原料とするために生成物が多くなり、これらの分離、回収技術の開発が必要であった。同社は、さらにナフサやガスオイルの水蒸気分解の研究も行いが、これについては、次節で述べる。

このように、1920年代から30年代には、米国で石油化学工業が石油精製業の発展とともに誕生し、徐々に育っていった。しかし、その需要は、四エチル鉛以外は、酸素を含有したアルコール、ケトンなどの溶剤、不凍液に限られた。高分子との結びつきはなく、まだ大規模な工業ではなかった。この時代の最大の含酸素化合物の溶剤は、発酵法エタノールであった。したがって、米国で石油化学が誕生したとは言っても、まだ、その程度の規模であった。

5.1.5 木材化学、石炭化学による高分子時代の到来

米国は1920年代に世界で最初に大衆消費社会が始まった。1930年にはスーパーマーケットが誕生した。これに符合して米国では1920年代からプラスチックが普及し、早くも高分子材料時代が訪れていた。しかし、高分子の原料は、石油ではなく、木材と石炭であった。1920年代に米国でよく使われた高分子は、セルロイド、フェノール樹脂、ビスコース法レーヨン、アセテートであり、1930年代には、これに防湿セロファン、ユリア樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、メタクリル樹脂、クロロプレンゴムが加わった。1930年代最後には、高分子時代の到来を米国だけでなく、世界中の人々に強く印象付けた製品としてナイロンが登場した。

これらの高分子の開発国は、米国だけではなく、欧州であることも多い。しかし、欧州ではまだ大衆消費社会が始まっておらず、プラスチック製品は安物、代替品のイメージが強く、デザインの自由さなどのプラスチックの利点が米国のように高く評価されなかった。このため、欧州では高分子時代はまだ訪れなかった。

日本は、20世紀初めにセルロイド、ビスコース法レーヨンが工業化され、1920年代に大発展した。1937年ころには、セルロイド、ビスコース法レーヨンとも世界最大の生産国となった(4.1参照)。しかし、これらは、米国への製品輸出需要に支えられたものであり、日本国内で大衆消費社会が始まったわけではなかった。合成樹脂としては、フェノール樹脂の国内生産が1910年代から始まり、1930年代に電灯、ラジオ部品などの電気部品、レーヨン製造用ボット、紡

績用機械部品などに普及し始めた程度で、高分子時代到来にはまだ程遠い状態であった。

5.2 1940年代 米国石油化学工業の発展

米国石油化学工業は約20年間の揺籃期を経て、第2次世界大戦期に大きく発展した。そのきっかけは、合成ゴムの大量生産であった。1930年代後半の米国石油精製技術の展開と石油化学技術の発展を表5.2にまとめて示す。

表 5.2 1930年代後半～1940年代の米国石油精製業と石油化学工業（天然ガス・石油原料以外による有機化学品、高分子は除く）

石油精製業	石油化学工業
1934年 ポリマーガソリン	
	1937年 直接酸化法エチレンオキシド
1938年 フードリー固定床接触分解法	1937年 スチレン、ポリスチレン
1939年 アルキレートガソリン	1940年 米国政府、合成ゴム会社設立
1939年 モリブデン触媒接触改質法	1940年 ブチルゴム
	1941年 ナフサ水蒸気分解法
1942年 ガソリン基材としてのクメン	1942年 フードリー法ブタジエン
1942年 流動接触分解法(FCC)	
	1943年 ICI法低密度ポリエチレン
1949年 白金触媒接触改質法 (プラットフォーミング法)	1948年 直接水合法エタノール
	1951年 直接水合法IPA

出典:参考文献3)

5.2.1 重質油の接触分解

ガソリン収率を上げるための重質油の熱分解法に代わって、1938年にフランス人フードリー (E.Houdry) が固定床接触分解法を開発した。この技術が米国に導入されて接触分解法は急速に普及した。現在、世界中に普及している流動床接触分解法 (FCC) は、スタンダード石油 (NJ) 社によって開発され、1942年にバトンルージュ精油所に導入された。ただし、FCCが、米国はもちろん、世界中に普及するのは第2次大戦後である。接触分解法は、熱分解法とは反応機構がまったく異なるので、石油廃ガス量が多く、しかも石油廃ガスの構成が異なる。エチレン含有量が少なく、プロピレン、ブチレン含有量が多い。接触分解法の普及によって、1940年代前半から米国では低級オレフィンの供給量が著しく増加した。このため、オレフィン化学がいよいよ本格的に発展を始めることとなった。

5.2.2 石油廃ガスからガソリン基材の大量生産

オレフィンと硫酸の反応によって、アルコール類が生産されることはすでに述べた。この反応条件を変え、熱硫酸を使うと、硫酸が触媒的に作用してブチレ

ンが二量化し、ポリマーガソリン（脚注1）が得られる。さらにこれを水素化するとイソオクタンが得られる。イソオクタンは、航空機燃料に不可欠なオクタン価の高いガソリン基材であった。イソオクタンは1934年にシェル社で工業化され、続いてスタンダード石油（NJ）社も工業化した。

1939年にはイソブタンとブチレン、プロピレンによるアルキル化反応によりアルキレートガソリンが両社により工業化された。アルキレートガソリンは、ポリマーガソリンと違って二量化後の水素化操作が不要である。シェル社は、コールタールからのベンゼンと石油廃ガスからのプロピレンを使って、酸触媒により、1942年にクメンの生産を工業化した。クメン、ポリマーガソリン、イソオクタン、アルキレートガソリンは、オクタン価が高く、良質のガソリン基材として使われた。とくに第2次世界大戦中、需要量が大きかった航空機用に不可欠な燃料となった。これらのオレフィン化学による量産製品は、化学工業よりも石油精製業でつくられ、使われた。

また、1939年にドイツのIGファルベン社によってナフサの接触改質法（酸化モリブデン-アルミナ触媒）が開発された。この技術は、大戦中にスタンダード石油（NJ）社、スタンダード石油（インディアナ）社、ケロッグ社で工業化され、オクタン価の高いガソリンの供給に貢献した。ただし、化学工業への芳香族炭化水素の供給は、米国でもコールタールの蒸留から十分に行われていたので、第2次大戦中はトルエン（脚注2）の一部を除いて、もっぱらコールタールで賄われた。

5.2.3 ナフサの水蒸気分解

すでに述べたスタンダード石油（NJ）社によるナフサを原料とした水蒸気分解法の開発は成功し、1941年にバトンルージュ精油所で工業化された。エタン、プロパンを原料とする場合と異なり、ナフサを原料とすると、次に述べるブタジエンが得られるので第2次大戦中の米国にとっては重要であった。スタンダード石油（NJ）社は、ナフサの水蒸気分解による炭素数4留分からブタジエンを得るために銅アンモニア溶液による抽出法を開発した。

（脚注1）ポリマーガソリンは、石油精製業界の不正確な用語。炭素数8程度の炭化水素なのでポリマーではないが、この用語が定着している。

（脚注2）トルエンは爆薬原料として大戦中は化学原料としての需要が強かった。

5.2.4 合成ゴムの大増産

第2次大戦中、合成ゴム大増産のために米国政府が行った国営工場建設計画は、米国石油化学工業の発展の最大の起爆剤となった。日本軍がマレー半島、インドネシアを開戦早々に抑えたために、米国は天然ゴム不足に陥ることが明らかとなった。このため、合成ゴムの大増産計画が立てられた。とくに大量に必要なのは、タイヤの材料となるSBRであった（4.5.2（3）参照）。また耐油性に優れたNBRも必要だった。これらの合成技術は、IGファルベン社とスタンダード石油（NJ）社の1930年技術提携拡張契約の中にIGファルベン社による合成ゴム研究が含まれていたもので、スタンダード石油（NJ）社を通じて知ることができた。このため、合成ゴム国営工場建設計画は、非常に短期間に着手できた。前章で述べた合成ゴムの工業化で日本が大きく遅れたことと対照的である。

5.2.5 ブタジエン

合成ゴムの主原料であるブタジエンについては、様々な供給ルートがあった。スタンダード石油（NJ）社の子会社ハンプル石油は、ブチレンの脱水素プラントを1943年に建設した。石油廃ガスからのブチレンが不足すると、ブタンの脱水素法（フードリー法）も開発された。この技術は、第2次大戦後は、コスト高のために廃れた。さらにすでに述べたスタンダード石油（NJ）社が工業化したナフサの水蒸気分解の炭素数4留分からブタジエンを抽出する製法も行われた。しかしながら、意外なことにブタジエン供給の最大の原料は、発酵法エタノールだった。発酵法エタノールは、米国ではトウモロコシを原料に生産された。発酵法エタノールからアセトアルデヒド、アルドール縮合、水素化、脱水を経る長い工程の製法は、農業ロビーの政治力で主流の製法となった。大戦中にユニオンカーバイド社が、シリカ触媒を使ったエタノールとアセトアルデヒドの縮合によるブタジエン新製法を開発し、製造工程を著しく短縮化した。ユニオンカーバイド社は、エタンの水蒸気分解で得たエチレンからの合成エタノールを大増産し、ブタジエン原料にした。

5.2.6 オレフィン化学と高分子との結びつき

合成ゴムSBRのもうひとつの原料であるスチレンについては、1930年にドイツのIGファルベン社が世界で初めて工業化し、ポリスチレンを生産した。米国では、1937年にダウ・ケミカル社が工業化し、ポリスチレンを生産したが、これはほとんど市場に知られないような規模であった。しかし、第2次大戦中、ス

チレンは合成ゴム SBR の生産に不可欠なために大増産が図られ、ダウ・ケミカル、モンサント、コッパース化学、ユニオンカーバイドの4社が生産した。原料のベンゼンは、すべてコールタールから得られた。スチレンの需要先は、大戦中ではもっぱら SBR であり、ポリスチレンの生産はレーダー用絶縁材料など軍需中心で相変らず少量であった。同じくレーダー用絶縁材料として不可欠な低密度ポリエチレン LDPE は、1933 年にイギリス ICI 社で発明され、1939 年に工業化された。イギリスでのエチレン原料は、発酵法エタノールだった。第2次大戦中に、ICI 社技術が米国に提供され、1943 年にユニオンカーバイド社、デュポン社でも工業化された。

一方、スタンダード石油 (NJ) 社は、ガスバリア性に優れ、タイヤチューブに有用なブチルゴムを開発し、工業化した。これは、イソプレンと少量のブタジエンを低温下で重合させる特殊なゴムであった。戦後はブタジエンに代わって、ナフサの水蒸気分解から得られるイソプレンが使われている。

このように、1930 年代までは、高分子に結びつかなかった米国石油化学工業は、第2次大戦中に軍需を通じて合成ゴム、ポリエチレン、ポリスチレンなど高分子との結びつきをようやく強め始めた。一方、すでに 1920 年代、30 年代に米国に高分子時代をもたらしていたセルロイド、フェノール樹脂、ユリア樹脂、塩化ビニル樹脂、メタクリル樹脂、ナイロンなどは、第2次大戦中は民需が抑えられ、もっぱら軍需用に生産量を伸ばした。たとえば、ストッキングで売り出したナイロン繊維は、大戦中はパラシュート、テント、ロープに、また熱帯地方で兵士を保護する蚊帳にと様々な戦時物資として使われた。塩化ビニル樹脂も、軟質塩化ビニル製品がつくられ、難燃性電線被覆材料として重要であった。ただし、これら米国で大戦中に大量生産されたプラスチック、合成繊維のほとんどの原料は、依然として木材、石炭であった。

5.2.7 高分子への関心の高まり

米国製プラスチック製品、合成繊維製品は、米軍とともに、欧州戦線にもたらされ、その優秀さが欧州にも認識されるようになった。一方、ドイツでは、米国と同じように大戦中に合成ゴムの生産が急増し、ブタジエンの需要が急増した。また不凍液用 EG、合成ゴム用スチレンの原料としてエチレンの需要も急増した。ドイツでは、これら化学製品の原料は、第1に石炭 (アセチレン、コークス炉ガス、コールタール) であったが、それとともに、発酵法エタノールも重要な

原料だった。

塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、合成ゴム、ナイロン繊維などが米国で重要な軍需物資として生産されていることは、日本でも知られていた。このため急いで国産化するために、前章で述べたように政府・軍が支援した研究が行われた。原料は、国内で入手できる石炭と発酵法エタノールであった。欧米からの情報は少なかったが、それでも研究開発が進展し、大戦中に工業化された高分子はいくつかあった。しかし、それらでもごく小規模の生産に終わったので、1930 年代に発展したセルロース系高分子に代わる合成高分子の時代は、まだ 1940 年代の日本には訪れなかった。

5.3 1950 年代 米国発石油化学技術の欧州化学技術との融合

1950 年代に、石油化学工業は、米国だけでなく、欧州、日本にも移転された。石油化学以前から欧州で発展していた量産型化学製品の製造技術と石油化学技術が融合し、その製品・技術の内容を大きく拡大するとともに大発展を始めた。

欧州、日本ではエタンを含んだ天然ガスが産出しないので、ナフサなど軽質石油製品の蒸気分解が主流となった。ナフサなどの蒸気分解では、多種類のオレフィンが得られるだけでなく、分解ガソリンも得られる。分解ガソリンには大量の芳香族炭化水素が高濃度で含まれるので、これが芳香族炭化水素の主要な供給源となった。一方、米国では、高オクタン価ガソリンを目的に大量に生産されるナフサの接触改質油から芳香族炭化水素を抽出回収する技術が開発され、急速に普及した。この技術は、分解ガソリンからの芳香族炭化水素回収にも応用された。こうして 1950 年代を通じて、米国、欧州で、芳香族炭化水素の供給は、コールタールから石油に大きく変化し、日本でも 1950 年代末から欧州に 5 年遅れで原料転換が始まった。

有機工業薬品製造技術においても、従来のエタノール、IPA の製造法であった硫酸法に代わって、触媒を使った直接水和法が開発され、1948 年に工業化された。このようにオレフィン、芳香族炭化水素から触媒を使って、特に固体触媒を使って直接に求める製品、あるいは有機中間体を製造する技術は、その後の石油化学工業の主流となる技術である。

さらに、1950 年代には、高分子製造技術においても、大きな発展があった。チーグラー・ナッタ触媒の発見である。この有機金属錯体触媒の発見は、現在に至るまで高分子製造技術の発展の中核となるばかりで

なく、製品生産量の面においても、石油化学工業を大きく飛躍させるものであった。しかも、それが石油化学技術の発祥の地であった米国ではなく、ドイツ、イタリアで行われたことも注目される。石油化学技術がもはや米国だけのものでなく、欧州の技術と融合して新たな発展を始めたことを象徴している。

5.3.1 米国石油化学工業の拡大

(1) オレフィン

1920年代から1940年代までの米国石油化学工業は、石油精製業の廃ガス中のオレフィンや天然ガス中のエタン、プロパンの水蒸気分解によるオレフィンを原料に展開された。1950年代になると、天然ガス中のエタン、プロパンの水蒸気分解が米国でのエチレン生産の主流になるとともに、プロピレン、ブチレンの供給は、流動床接触分解法（FCC）が急速に普及拡大したので石油精製廃ガスが主流というオレフィン生産体制が出来上がった。

ナフサの水蒸気分解も行われたが、米国全体に占める割合は低かった。ナフサの水蒸気分解ガスと異なって、エタンの水蒸気分解ガスにも、石油精製廃ガスにも、ブタジエンがほとんど含まれないので、米国ではブチレンの脱水素によってブタジエンが供給されることになった。発酵法エタノールからのブタジエン生産は平時においてはコスト面から廃れた。

(2) 芳香族炭化水素

石油化学基礎製品のうち、大戦中まで、もっぱらコールタールからの供給に依存していた芳香族炭化水素についても大きな変化が起こった。第2次大戦中にナフサの接触改質法は工業化されていたが、1949年にUOP社は、それまでの酸化モリブデン触媒に代わって、白金触媒によるプラットフォーミング法を開発した。この製法は、短期間に接触改質法の主流になった。さらにUOP社は、1952年に改質油（炭化水素の混合物）から芳香族炭化水素を回収するユーデックス法を開発した。改質油に芳香族炭化水素が多量に含まれていることは知られていた。しかし、コールタールの蒸留と違って、改質油には共沸混合物が多く、蒸留では芳香族炭化水素の回収が効率よく行えなかった。ユーデックス法は、グリコール類と水の混合溶媒による抽出と抽出蒸留を組み合わせた巧みな製法で、改質油から芳香族炭化水素を回収できた。一方、米国の鉄鋼生産は1950年頃をピークに減産に転じた。このために、コールタールの生産も減少に転じ、ポリスチレン、ナイロンなどによる芳香族炭化水素需要の

急成長に対応できなくなった。1950年代の10年間で、米国の芳香族炭化水素の供給は、コールタールから完全に改質油とナフサの水蒸気分解からの分解ガソリンに転換した。特に米国ではエタンの水蒸気分解が中心のために分解ガソリンが豊富に得られず、芳香族炭化水素の供給は改質油からの抽出が中心になった。

(3) 有機工業薬品

1920年代に石油化学を誕生させたアルコールの製法も、1950年代に大きな技術革新が起こった。従来の硫酸を使った間接水和法に代わって、固体触媒を使った直接水和法の開発、工業化である。硫酸法では、オレフィンと硫酸を反応させて硫酸エステルをつくり、次にそれを加水分解してアルコールを得る。副生する希硫酸は加熱して濃縮され、再利用された。このプロセスは、量論反応の組み合わせであった。これに対して、シェル社はリン酸-シリカ触媒を用いて、エチレンを直接に水蒸気と気相で反応させてエタノールを合成する製法を開発し1948年に工業化した。同様な製法は、英国のBP社でも開発され、1951年に英国で工業化された。一方、プロピレンを酸化タンゲステン-シリカ触媒を用いて水蒸気と直接反応させてIPAをつくる製法は、1951年に英国のICI社によって工業化された。

すでに述べたように、米国ではオクタン価の高いガソリン基材のひとつとして、プロピレンとベンゼンからクメンが大量に生産されていた。このクメンからフェノールとアセトンを併産する製法が1951年にハーキュレス社によって開発され、1953年に最初にカナダで工業化された。さらに翌年には米国や欧州各地で工業化された。これは、世界のフェノールの生産法を一新した大きな技術革新であった。それまでの製法に比べるとはるかに穏和な条件で行え、副生物も少ないので、現在に至るまで世界の主流の製法になっている。

(4) 高分子

第2次大戦が終了すると、合成ゴム国営工場をはじめ、米国の国営工場は安価に化学会社に払い下げられた。膨大な軍需が突然になくなったために、合成ゴムを筆頭に多くの化学製品の生産量は一時大きく低下した。しかし、大戦中に抑制されていた米国の大衆消費需要が一気に開花したので、設備過剰状態は長くは続かなかった。

1940年代に米国で開発された高分子として、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、シリコンが新たに加

わったが、それ以上に大戦中に軍需用に本格的な生産が開始されたLDPEとポリスチレンが、民生用に汎用的な高分子として登場し、米国石油化学工業の大発展をもたらした。合成繊維としてはナイロンに続いて、アクリル繊維、ポリエステル繊維も1950年代に米国で伸び始めた。一方、1930年代以来、依然として石炭を主原料とする塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メタクリル樹脂、ナイロンなどの高分子も、第2次大戦中の生産技術、成形加工などの利用技術の進歩を生かして、民生用にさらに広く使われるようになった。このうち、塩化ビニル樹脂原料の塩化ビニルについては、エチレンからのEDC法も行われるようになり、また、フェノール樹脂やナイロンの原料となるフェノール、メタクリル樹脂原料のアセトンも、クメン法の生産が始まったので、これらの高分子は石油化学工業に組み込まれるようになった。

高分子成形加工技術は、第2次大戦中に大きく進歩した。従来からの圧縮成形法、カレンダー成形法に加えて、押出成形法は合成繊維、パイプ、フィルム、シート、電線被覆に大戦中からすでに大量に使われていたが、1950年代に機械が大型化した。さらに大戦前に小型プラスチック部品の成形用に生まれた射出成形法は、戦後、急速に大型化、高速化、自動化の方向に発展した。これによって、大戦後、短期間に米国の石油化学工業は、ポリエチレン、ポリスチレンという熱可塑性プラスチックを中核製品として急速な発展を開始した。

5.3.2 欧州石油化学工業の誕生と発展

欧州は、近代化学工業の発祥地であり、20世紀前半には石炭と発酵法エタノールを原料とした量産型化学工業が発展した地域である。第2次大戦中には、ドイツで高圧水素添加による石炭液化やフィッシャー・トロップシュ法人造石油の大規模な生産も行われた。石油化学技術に匹敵する大規模な生産技術、連続法操作技術が発展していた。しかし、米国のように天然ガスや石油が豊富には得られないので、1940年代までは石油化学工業は存在しなかった。

(1) 欧州のエネルギー流体革命

1930年代に中東で大規模な油田が発見された。第2次大戦後は、この原油が大量に世界に輸出されるようになり、欧州でも臨海部を中心に大規模な石油精油所が建設された。それは、米国による欧州復興マーシャルプランの一環であった。それまでの産油地精製主義から、消費地精製主義への大きな転換であった。これ

によって、欧州では、それまでの石炭から原油へのエネルギー転換が起こった。エネルギー流体革命である。ただし、米国と異なって、欧州ではまだ乗用車の普及率が低かったために、石油製品の中では重油の需要が強く、ガソリンの需要はそれほど高くなかった。このため、米国の精油所のように、接触分解、接触改質が大規模に行われることはなく、精油所から石油廃ガスが大量に供給されることもなかった。それでも、精油所廃ガスからフランスでは1949年にプロピレン系溶剤が少量生産され、石油化学が始まった。

(2) 欧州石油化学工業の始まり

欧州の石油化学工業の本格的な展開は、欧州に建てられた精油所で生産されたナフサ、ガスオイルなどの液状炭化水素を原料とする水蒸気分解法によって、オレフィン、芳香族炭化水素が供給されて始まった。1950年に英国ICI社は、米国のケロッグ社の過熱水蒸気分解技術を導入して、欧州で最初のナフサの水蒸気分解工場を英国北東部のウィルトンに建設し、石油化学コンビナートを形成した。英国では、このほかに、北部スコットランドのグランジマウスにあるBP社精油所、南部サウサンプトン近郊のエッソ石油社ファーレー精油所など、大規模な石油精油所周辺に石油化学コンビナートが建設された。1950年代前半に、フランス、イタリア、オランダでも石油化学工業が開始された。これに対して、第2次大戦の敗戦国ドイツ(西ドイツ)の石油化学着手は大幅に遅れ、1950年代後半になった。西ドイツでは、まず石炭化学の復興から始まった。

欧州石油化学工業の特徴は、ナフサの水蒸気分解を出発点としているために、併産される多種類のオレフィン、芳香族炭化水素を有効利用しなければならないので、コンビナートごとの製品の種類が極めて多いことである。さらに米国石油資本や化学資本、あるいはイギリス石油資本が、欧州各国の化学資本と合併会社をつくる場合が多いことも特徴であった。たとえば西ドイツでは、BASF社がシェル社とライニッシュ・オレフィンヴェルケ(ROW)社を、バイエル社はBP社とエルトエール・ヘミー社を折半出資で設立し、ナフサの水蒸気分解を行った。もうひとつの特徴は、欧州では、臨海部に立地した石油精油所に隣接するナフサの水蒸気分解工場を中心として有機工業薬品・高分子工場がコンビナートを形成した。この点は日本でも同じであり、米国とは異なる(2.5.2参照)。

(3) 欧州発石油化学技術の続出

欧州では化学技術力に優れた会社が多かった。このため、ナフサの水蒸気分解が欧州で始まり、オレフィンと芳香族炭化水素が豊富に供給されるようになると、欧州発の石油化学技術が続出するようになった。

1950年代には、原油や石油製品価格に欧州各国政府の関与が強く、石油製品価格体系がいびつになっていた時期もあったことから、表5.3に示すように、米国で開発されたエチレン製造法を技術導入するだけでなく、カタロール（Catarole）法、サンドクラッキング（Sand Cracking）法、BASF法、ヘキスト法など様々なエチレン製造法が欧州企業によって開発され、工業化された。これらには、オレフィンだけでなく、アセチレンを併産して、従来からのアセチレン化学技術、設備を活用することを狙ったものもあった。しかし、石油製品価格体系が正常化し、またアセチレン化学に依存しなくても、オレフィン化学でほとんどすべての有機工業薬品が生産できる技術が開発されるとともに、エチレン製造法は、1960年代末には外熱管式水蒸気分解法に収束していった。

有機工業薬品の製造技術でも、欧州で重要な技術が開発された。ヘキスト・ワッカー法が1959年に工業化された（6.1.2 (2) 1) 参照）。この製法は、エチレンを空気酸化してアセトアルデヒドを生産する。すでに前章で述べたように、アセトアルデヒドは、カーバイド・アセチレン化学の重要な中間製品であり、大戦後も、塩化ビニルとともにアセチレン化学の2本柱になっていた。ヘキスト・ワッカー法は、直ちに世界中に広まり、米国では1962年にユニオンカーバイド社などが製法転換した。アセチレン化学の大きな柱の一つが、ヘキスト・ワッカー法によって崩された。

酢酸ビニルについても、ヘキスト・ワッカー触媒と同様な触媒を使い、液相でエチレンと酢酸から合成す

る製法が1960年にソ連で開発され、1965年に英国ICI社や米国セラニーズ社によって工業化された。その後、バイエル社などによって気相法も開発された。

石油化学の歴史において、欧州の最大の貢献は、チーグラー・ナッタ触媒の発見である。現在、チーグラー・ナッタ触媒の系統にある高分子（HDPE、L-LDPE、PP、EPR、BR、IRなど）は、オレフィン消費量の過半を占めると言ってもよい。すでに述べたようにLDPEは、1933年にイギリスICI社で発明された。これは、2000気圧の高圧下、酸素などを開始剤とするラジカル重合で生産された。これに対して、ドイツのチーグラーは、チーグラー触媒を用いて、常圧でポリエチレンを製造する技術を開発した。この方法は、1954年にイタリアのモンテカッチーニ社、1955年に西ドイツのヘキスト社、1956年にフランスのローヌプーラン社で工業化された。このポリエチレンは、高圧法によるポリエチレンと性能、用途が大きく異なり、高密度ポリエチレンHDPEと呼ばれる。これに対して、米国のフィリップス化学社は酸化クロム触媒、同じくスタンダード石油（インディアナ）社は酸化モリブデン等を触媒とし、30～40気圧で重合してHDPEを生産する技術を1957年に開発した。このため、チーグラー触媒による製法を低圧法、フィリップス等による製法を中圧法と呼ぶ。

しかし、LDPEを得る高圧法（ラジカル重合法）でも、HDPEを得る触媒による重合法でも、プロピレンを重合して性能の良い高分子を得ることはできなかった。これに対して、イタリアのナッタは、ナッタ触媒を用いてプロピレンの立体特異性重合法を開発し、高性能のPPを得た。PPはモンテカッチーニ社が工業化し、1957年にイタリアのフェラーラでプラスチック用レジンの生産を、1960年にはイタリアのテルニで合成繊維の生産を開始した。チーグラー触

表 5.3 1940～60年代に開発された様々なエチレン製造法

製造法	分解方式	原料
ERE法(エッソ石油)	外熱管式水蒸気分解	エタン～ナフサ、ガスオイル
ストーン & ウェブスター法	外熱管式水蒸気分解	エタン～ナフサ、ガスオイル
ルーマス法	外熱管式水蒸気分解	エタン～ナフサ、ガスオイル
ブローン法	外熱管式水蒸気分解	エタン～ナフサ、ガスオイル
UOP法	外熱管式水蒸気分解	エタン～ナフサ、ガスオイル
ケロググ法	過熱水蒸気分解	エタン～ナフサ、ガスオイル
カタロール法(シェル化学)	銅-鉄触媒、気相接触分解	エタン～ナフサ、ガスオイル
サンドクラッカー法(ルルギ、ルールガス)	砂熱媒体、移動床式分解	エタン～ナフサ～原油
TPC法(熱分解法)(モービル石油)	砂熱媒体、移動床式分解	エタン～ナフサ～原油
BASF法	コークス燃焼熱利用流動床式分解	原油、残渣油
ヘキスト法	原料の部分燃焼による水蒸気分解	原油
呉羽油化法	2000℃過熱水蒸気分解	原油

媒、ナッタ触媒を総称して、チーグラ－・ナッタ触媒と呼ぶ（脚注3）。

チーグラ－・ナッタ触媒は、応用範囲が広く、ブタジエンの立体特異性重合により高性能のBRが開発され、1960年に米国のフィリップス石油社で工業化された。さらに、イソプレンの立体特異性重合によるIRも開発され、1959年に米国で工業化された。モンテカッチーニ社は、1958年にエチレン－プロピレン共重合体を開発した。しかし、これは加硫できなかった。加硫のために第3成分を加えたEPDMゴムが英国ダンロップ社で1961年に工業化された。

（4）欧州の高分子材料革命

欧州でも1950年代には大衆消費社会に入り、高分子が大量につかわれるようになった。高分子材料革命である。LDPEは英国ICI社、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、合成ゴムSBRはドイツのIGファルベン社、低圧法HDPEはドイツのヘキスト社、PPはイタリアのモンテカッチーニ社というように、石油化学の主流を担う汎用高分子、汎用合成ゴムの多くは、欧州で開発され、工業化された。このため、ナフサの水蒸気分解プラントが建設され、オレフィン、芳香族炭化水素が欧州でも豊富に供給されるようになると、高分子の生産も一気に拡大した。

合成繊維についても同様であった。ドイツでは第2次大戦中にフェノールを原料に、6-ナイロンを生産していた。1946年にポリエステル繊維の特許が英国のキャリコプリンターズ社に認められた。ICI社は、この特許の米国を除く全世界についての譲渡を受けて工業化研究を行い、1955年に英国ウィルトンで本格生産を開始した。一方、デュポン社は、米国についての譲渡を受けて1953年に本格生産を開始した。アクリル繊維についても、米国のデュポン社が1949年に生産を開始したのに対して、西ドイツのバイエル社は1951年にドルマーゲン（レバークーゼン近郊）で生産を開始した。このように、欧州での合成繊維の生産開始は、米国に遅れることはなく、しかも技術導入よりも、欧州独自で開発した技術によるものが多かった。

5.3.3 日本石油化学工業の誕生

日本は、欧州と似た状況にあった。石油も天然ガス

（脚注3）各種ポリエチレンの性能、用途については3.4.2（1）、PPについては3.4.3（1）、各種ゴムについては、3.4.4（1）と（5）、ポリエチレン、PPの製造法やチーグラ－・ナッタ触媒については6.1.3（1）を参照のこと

も大量には産出せず、第2大戦前及び大戦中には、石炭及び発酵法エタノールを原料とした量産型化学工業が発展した。ドイツと同じく、敗戦国として大戦後はゼロからの再出発となった。それは、石炭、水力発電、石灰石などの国内資源を基礎とした石炭化学による再建であった。

（1）日本の高分子材料時代の到来

米国の石油化学工業の発展、高分子製品の活用情報は、1940年代末には日本にもたくさん入ってきた。戦前に生産されたアセチレンからの重要な有機中間体アセトアルデヒドの生産は、戦後早々に再開された。それに続いて、1950年代前半には、アセチレンを原料として塩化ビニル、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ビニロン、メタクリル樹脂が本格的に生産されるようになった。またコールタールを原料として無水フタル酸、フェノール、カプロラクタム、ナイロンの生産も開始された。コークス炉ガスやコークスを原料とした合成ガスからつくられた尿素やメタノール・ホルムアルデヒドを原料とするユリア樹脂の生産も急増した。ビニロン、ナイロン、塩化ビニル樹脂、ユリア樹脂は、戦前からのセルロイド、フェノール樹脂、レーヨンとともに、戦後の日本社会に高分子材料を急速に普及させた。米国からの輸入ポリスチレン、輸入LDPEも加わって、石油化学誕生以前に日本にも高分子材料時代が訪れた。その中でも、1940年代後半から1950年代に特に多く使われた高分子は、図5.1に示すように塩化ビニル樹脂とユリア樹脂であった。

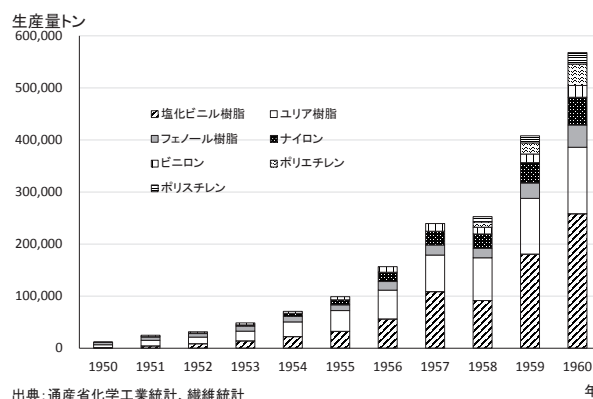


図 5.1 1950 年代日本の主要合成高分子の生産量推移

（2）天然ガス原料による日本の石油化学の始まり

表 5.4 に示すように、国内で産出する天然ガス（メタン主体で、エタン等はほとんど含まない）を原料に合成ガスをつくり、これから日本瓦斯化学工業・新潟

工場で1952年にメタノールが生産され、さらに1957年にはアンモニア、尿素が生産された。翌年には東洋高圧・茂原工場でも、天然ガスからメタノールが生産された。本調査の石油化学の定義からは、1952年こそが日本における石油化学の誕生と言える。

表 5.4 1950 年代日本での石油化学製品の最初の生産

年	製品	会社・工場
1951	家庭用鉱油系合成洗剤	ライオン油脂
1952	天然ガスからメタノール	日本瓦斯化学工業・新潟
1957	ポリスチレン	モンサント化成工業・四日市旭ダウ・川崎
1957	sec-ブチルアルコール、MEK	丸善石油・下津
1957	アンモニア、尿素	日本瓦斯化学工業・新潟
1957	IPA、アセトン	日本石油化学・川崎
1958	エチレン(ナフサ水蒸気分解)	三井石油化学工業・岩国 住友化学工業・大江
1958	低密度ポリエチレン(ICI法)	住友化学工業・大江
1958	エチレンオキサイド・グリコール(SD法)	三井石油化学工業・岩国
1959	エチレンオキサイド・グリコール(日触法)	日本触媒化学工業・川崎
1958	高密度ポリエチレン(チーグラー法)	三井石油化学工業・岩国
1958	分解ガソリンから芳香族炭化水素(UOP法)	三井石油化学工業・岩国
1958	ポリエステル繊維	東洋レーヨン・三島
1958	改質油から芳香族炭化水素	三菱石油・川崎
1958	ハード型アルキルベンゼン	日産化学工業・名古屋
1958	フェノール・アセトン(クメン法)	三井石油化学工業・岩国
1958	テレフタル酸(SD法)	三井石油化学工業・岩国
1959	アクリル繊維	三菱レイヨン・大竹 日本エクスラン・西大寺 旭化成・富士
1959	高密度ポリエチレンフィルム	三井化学工業・名古屋
1959	非イオン界面活性剤	四日市合成
1959	プロピレンオキサイド・グリコール	旭電化工業・尾久
1959	スチレンモノマー	三菱油化・四日市旭ダウ・川崎
1959	ブタジエン	日本石油化学・川崎
1959	高密度ポリエチレン(フィリップス法)	昭和油化・川崎
1959	高密度ポリエチレン(スタンダード法)	古河化学工業・川崎
1959	ニトリルゴム、SBRラテックス	日本ゼオン・川崎

出典：参考文献12)その他より作成

日本瓦斯化学工業のメタノールの生産は、国産原料を利用するとともに、旧海軍燃料廠のスクラップ設備を転用した国産技術であった。当時、競合するメタノール生産会社は、いずれも戦前からコークス炉ガスを原料としていた。その後、各社とも天然ガス、さらにナフサやLPGへの原料転換を迫られることになった。その意味では、1951年に設立された日本瓦斯化学工業の大胆な原料選択は、その後の石油化学技術革新時代を先取りしたものであった。メタノール、尿素は、生産が急増していたユリア樹脂の原料となった。

(3) 石油原料による石油化学への助走

日本で大規模な石油化学工業が誕生する基盤となる精油所については、欧州とは大きく事情が異なった。大戦後、占領軍は太平洋岸精油所の操業停止を指令した。停止期間は、4年以上に及んだ。東西冷戦が深刻

化し、対日占領政策が転換された1949年7月によりやく操業再開が許可された。しかし、実際に多くの精油所が操業開始となるのは、1950年に入ってからである。この時期に、日本の石油会社の多くは、欧米大手石油会社と資本・業務提携を行った。

石油精油所再開、中東原油輸入による消費地精製主義への転換は、石油化学工業の基盤を整えた。欧米の石油化学躍進の刺激を受けて、日本でも石油化学企業化への関心が高まっていた。この結果、1940年代末から日本でも多くの石油化学計画が立てられた。しかし、石油化学工業は、それまで日本で行われてきた量産型の化学工業に比べて、連産品の多い製品体系を持ち、はるかに広大な用地、格段に大規模な資金が必要であった。それに加えて、日本市場では知られていない新製品（ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエステル繊維、アクリル繊維、合成ゴムなど）のリスクがあることから、単独での参入を躊躇する企業が多かった。このため、日本で石油化学工業が誕生するには、欧州に比べて多くの時間が必要となった。それに加えて、政府の関与が欧米に比べて著しく大きく、計画実現に時間がかかる大きな要因になった。土地に関しては旧陸海軍燃料廠払い下げや海岸埋立の許可、資金に関しては外国資本進出への規制、政府系金融機関の低利融資その他の支援措置、技術に関しては技術導入認可など、政府が関与する余地が大きかった。日本政府は、このようなアメとムチの政策を活用して、石油化学工業の育成を図ろうとしたばかりでなく、その後も1980年代まで長らく設備新增設、需給、原料価格、原料調達への介入を続けた。前章で述べた有機合成事業法の再来であった。このような政策は、1970年代以後の発展途上国での石油化学工業の国産化時に各国でも繰り返された。しかし国によって介入期間には大きな差がある。

精油所が再開されてから7年経過した1957年に丸善石油・下津精油所では、接触分解の石油廃ガスを活用してn-ブチレンからsec-ブチルアルコール、MEKが生産され、また日本石油化学・川崎工場でも、接触分解の石油廃ガスを活用してプロピレンからIPA、アセトンが生産された。これが、日本での石油化学工業の誕生と通説では言われている（表5.4）。これらの精油所では接触分解装置を持ち、その石油廃ガスが使われた。しかし、当時の日本の石油製品の需要構成は欧州と同様に重油が主体であったので、大規模な接触分解や接触改質が続々と行われたわけではなかった。したがって、米国と異なって、石油廃ガスからの石油化学工業がその後大きく発展することはなかった。

同年に米国からの輸入スチレンモノマーを原料にしてモンサント化成工業・四日市工場及び旭ダウ・川崎工場でポリスチレンの生産が始まった。これは、近い将来、ナフサの水蒸気分解による石油化学コンビナートがつくられることを見込んで、需要が成長している高分子市場を早く抑えようとする狙いであった。この両社は、1960年代における日本の石油化学工業の中核を担う会社に発展していった。

(4) ナフサの水蒸気分解からの石油化学の開始

日本における本格的な石油化学工業の誕生は、欧州と同じくナフサの水蒸気分解の開始時であった(表5.4)。日本で最初の水蒸気分解プラントが稼働した三井石油化学工業・岩国工場では、ポリエチレンのほか、芳香族炭化水素、エチレンオキシド・グリコールプラントがほぼ同時に稼働を開始し、数か月遅れてクメン法フェノール・アセトンプラントが稼働を開始した。一方、同年に稼働を開始した住友化学工業・大江工場は、ポリエチレンだけでスタートし、残りの炭化水素は水蒸気改質装置によって合成ガスにして、アンモニア原料とした。翌年に稼働を開始した三菱油化・四日市工場では、スチレンモノマーやブタジエンなどが国産化された。しかし、日本でのエチレンプラント稼働開始から5年経った1963年でも、図5.2に示すように日本ではエチレン消費に占めるポリエチレンの占める割合が6割と米国やドイツに比べて著しく高かった。ポリエチレン市場が急速に拡大し、採算性の良い製品であったためと考えられる。1950年代の日本の石油化学工業は、ほとんどエチレン系製品に依存し、その中でも特にポリエチレンに依存して急成長を開始した。住友化学工業・大江工場の運営スタイルが、1950年代に誕生した日本の石油化学工業の典型的な姿であった。

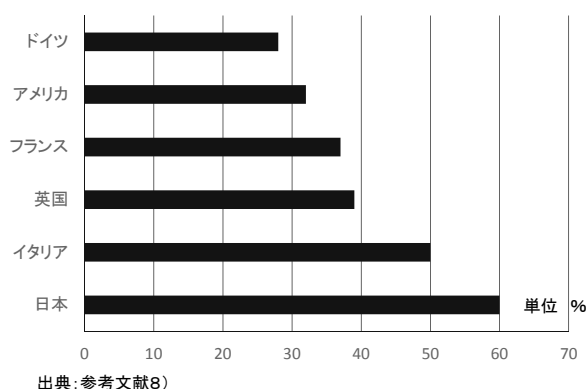


図5.2 1963年のエチレン消費に占めるポリエチレンの割合

5.4 1960年代 石油化学のシュトルム・ウント・ドラング時代

日本の石油化学工業が急速に発展したことから、1960年代は米国、欧州と同じ歩調をとるまでに至り、世界の石油化学工業は、米国、欧州、日本の三極体制となった。1950年代終盤にスタートした日本の石油化学工業は、1960年代に急速に成長し、エチレン生産能力では先行した英国をはじめとする欧州各国を追い越して、1960年代末には米国に次ぐ世界第2位になった。

1960年代には、石油化学内部で技術革新が著しく進んだばかりでなく、化学産業全体の基盤が石油化学に大きく転換した。まさに石油化学のシュトルム・ウント・ドラングの時代であった。日本がこの時代に遅れることなく、舞台に登ることができたことは幸運であった。本節からは、統計数字が得やすい日本の石油化学工業を中心にして述べる。

5.4.1 日本の高分子材料革命

米国で1930年代から1950年代まで30年間にわたって徐々に普及した高分子材料が、日本では1950年代半ばから1960年代に爆発的に使われるようになった。まさに高分子材料革命と呼ばれるにふさわしい影響を社会に与えた。

日本でスーパーマーケットが誕生したのも1950年代半ばである。米国と同様に、食品包装用フィルム・トレーを多用し、プラスチック日用品を販売するスーパーマーケットの成立には、高分子材料の供給が不可欠である。スーパーマーケットの成長とともに、高分子の消費量も急増した。さらにプラスチックは、ビールコンテナ、肥料袋・コメ袋に、またバルク輸送に役立つフレキシブルコンテナのような重包装にも使われた。プラスチックは、高度経済成長の花形商品であったテレビ・ラジオ受信機、冷蔵庫、洗濯機などの家電製品に多用された。このほか、農業用フィルムなどの農業資材、下水道パイプ、雨樋・波板屋根などの建材にもプラスチックは不可欠な材料となった。さらに接着剤、塗料など、従来は天然高分子や不飽和油脂の酸化によって生成する高分子を活用していた化学製品でも、合成高分子の利用が主体になった。大量のプラスチックに囲まれ、大量に消費する生活様式が、日本では1960年代に普及し、定着した。

日本におけるプラスチックの生産量は、1950年代半ばに10万トンを超え、その5年後の1960年には5倍以上の60万トンに、さらに図5.3に示すように10

年後の1970年には9倍の500万トンに急増した。プラスチックは、軽量、安価、耐水性、良好な成形加工性などの長所を生かして、紙（例：包装紙、箱）、天然ゴム（電線被覆、ホース）、セルロイド・セロファン（包装、日用品）、金属（日用品、パイプ）、ガラス（容器、日用品）、陶器（容器、日用品）などの既存材料が使われていた製品分野に置き換わるとともに、その製品需要を大きく喚起した。プラスチックの中でも四大汎用樹脂（ポリエチレン、PP、スチレン系樹脂、塩化ビニル樹脂）の占める割合は、1970年代から現在まで図5.3に示すように7割以上を占めている。

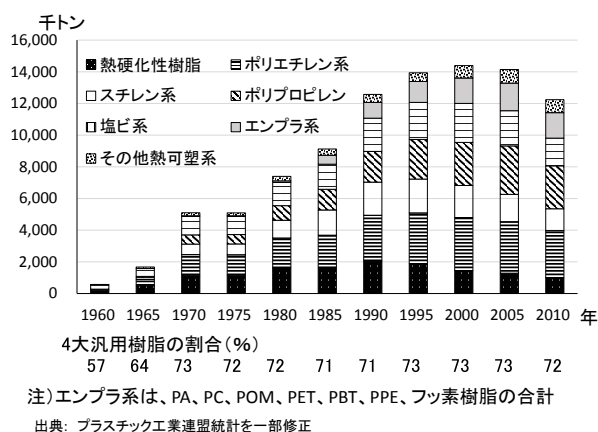
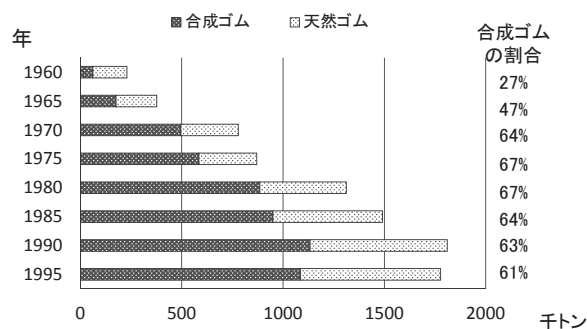


図5.3 日本のプラスチック生産量の推移

プラスチックが既存材料分野に浸透していく全体像を統計的に把握することは困難なので、ゴム分野への合成ゴムの浸透と繊維分野への合成繊維の浸透状況を述べる。

日本では、大戦後長らく合成ゴムの国産化が米軍によって禁止された。このため、国産化は大幅に遅れ、1959年ようやく米国B.F.グッドリッチ・ケミカル社と古河グループとの合弁会社であった日本ゼオンによって合成ゴムの生産が始まった。合成ゴムの利用は1950年代早々から始まり、1960年には生産23千トンに対して、輸入は52千トンに達していた。したがって、図5.4に示すように1960年では、新ゴム消費量に占める合成ゴムの割合はすでに27%になっていた。1965年には合成ゴムの生産161千トン、輸出30千トン、輸入27千トンになり、新ゴム消費量の合成ゴム割合は47%になった。1970年には生産が698千トン、新ゴム消費量の合成ゴム割合は64%に達した。その後は、現在まで、ほぼ6割程度で安定している。

繊維分野については、第2次大戦前から日本はレーヨンの大生産国であり、大戦後もレーヨンはいち早く復活したので、図5.5に示すように、1965年時点でレー



出典：日本ゴム工業会統計

図5.4 日本のゴム成形加工業における新ゴム消費量推移

ヨン、アセテートに合成繊維を加えた化学繊維が全繊維に占める割合は48%と、ほぼ天然繊維（綿、羊毛、麻、絹など）と拮抗していた。合成繊維は化学繊維の半分弱で、まだこの時点での主役は、天然高分子を活用したレーヨン・アセテートだった。しかし、1960年代後半に合成繊維は大きく伸びた。繊維全体に占める割合としては、1970年には合成繊維が4割、レーヨン・アセテートが2割、天然繊維が4割となり、合成繊維がいよいよ主役の座を占めるようになった。その後も、合成繊維の割合が増加し、現在では日本で生産される糸の8割以上が合成繊維になっている。

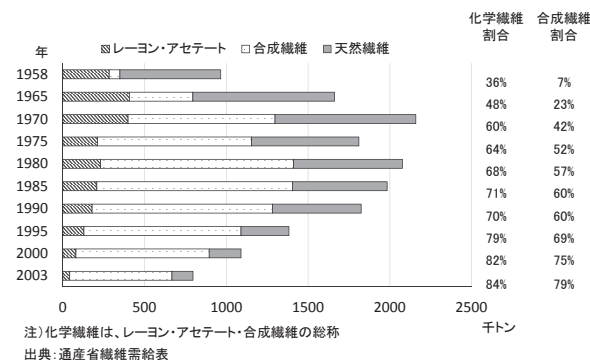


図5.5 日本での糸の素材別生産量推移

5.4.2 石炭化学製品の石油化学転換

石油化学以前からの化学工業の中で、戦前の生産量ピークを戦後越えたのは、レーヨンと石炭化学であった。1960年代後半にレーヨンから合成繊維への大きな転換が起きたことはすでに前節で述べた。本節では石炭化学の石油化学への転換を述べる。

(1) 芳香族炭化水素の転換

石炭化学製品の石油化学への転換は、まず芳香族炭化水素から始まった。日本でも1958年に分解ガソリン及び改質油からの芳香族炭化水素の生産が始まった。これは、米国から5年遅れ程度であった。分解ガ

ソリンから得られたベンゼンを使って、1958年にはクメン法によるフェノールの生産が始まった。

同じく1958年にはポリエステル繊維の原料となるテレフタル酸（SD法）の生産が始まった。SD法はパラキシレンを直接酸化して一段階でテレフタル酸を製造する優れた製法であった。1955年にサイエティフィック・デザイン（SD）社で開発され、アモコ社で工業化試験が行われて1958年に生産が開始された。したがって日本での生産開始は、米国と同時期であった。この製法の原料となるパラキシレンは、コールタールからは得難く、分解ガソリンや改質油からは豊富に得られた。したがって混合キシレン、パラキシレン、テレフタル酸、ポリエステル繊維は、石油化学を象徴する芳香族製品であった。表5.5に示すように、日本ではパラキシレンの生産はテレフタル酸の1958年の生産開始よりも遅く、1960年に始まった。輸入パラキシレンによってテレフタル酸の生産が軌道に乗った後にパラキシレンの生産が始まった。

表 5.5 1960年代前半日本での石油化学製品の最初の生産

年	製品	会社・工場
1960	無水フタル酸（オルトキシレン法）	日本触媒化学工業・吹田
1960	2-エチルヘキサノール、イソブタノール（オキシ法）	三菱化成工業・四日市
1960	スチレンブタジエンラバー（SBR）	日本合成ゴム・四日市
1960	パラキシレン	丸善石油・松山 三井石油化学工業・岩国
1960	アルキルフェノール	丸善石油・下津
1961	ポリプロピレングリコール	三洋油脂
1961	ポリカーボネート樹脂	帝人化成・松山
1961	石油樹脂	三井石油化学工業・岩国
1961	AS樹脂	大日本セルロイド・堺 三菱モンサント化成・四日市
1962	オルトキシレン	丸善石油・松山
1962	エポキシ樹脂	三菱油化・四日市
1962	ポリプロピレン繊維	東洋レーヨン・滋賀
1962	カプロラクタム（光ニトロソ化）法	東洋レーヨン・名古屋
1962	ポリプロピレン樹脂	三井化学工業・大竹
1962	アセトアルデヒド（ヘキスト・ワッカー法）	三井石油化学工業・岩国大竹
1962	酢酸、酢酸ブチル（ナフサ直接酸化法）	大日本化成・大竹
1962	エタノールアミン	日本触媒化学工業・川崎
1962	アクリロニトリル（ソハイオ法）	旭化成工業・川崎
1962	アルキルベンゼン	日本石油洗剤・川崎
1963	アクリルアミド（硫酸水和法）	三菱化成工業・黒崎
1963	ABS樹脂	浜野繊維工業・浦和
1963	メチルイソブチルケトン（MIBK）	三井石油化学工業・岩国大竹

出典：参考文献12）その他より作成

1960年にオルトキシレンを原料とする無水フタル酸の生産が始まった（表5.5）。無水フタル酸は、当時、

フタル酸エステル（塩化ビニル樹脂の可塑剤）の原料として需要が急増していた。もともとは、典型的な石炭化学製品であった。19世紀末から合成染料の中間体として、コールタールから得られるナフタレンを原料に発煙硫酸のような酸化剤を化学量論的に使って生産された。1910年代に固体触媒（五酸化バナジウム）を使ったナフタレンの酸素酸化法が開発された。オルトキシレンの酸素酸化法は米国で1945年に工業化された。触媒は同じく五酸化バナジウムであった。日本での原料転換は自社技術であったが15年も遅れた。その理由は、混合キシレン、オルトキシレンの生産が遅れたためだった。したがって、オルトキシレンからの無水フタル酸の国産化当初は、輸入オルトキシレンが使用された。その後、オルトキシレンの輸入量が増加したので1962年に国産化された。

一方、ナイロン原料のカプロラクタムは、ナイロンの工業化以来長らく、フェノールを原料として生産されてきた。フェノールは、元来、コールタールからのベンゼンを原料に生産されていたが、1958年にクメン法の生産が開始され、石油化学への転換が開始された。しかし、東洋レーヨンは、フェノールよりも安価なシクロヘキサンを原料としたカプロラクタムの製法（光ニトロソ化法）を自社開発し、1962年に工業化した（表5.5）。シクロヘキサンは、ベンゼンの水素化還元でつくられた。ベンゼンはすでに1950年代末に分解ガソリンや改質油からの生産が始まり、石油化学への原料転換が進んでいた。シクロヘキサンも石油化学を象徴する非芳香族環状炭化水素である。ほぼこの時期に欧米でも光ニトロソ化法以外のいくつかのシクロヘキサンからの製法が開発され、フェノールからシクロヘキサンへの原料転換が進んだ。1960年代半ば以後にはこれらの技術も欧米から導入された。東洋レーヨン以外のカプロラクタム生産会社でもシクロヘキサンからの生産が始まり、石油化学法への転換が急速に進んだ。このため、1963年から69年にかけてベンゼンの還元によるシクロヘキサンの生産開始が相次いだ。

（2）カーバイド・アセチレン化学の転換

1960年代は、オレフィンを原料とする石油化学の新技術が次々と開発された。これら新技術は、すぐに日本に導入され、また国産技術の開発も行われた。このため、日本では1960年代末には、カーバイド・アセチレン化学がほとんど消滅するに至った。

1) オキシアルコール

アセチレン化学製品の石油化学への転換については、表5.5に示すように、1960年にオキシ法による2-

エチルヘキサノールの生産が開始されたことから始まった。2-エチルヘキサノールは、塩化ビニル樹脂の可塑剤フタル酸ジオクチル（DOP）の原料である。アセチレン化学の重要な中間体であるアセトアルデヒドから合成されてきた。オキシ法による2-エチルヘキサノールの生産は、プロピレンを原料にブチルアルデヒドを経て合成される（3.4.3（6）参照）。しかも、これは、三菱化成工業（現在の三菱化学）の自社開発技術によって行われた。

2) アセトアルデヒド・酢酸・酢酸ビニル

1962年には、アセトアルデヒドをエチレンから合成するヘキスト・ワッカー法が日本にも導入され、工業化された。ヘキスト・ワッカー法は、1959年にドイツで工業化され、その後、欧州各国、さらに1962年には米国やカナダでも技術導入によって工業化された。米国と同じ1962年に三井石油化学工業、翌年には大協和石油化学、その翌年には化成水島、チッソ石油化学、さらにその翌年には徳山石油化学と立て続けに、従来のアセチレン法プラントよりもはるかに大きな能力のエチレン法プラントが稼働を開始した。このため、従来のアセチレン、アセトアルデヒド経由で酢酸を製造してきた会社は、エチレン法アセトアルデヒド生産会社に出資するか、または原料のアセトアルデヒドの供給を受けるようになった。アセトアルデヒドの生産に占めるアセチレン法の割合は、1962年93%から1965年29%、1967年20%へと急激に減少した。アセチレンを原料とする合成酢酸の生産量は1969年にはゼロとなった。1962年には、ナフサの直接酸化法による酢酸の工業化も行われた。

酢酸ビニルについても、従来、アセチレン法によって酢酸ビニルを生産していた会社が1967年から一斉に技術導入し、1968年の徳山石油化学、倉敷レイヨン、1969年の日本合成化学工業など、続々とエチレン法による酢酸ビニルの生産を開始した。それとともに、1970年から1986年にわたって、アセチレン法酢酸ビニルの生産は逐次停止されていった。

3) アクリロニトリル

アクリロニトリルは、古くは合成ゴムNBRの原料として、さらに1960年代当初は、アクリル繊維、ABS樹脂の原料として需要が急増していた。アクリロニトリルの製法は、幾多の変遷を経てきたが、当時（1950年代末）はアセチレンとシアン化水素から生産されていた。シアン化水素は、アンモニア、メタン、空気からのアンドリュース法、または、メタノール、一酸化炭素、アンモニアからのホルムアミド法など、様々な製法でつくられていた。これに対して、1958

年に開発されたソハリオ法は、プロピレン、アンモニア、空気から直接にアクリロニトリルを生産する優れた製法だった。1962年にはソハリオ法によるアクリロニトリルが日本でも工業化された。日本のアクリロニトリル生産会社は、1960年代前半に続々とソハリオ法に転換した。日本は世界中でも最も早くソハリオ法が普及し、ナフサの水蒸気分解によって副生するプロピレンの格好の消費先となった。

4) 塩化ビニル

第2次大戦後、塩化ビニルはアセチレンの大量消費先となり、欧米でも、日本でもアセチレン化学工業を飛躍的に成長させる原動力となった。アセチレン法による塩化ビニルの製法に比べて、エチレン法による塩化ビニルの製法は、やや複雑であり、各国ともアセチレン化学から石油化学への転換が最も遅くなった。表5.6に示すように、日本も同様であった。

表 5.6 1960 年代後半日本での石油化学製品の最初の生産

年	製品	会社・工場
1964	塩化ビニル(混合ガス法)	呉羽油化・錦
1964	カプロラクタム(新インベンタ法)	三菱化成工業・黒崎
1964	塩化ビニル(EDC法)	セントラル化学・川崎 日本ゼオン・高岡 周南石油化学・徳山 三井化学工業・名古屋
1964	酢酸(ディスティラーズ法ナフサ直接酸化法)	大日本化成・大竹
1964	アセトン(ワッカー法)	大協和石油化学・四日市
1964	ブタジエンゴム	日本合成ゴム・四日市 旭化成工業・川崎
1965	パークロルエチレン、トリクロルエチレン(EDC法)	関東電化工業・水島
1965	合成エタノール	日本合成アルコール・川崎
1965	ブタジエン(GPB法)	日本ゼオン・徳山
1965	高級アルコール(仏ユジース・クールマン法)	日産石油化学・千葉
1965	エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂(EVA)	三井ポリケミカル・大竹
1966	リニアアルキルベンゼン(LAB)	日産石油化学(日産ノコ)・千葉
1966	アクリル酸エステル(AN加水分解法)	三菱油化・四日市
1966	塩化ビニル(オキシ塩素化法)	東洋曹達工業・南陽
1966	エビクロルヒドリン	旭硝子・淀川
1967	アクロレイン(プロピレン法)	ダイセル化学・大竹
1967	塩化ビニル(GPA法)	日本ゼオン・高岡
1967	酢酸ビニル(エチレン法)	徳山石油化学・南陽
1968	ノルマルパラフィン	日鉱油化
1968	ポリアセタール樹脂	ポリプラスチックス・富士
1968	ブチルゴム	日本ブチル・川崎
1968	混合キシレン異性化、メタキシレン	日本瓦斯化学工業・水島
1969	溶液重合SBR	エー・エー・ケミカル・大分
1969	トルエン不均化	東洋レーヨン・浮島

出典：参考文献12)その他より作成

アセチレンと塩化水素の反応によって塩化ビニルが生成する。これに対して、エチレン原料の場合には、エチレンを塩素と反応させて二塩化エチレン EDC を

生産し、次に EDC の気相熱分解によって塩化ビニルが得られる (EDC 法)。EDC 法は数社で工業化された。EDC 法は、熱分解の際に塩化ビニルと同じモル数の大量の塩化水素が副生するので、その消費先を確保する必要があった。従来からのアセチレンと塩化水素を反応させて塩化ビニルをつくるアセチレン法を併産すれば、塩化水素の消費問題は解決する。結局、1 モルのアセチレン、エチレン、塩素を反応させて、2 モルの塩化ビニルを生産することになる (アセチレン・エチレン併用法)。しかし、併用法はエチレンとアセチレンの両方が必要になるため、石油化学転換の優位性が十分には生かせない。1960 年時点で、米国でも、アセチレン法、EDC 法、アセチレン・エチレン併用法が併存する状態であった。日本では 1964 年にセントラル化学、周南石油化学、三菱モンサント化成がアセチレン・エチレン併用法を工業化した。

呉羽化学はナフサの火炎分解により、アセチレン・エチレン混合ガスを生産し、これから塩化ビニルを生産する製法を開発し、1964 年に工業化した。(このプラントは 1982 年まで稼働した。) 日本ゼオンも、同様なアセチレン・エチレン混合ガスによる GPA 法を 1967 年に工業化した。(このプラントは 1979 年まで稼働した。) さらに呉羽化学は、1970 年に原油の過熱水蒸気分解によるアセチレン・エチレン混合ガスからの塩化ビニル製法も工業化した。(このプラントは 1978 年まで稼働した。) このように、塩化ビニルについては、日本でも様々な製法が工業化され、その中には自社開発された技術も多かった。

塩化ビニル生産の際に副生する塩化水素の処理問題を根本的に解決する方法として 1965 年に米国でオキシ塩素化法が開発され、工業化された。オキシ塩素化法は、塩化銅を触媒にして、エチレンと塩化水素、酸素 (または空気) によって、EDC と水を生成する。従来の EDC 法と組み合わせると、最終的にはエチレン、塩素、空気から塩化ビニルと水が得られる。アセチレンをまったく使わないので、石油化学法への完全な転換がオキシ塩素化法によって実現した。オキシ塩素化法は世界中に広まった。日本では東洋曹達工業 (現在の東ソー)、徳山曹達 (現在のトクヤマ)、東洋高压工業 (現在の三井化学)、東亜合成化学工業 (現在の東亜合成) などで国産技術によるオキシ塩素化法が開発された。それまで多くの技術導入に依存してきた石油化学において、各社が開発した技術を大々的に採用した最初の例となった。1966 年東洋曹達工業新南陽工場でオキシ塩素化法が工業化されたことを皮切りに、1970 年までの間に続々とオキシ塩素化法が国

産化されたので、塩化ビニルの生産に占めるアセチレン原料の割合は 1967 年に 76% であったのが、1970 年には 18% と急速に縮小した。

塩化水素と酸素を使って、炭化水素を塩素化するオキシ塩素化法は、もともとフェノールの製法であるラシッヒ法の第 1 工程として、ベンゼンからクロルベンゼンをつくるために 1930 年代に開発された技術であった。その技術が 30 年後にエチレンに適用されたので、すぐに日米欧の多くの会社が自社技術によって多くのプロセスを開発できた。

5) 塩素系溶剤

そのほかのアセチレン化学製品の石油化学転換としては、1965 年に EDC を原料とする製法が工業化されたパークロルエチレン、トリクロルエチレンがある。

こうして、1960 年代末には日本では、アセチレンからの化学製品の生産は大きく減少し、ごく一部を除いて、アセチレンからの大型製品は 1970 年代以後残らず、1980 年代にはアセチレン化学工業はほぼ消滅した。これに対して、石油化学発祥の地である米国では、意外にもアセチレン化学が根強く残り、2000 年ころにアセチレン法塩化ビニルの最後のプラントが閉鎖された。

5.4.3 活発な技術革新と大型化の進展

すでに 1950 年代にアルコール類の石油化学による製法において、硫酸法から直接水和法への転換が起きたことを述べた。1960 年代は、このように石油化学工業内で新しい製法が続々開発されたことにより、短期間に主役となる製法が変化する激しい技術革新が起こった。表 5.7 には、そのような製造技術の例として、芳香族炭化水素抽出技術、アセトン製造技術、テレフタル酸製造技術、カプロラクタム製造技術を示した。このほかにも、ブタジエン抽出技術、トルエン、キシレンからベンゼンを得る水素化脱アルキル技術なども、1960 年代にいくつかの製法が開発され、競合した。

1960 年代には、石油化学設備の大型化が進展したことも注目される。その代表例であるエチレン 1 プラント当たりの生産能力の推移を図 5.6 に示す。1950 年代末に完成した 4 プラントの稼働開始時能力の平均値は年産 2 万トンに対して、1961 年から 1964 年の 10 プラントの平均値は年産 4.8 万トン、1965 年から 1968 年の 10 プラントの平均値は 11.8 万トン、1969 年から 1970 年の 5 プラントの平均値は 27 万トンである。10 年程度で 5 倍以上にプラントが大規模化した。

エチレンプラントの 1 基当たりの大規模化に歩調を

表 5.7 石油化学工業内で 1960 年代に激しく競合した製造技術の例

1) 芳香族炭化水素溶剤抽出技術	
1952 年	ユーデックス法：エチレングリコール類
1960 年	アロソルバン法：N-メチルピロリドン
1960 年頃	スルホラン法：スルホラン
1963 年	モルホリン法：モルホリン
1964 年	DMSO 法：ジメチルスルホキシド
1968 年	アロメックス法：N-ホルミルモルホリン
2) アセトン製造技術	
1920 年	IPA 法：イソプロピルアルコールを脱水素
1953 年	クメン法：クメンの酸化、開裂によるフェノールとの併産
1964 年	ワッカー法：プロピレンの白金-塩化銅触媒による空気酸化
3) テレフタル酸製造技術	
1950 年	DMT 法：p-キシレンの空気酸化、メチルエステル化、生成した p-トルイル酸メチルの空気酸化、メチルエステル化
1951 年	硝酸酸化法：パラキシレンの硝酸2段酸化後に1段目を空気酸化に改良
1958 年	第1ヘンケル法：オルソフタル酸の異性化（原料：ナフタレン、o-キシレン）世界で初めて、川崎化成、続いて帝人で工業化
1963 年	第2ヘンケル法：安息香酸の不均化（原料：トルエン）世界で初めて、三菱化成で工業化
1955 年	アモコ法（SD 法）：p-キシレンの空気直接酸化アモコで工業化後、すぐに 1958 年三井石油化学工業も工業化
4) カプロラクタム製造技術	
フェノール法：フェノールを還元、シクロヘキサノール、ヘキサノンを経て、ヒドロキシルアミンによるオキシム化、ベックマン転位	
1940 年代	
1958 年	カプロラクトン法：シクロヘキサノン、過酢酸によりカプロラクトン、アンモニアによりカプロラクタム
1960 年代	シクロヘキサン酸化法：シクロヘキサンを接触空気酸化、ヒドロキシルアミンによるオキシム化、ベックマン転位
1960 年	光ニトロソ化法：シクロヘキサン、塩化ニトロシル、水銀光による塩酸オキシム化、ベックマン転位
1960 年	安息香酸法：トルエン酸化による安息香酸、水素還元、ニトロシル硫酸-発煙硫酸によりカプロラクタム硫酸塩
1962 年	ニトロ化法：シクロヘキサンの硝酸によるニトロ化、水素還元によるオキシム化、ベックマン転位

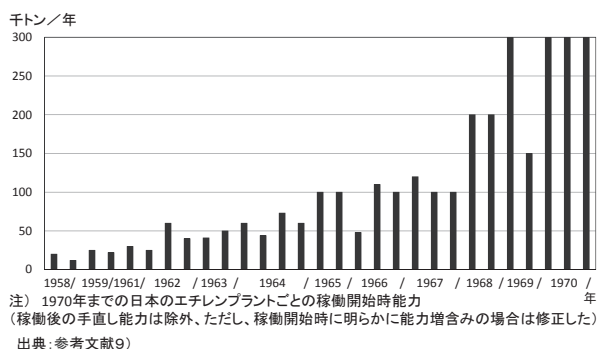


図 5.6 1960 年代頃の 1 プラント当たりエチレン能力

合わせて、他の石油化学基礎製品プラント、有機工業薬品プラント、高分子プラントの 1 基当たり能力も大規模化していった。プラントの最大能力の推移をエチレンとブタジエンについては図 5.7 に、エチレンオキサイド、スチレン、塩化ビニル、アクリロニトリルについては図 5.8 に、LDPE、HDPE、PP については図

5.9 に示す。1950 年代においてすら、石油化学プラントの能力は、それまでの石炭化学プラントなどに比べて大規模であった。それが、10 年間でさらに巨大化した。巨大化した原因は、規模の経済の追求であった。プラント能力に対する建設費の増加は、0.6 乗程度なので、大規模化するほど単位能力当たりの建設費が低下し、大幅な原価低下が実現した。

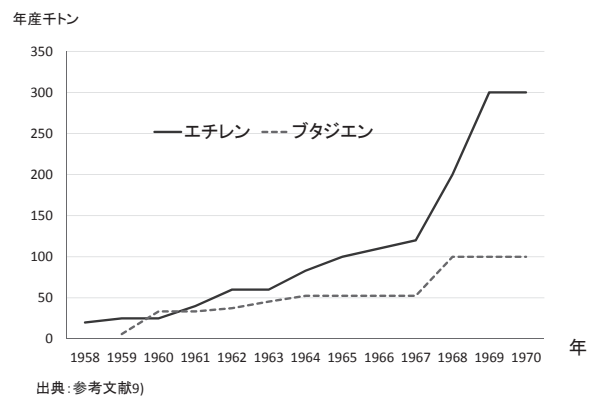


図 5.7 日本の石油化学プラント製品別最大能力推移（石油化学基礎製品）

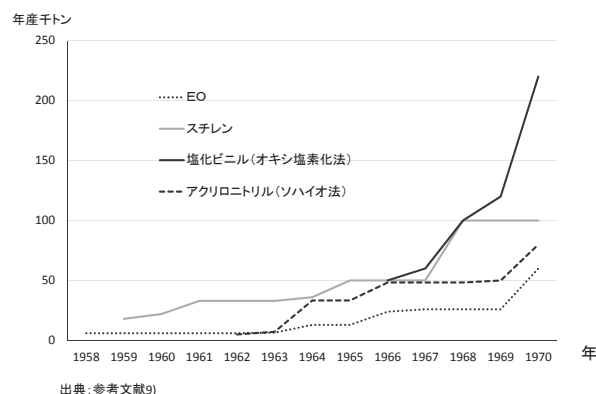


図 5.8 日本の石油化学プラント製品別最大能力推移（有機工業薬品）

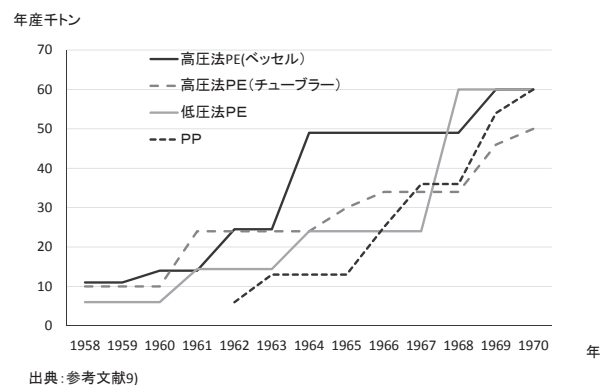


図 5.9 日本の石油化学プラント製品別最大能力推移（高分子）

1960 年代後半に水蒸気分解プラントの大型化が実

現できた大きな技術的要因は、遠心圧縮機の導入であった。これは、アンモニアプラント、メタノールプラントなど、大量のガスを圧縮する設備に共通するものであった。また、1960年代には、水蒸気分解した高温ガスを熱交換して高温（高圧）水蒸気として熱回収する急冷熱交換器（TLE）が水蒸気分解プラントに組み込まれ、生成した高圧水蒸気を遠心圧縮機の動力源として活用することも普及したので、大型化とともに水蒸気分解プラントの省エネルギー、運転コストの低下が進んだ。

5.4.4 エチレン以外のオレフィン、芳香族炭化水素の総合利用の進展

もともと米国で発展した石油化学は、エチレンを中心とした化学工業であった。しかし、欧州、日本でナフサの水蒸気分解による石油化学が発展すると、エチレン以外のオレフィン、さらに分解ガソリンに含まれる芳香族炭化水素の総合利用が必要になった。米国のようにエタンを主原料とした水蒸気分解では、もっぱらエチレンが生産されるだけで、プロピレン、ブチレンが必要な場合には、FCC 廃ガスから必要量だけ精製して得ればよかった。また芳香族炭化水素が必要な場合には改質油から必要量だけ抽出して得ればよかった。しかし、ナフサの水蒸気分解では、エチレン以外に多種類のオレフィン、分解ガソリンが併産される。現代のエチレン収率を高めたナフサの水蒸気分解プラントの運転でも、得られるエチレン量は投入ナフサ量の3分の1程度である。1960年代のナフサの水蒸気分解プラントでは、エチレン収率ももっと低かった。したがって、エチレン以外の石油化学基礎製品が大量に併産された。ナフサの水蒸気分解設備が大型化するほど、エチレン以外の連産品の有効利用は重要な課題となった。

プロピレンの主要な利用先は、1960年時点ではイソプロピルアルコールとアルキルベンゼン（プロピレンの四量体を利用）程度しかなかった。しかし、1960年代には多くの利用先が開拓された。1970年時点ではPP、プロピレンオキシド（ポリウレタン原料）、アクリロニトリル、オキシアルコール（ブチルアルコール、2-エチルヘキサノールなど）、クメン、その他が、イソプロピルアルコールにほぼ並ぶ量の利用先として成長した。一方、プロピレンの四量体は、次節で述べる負の側面の顕在化により、需要先がなくなって生産が縮小した。

ナフサの水蒸気分解から得られる炭素数4のオレフィンの中で、最も多く生成するブタジエンは、1940

年代から合成ゴム原料として利用されてきた。1960年代には、従来の抽出法に代わって、様々な効率の良い抽出蒸留法が開発された。その中には、日本ゼオンのGPB法のような世界各国に技術輸出された国産技術もあった。しかし、ブタジエン以外の炭素数4のブチレン類については、1960年代にはまだ十分な利用先がなかった。

分解ガソリンについては、ベンゼン、パラキシレン、オルトキシレンの需要が急増した。一方、需要が少ないメタキシレンとトルエンについては、異性化と不均化が工業化され、これらの芳香族炭化水素も、石油化学工業内で有効利用されるようになった。

このように、1960年代は、ナフサの水蒸気分解によるエチレン連産品の有効利用が、プロピレン、ブタジエン、芳香族炭化水素で大きく進展した。

5.4.5 化学産業の石油化学化の進展

石油化学工業が、化学産業に対して、炭化水素系溶剤、様々な有機工業薬品、高分子などを大量に供給するようになったことから、化学産業全体が石油化学工業に深く関わるようになった。すでにゴム成形加工業や化学繊維工業における石油化学化は述べた。そのほかにも、1960年代には幅広く石油化学化が進行した。

(1) 石油化学製品を利用する化学産業の石油化学化

洗剤工業は、もともと油脂を原料として始まった工業であった。第2次大戦前に、油脂の高圧水素添加によって、高級アルコールが生産され、これを硫酸化した高級アルコール硫酸エステル塩のような中性洗剤もつくられていた。第1次大戦で油脂不足から石けん不足に陥ったドイツでは、早くから石炭化学による合成界面活性剤が研究され、1930年代にはアルキルナフタレンスルホン酸ソーダが生産された。米国でも同じころにアルキルナフタレンスルホン酸ソーダの生産が始まり、合成洗剤として販売された。大戦後の1946年にスタンダード石油（カリフォルニア）の子会社オロナイト社でアルキルベンゼンスルホン酸ソーダが開発され、P&G社が販売して、合成洗剤が普及した。日本では、1958年にアルキルベンゼンの生産が始まり、電気洗濯機の普及とともに急速に合成洗剤の生産量も増加した。プロピレンを四量化したドデセンとベンゼンの反応でアルキルベンゼンがつくられた。エチレンオキシドの国産化により、非イオン界面活性剤も1959年には生産が開始された。1960年代には、洗剤工業は、製品の主体が石けんから合成洗剤に移行し、油脂化学工業から石油化学工業に大きく変わって

いった。

塗料工業も同様であった。塗料工業は、もともと不飽和脂肪酸を含む乾性油・半乾性油を原料としてきた。大戦前には、乾性油、半乾性油と無水フタル酸からつくられるアルキド樹脂を塗料用樹脂として利用するようになった。無水フタル酸は、コールタールから得られるナフタレンの酸化でつくられた。第2次大戦後は、アミノアルキド樹脂や塩化ビニル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂が塗料用樹脂として使われるようになった。これは、まだ石炭化学による製品であった。1960年代になると、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂のような優秀な塗料用樹脂が石油化学から提供され、また無水フタル酸の原料が石炭化学（ナフタレン）から石油化学（オルトキシレン）に転換したので、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂も石油化学製品となった。こうして塗料工業も、油脂化学工業から石油化学工業に変わった。

にかわ、糊など天然高分子の活用から始まった接着剤工業は、大戦前にはフェノール樹脂、大戦後1950年代までは、ユリア樹脂、酢酸ビニル樹脂のような石炭化学製品が大量に活用されるようになっていた。1960年代には、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、EVA樹脂、合成ゴムなどが石油化学によって新たに提供され、またフェノールや酢酸ビニルも石油化学に転換したので、接着剤工業も、石炭化学工業から石油化学工業に変わった。

このほか、医薬品工業、農薬工業、化粧品工業などファインケミカル工業が原料とする有機中間体、有機溶剤などの有機工業薬品も、ほとんどが石油化学製品に変わった。

こうして、石油化学工業は、1960年代に日本の幅広い化学産業に原料を提供する基幹産業になった。

(2) 石油化学に副原料を供給する化学工業の石油化学化

化学肥料や有機工業薬品の基礎原料であるアンモニアは、水の電気分解やコークス炉ガスから、あるいはコークスの合成ガス反応、水性ガス反応によって原料の水素を得ていた。これに対して、石油、石油系ガス、天然ガスは、炭化水素であり、石炭に比べて水素を得やすかった。さらに原油の大規模輸送が実現する一方、賃金の上昇による国産石炭価格の上昇によって、石炭に比べて輸入石油・石油系ガスの方が割安になっていった。また電力需要の増加により、かつてのような水力発電による余剰電力も存在しなくなった。このため、1960年代には、アンモニア工業で石油・石油

系ガスへの原料転換が一斉に起こった。アンモニア工場の大規模化に合わせて、石油や石油系ガスが入手しやすい石油化学コンビナート内にアンモニア工場が建てられるようになった。このことは、アクリロニトリルなど、アンモニアを大量に消費する石油化学工場にとっても好都合であった。

一方、食塩水の電気分解によって塩素と水酸化ナトリウムを生産する苛性ソーダ工場は、世界的には地下に岩塩層がある場所や水力発電により安価な電力が得られる地域に立地することが多かった。日本では戦前から流下式水力発電地帯に多く立地していた。

安価な電力が得られる地域では、同じく電力を多消費するカーバイド・アセチレンの生産も盛んであった。しかし、1960年代には日本では電力需要の増加によって、水力発電よりも石油による火力発電に中心が移った。苛性ソーダ工業は、従来は苛性ソーダ需要が強く、併産される塩素の需要が弱いという構造であった。しかし、1950年代から塩化ビニル樹脂、さらに1960年代には、塩素が製品には残らないが、生産過程で塩素を大量に消費する化学製品（プロピレンオキシド、イソシアネート、ポリカーボネートなど）や塩素系溶剤の生産が急増したため、塩素の需要が急激に伸びた。このため、苛性ソーダ工場も、塩素輸送、原料塩輸送に不便な従来の水力発電地帯よりも、大規模な石油火力発電所にも近く、塩素ガスをパイプ輸送できる石油化学コンビナート内に大規模な能力で建てられるようになった。こうして、従来は、石油化学とは直接には無関係だった量産型無機薬品工業も、石油化学コンビナートに立地し、集中するようになった。

5.5 1970年代 シュトルム・ウント・ドラング時代の終了と負の側面の顕在化

1950年代から60年代にわたって続いた日米欧三極の経済成長は、1970年代には終了した。三極の石油化学工業も同様であった。高分子材料の普及が進み、爆発的な需要増加は終わった。さらに1973年、1979年に、OPECにより、原油価格の大幅引き上げが行われ、石油危機が起こった。安価な原油の時代は終わった。このため、価格低下を武器にしてきた石油化学工業は、供給面からも成長が制約されることになった。一方、高度経済成長がもたらした負の側面が、環境問題、化学物質の安全問題として顕在化した。石油化学工業は、その矢面に立った。石油化学の新技術開発は、1970年代前半まで活発に行われたものの、1970年代後半には石油化学技術の成熟化が言われるほどに低調になった。技術の成熟化とともに、石油化学が発

展途上国にも移転されるようになり、三極体制が崩れ始めた。

5.5.1 三極の高分子材料革命の終了

石炭化学など既存化学工業に置き換わることによって発生する需要増加は、1960年代末にほぼ終了した。1970年代には、日米欧三極とも高分子材料の普及がすでに相当に進み、高分子材料の急速な成長の時代も終了した。さらに2度の石油危機が起こり、石油価格が高騰したために石油化学製品の原価が上昇し、価格も上がった。こうして石油化学製品の他の材料に対する相対価格が上昇に転じたことも、石油化学の高度成長を終わらせる一因となった。

ところが、三極の石油化学工業は、大きな事業環境の変化にすぐに対応できず、従来のような旺盛な需要成長を見込んだ設備増設がしばらく続いた。このために、三極とも設備過剰に陥った。1960年代終盤から設備が大型化したので、設備稼働率の低下は、コストの大幅な上昇を招くことになり、石油化学の収益性は一挙に悪化した。

5.5.2 負の側面の顕在化

石油化学の発展とともに、1950年代、60年代に大量生産、大量消費、大量廃棄という生活スタイルが急速に進んだ。また、物流費の削減など、大幅なコストダウンを求めて、臨海コンビナートに代表されるように生産の集中が進んだ。このような変化は、良い面ばかりではなかった。今までは見えにくかった負の側面が1970年代には一挙に顕在化した。負の側面の問題は、3つに大きく分類できる。1つは、深刻な大気汚染、水質汚濁である。これは、石油化学に限らず、重化学工業に共通する問題として起こった。2つ目は、プラスチック廃棄物問題である。これは、石油化学工業の根幹に関わる問題であった。3つ目は、化学物質に起因する環境・安全問題である。これは、石油化学だけでなく、広く化学工業全体に関わる問題であった。三極の石油化学会社は、1970年代後半に、このような問題の解決に忙殺された。

(1) 大気汚染・水質汚濁

大気汚染・水質汚濁は、特に石油化学、石油精製、火力発電などが集中したコンビナート地域で、深刻な問題となった。二酸化硫黄、窒素酸化物、ばいじんなどの大気汚染物質、COD、BODなどの水質汚濁物質の排出濃度規制が行われるとともに、特に排出源が集中する地域には、総量規制も行われた。汚染物質の削

減技術として、低硫黄燃料への転換、排煙脱硫装置の設置、集塵機によるばいじん除去、ボイラーの運転条件の変更、脱硝装置、オイルセパレーター、凝集沈殿などの排水1次処理、活性汚泥などの排水2次処理設備が導入された。これらは、石油化学に限らず、すべての産業に適用される技術であった。このような公害防止投資は、1970年代に急増し、日本の石油化学工業の投資額全体に占める公害防止投資額の割合は1975年には22%に達した。

日本の石油化学工業では、大気汚染・水質汚濁防止対策は、1970年代前半に集中的に行われた。このため、その後は公害防止投資の割合は急速に減少した。しかし、副生物の減少などを目指す低公害型製造法の開発は、これ以後、石油化学の技術開発の中心となった。

(2) プラスチック廃棄物

プラスチック廃棄物問題は、使い捨て製品の開発によって成長してきた石油化学工業全体に関わる重要な問題であった。廃タイヤ問題も同様であった。しかし、この問題は、石油化学製品として販売され、加工されて、消費された後の廃棄段階で発生するので、石油化学工業だけで解決できる問題ではなかった。地方自治体、多くの関連産業、消費者が関係するので、即効的な対策は行えなかった。日本では、1971年にプラスチック処理研究協会（翌年プラスチック処理促進協会に改組、現在のプラスチック循環利用協会）が発足し、プラスチック廃棄物の処理、資源化のための調査研究、技術開発、広報活動、再生加工業の育成など、長期的な取り組みが始まった。

このような地道な取り組みは、その後、約40年を経て、日本では徐々に成果を挙げるようになった。プラスチック廃棄物の量は、図5.10に示すように、2000年までは増加してきたが、その後、頭打ちから徐々に減少に転じている。

一方、プラスチック廃棄物の処理は、1970年代には埋立処分、単純焼却処分が多かった。しかし、図5.11に示すように、2000年代には都市ごみ焼却処理場のサーマルリサイクルを中心にリサイクルが進展した。セメント産業、鉄鋼業など、他産業との連携も進んだ。2000年に48%であった有効利用率は、2013年には88%にまで高まった。このように、プラスチック廃棄物問題は、日本では長年にわたる地道な取り組みがようやく成功しつつある。しかし、世界全体をみると、問題はむしろ拡大しており、大きな課題として残っている。

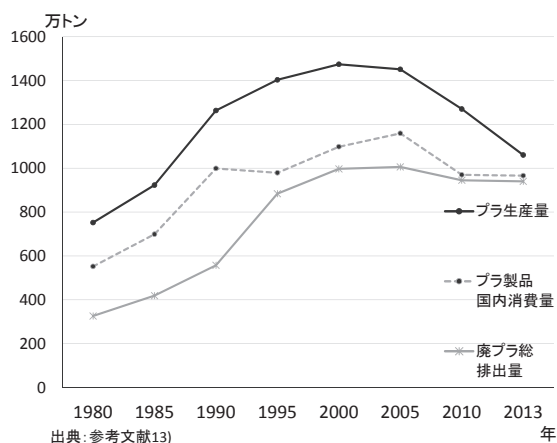


図 5.10 日本のプラスチック総排出量の推移

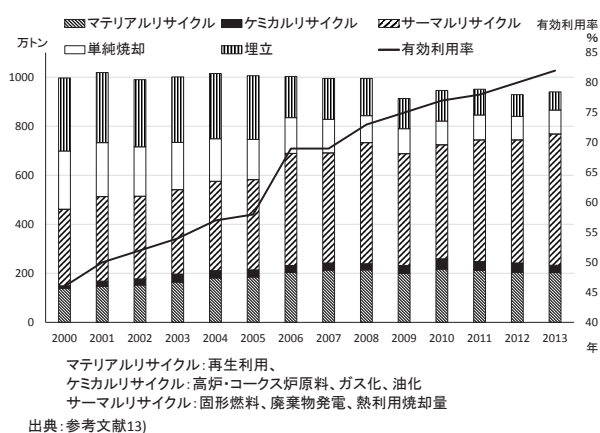


図 5.11 日本のプラスチックリサイクルの進展

(3) 化学物質に起因する環境・安全問題

化学物質に起因する環境・安全問題としては、表 5.8 に示すように 4 つの大きな問題が石油化学では起こった。合成洗剤、有機塩素化合物、ガソリン添加剤（四エチル鉛と MTBE）、地球環境問題に関与する化学物質問題である。

1) 合成洗剤

合成洗剤に多用されるようになったアルキルベンゼンスルホン酸ソーダによる河川の泡公害は早くも

1960 年代半ばに起こった。プロピレンを四量化してつくられるドデセンを原料としたアルキルベンゼンスルホン酸ソーダは洗浄力が強く、合成洗剤の主原料として日本でも 1950 年代後半から急速に普及した。しかし、ドデセンを使ったアルキルベンゼンスルホン酸ソーダは、アルキル基に分岐鎖が多く、生分解性が悪いために、環境中に残存し、河川の泡公害を起した。これに対して、直鎖のアルキル基をもつアルキルベンゼンスルホン酸ソーダは、生分解性がよいことがわかった。直鎖のアルキル基は、油脂の高圧水素添加によって得られる高級アルコールから得られた。このため、油脂への原料転換が行われた。石油化学内でも、直鎖 α -オレフィンを製造する様々な技術が開発され、直鎖のアルキル基を供給する体制が整えられた。ナフサの水蒸気分解を出発点とする日本や欧州の石油化学にとっては、当時、まだ需要量が少なかったプロピレンの利用先のひとつがこの問題で失われ、大きな痛手であった。しかし、この問題に対する対応は、合成洗剤工業はもちろん、石油化学工業でも早かった。

2) 有機塩素化合物

1968 年に日本で起こったカネミ油症事件は、PCB だけに止まらず、ダイオキシン問題などに拡大し、広く有機塩素製品やその廃棄物・副生物の問題に発展した。すでに 1960 年代初頭に指摘されていた塩素系農薬の問題とも結びついた。

PCB は、安価で熱や薬品に安定で、絶縁性が高く、燃えにくいという性能から、熱媒体、変圧器やコンデンサーの絶縁油、ノーカーボン紙、可塑剤などとして広範に使われた。PCB は、米国では 1920 年代末に、日本では 1950 年代半ばに生産が開始された。食料油の加熱処理のために熱媒体として使われた PCB が、熱交換器の管理が不十分であったために食料油に混入して、カネミ油症事件が起きた。PCB の生産・使用が禁止されるとともに、PCB の回収が、ノーカーボン紙のような製品も含めて幅広く行われた。しかし、

表 5.8 石油化学関連の化学物質安全・環境問題

問題発生年代	問題内容	対応年代、対策
1960 年代半ば	アルキルベンゼンスルホン酸ソーダによる河川の泡公害	1970 年代初 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ソーダへの転換
1968 年	PCB(ポリ塩化ビフェニル)によるカネミ油症事件、その後、広範な環境汚染問題に。さらに、有機塩素系製品、副生物、廃棄物のダイオキシン問題に	PCB は、1975 年 生産・輸入の禁止。 1970 年代半ば 化学物質の難分解性・蓄積性・毒性に対する審査規制。
1970 年代初	四エチル鉛による自動車排ガスの鉛中毒問題	1980 年代～2000 年に自動車ガソリンへの添加禁止
1970 年代	フロン、ハロンによるオゾン層破壊問題、代替フロン、亜酸化窒素による地球温暖化問題	1985 年モントリオール議定書により、クロロフルオロカーボンなどの製造・輸入禁止。代替フロン(ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン)。1997 年京都議定書 温室効果ガスの排出量削減
1990 年代	MTBE による地下水汚染	2000 年代初 自動車ガソリンへの添加禁止

問題はPCBだけに止まらなかった。

PCBをはじめとする有機塩素化合物は、環境中で分解しにくく、しかも生体の脂肪に蓄積することから食物連鎖によって濃縮される。このことは、すでに1960年代に塩素系農薬による環境汚染で指摘されていた。さらに様々な有機塩素製品を製造する過程で副生物として、ダイオキシンが発生し、製品に混入する可能性があることがわかった。また有機塩素製品を焼却した場合にも、ダイオキシンが発生する可能性があることがわかった。ダイオキシンはPCBと同様に、分解性、蓄積性、毒性のある有機塩素化合物である。

この問題は、日米欧三極で歩調を合わせて取り組まれた。その結果、単に有機塩素化合物に止まらず、既存化学物質、新規化学物質も含め、すべての化学物質に対して、分解性、蓄積性、毒性の観点から管理を行うことになった。日本では、化学物質審査規制法、化学物質排出把握管理促進法などが制定された。

3) ガソリン添加剤

3つ目の問題は、四エチル鉛であった。1960年代後半に問題となった四エチル鉛は、ガソリンに添加され、ガソリンのオクタン価を向上させる化学製品であった。ガソリンの燃焼後、エンジンに酸化鉛がたまることを防止するために二臭化エチレンと併用して使われた。四エチル鉛は、1920年代に米国で工業化され、米国石油化学工業の初期からの製品であった。第2次大戦中は、航空機燃料のオクタン価向上剤としても大量に使用された。日本でも第2次大戦前に工業化されたが、大戦後は長らく国産化されず、輸入品が使われてきた。

四エチル鉛自体は猛毒物質であるので、四エチル鉛を添加したガソリンの取扱いには十分な注意が必要である。このことは、1920年代から十分に知られていた。1960年代後半に、自動車排ガスとして排出された鉛化合物による大気汚染、道路沿線住民の慢性鉛中毒が問題となった。このため、無鉛ガソリンへの転換が進められた。日本では早くも1970年代半ばに無鉛化が達成された。米国は、ようやく1990年代半ばに使用が禁止された。石油化学にとっては、四エチル鉛、二臭化エチレンの両方でエチレン需要を失うことになった。無鉛化を進めるには、アルキレートや芳香族炭化水素のような、オクタン価の高い炭化水素を多く含んだガソリンをつくるか、または別の添加物を加える必要があった。米国では、1980年代に添加物としてMTBEが使われるようになった。MTBEは、イソブチレンからつくられる t -ブチルアルコールとメタノールを反応させてつくられるエーテルである。米

国では、1980年代から1990年代にMTBEの生産量が急激に増加した。日本でも1992年に国産化された。1990年代末には、世界のMTBE生産量は18百万トンになった。これほどの大量になると、ナフサの水蒸気分解やFCC廃ガスからのイソブチレンでは供給が不足した。このため、イソブチレンの必要量の半分は、イソブタンの脱水素によって生産された。ところが、2000年代に米国でMTBEの地下水汚染が問題となった。その原因は、ガソリンスタンドの地下タンクの微小なひび割れからの漏洩であった。ガソリンに比べて、MTBEの方がわずかに水に溶けやすいために地下水を汚染した。しかも、MTBEは、少量でも水に溶解すると、臭いと味のために、地下水が飲料用に使えなくなった。このため2002年にカリフォルニア州がガソリンへのMTBE添加を禁止したのを皮切りに、米国各州で禁止が広まった。2000年代半ばには石油会社がMTBEの添加を中止した。本来ならば、ガソリンスタンドの地下タンクを点検し、漏洩しないような対策を取らせることが本筋である。しかし、行政がMTBE添加禁止のような政策を実施したことは、化学物質を安易に規制すれば良いとする風潮が高まったことを反映している。その後、米国では、MTBEの代わりに、発酵法エタノールを添加することになった。エタノールの方が、MTBEよりも、はるかに水に溶けやすいのに、ガソリンスタンドの地下タンクのひび割れに対する根本的な対策を取っていない。4.2.1 (4) で述べたように、米国では、とうもろこしからつくられる発酵法エタノールの生産量が、2000年代半ばから2010年代半ばまでの短期間に急増し、エチレン換算量で25百万トンに達するまでに至った。とうもろこし農家に補助金が付けられているので、石油化学からの合成エタノールを添加物とすることは禁止されている。石油化学工業としては、ガソリン添加剤という大きな需要先を失い、回復できないでいる。このように、1970年代から始まったガソリンオクタン価向上のための添加剤の問題は、現在まで石油化学に様々な影響を与えている。

4) 地球環境問題に関係する化学物質

化学物質に起因する環境・安全問題の4つ目は、地球環境問題に関与する化学物質の問題である。始まりは、塩素や臭素を含んだフルオロカーボンによるオゾン層破壊であった。フルオロカーボンは、冷蔵庫の冷媒として、また安全な溶剤や噴霧剤として多方面に使われた。1930年代に米国で生産が始まり、日本でも1942年に国産化された。フルオロカーボンは、クロロホルム、メチルクロロホルム、トリクロロエチレン

などとフッ化水素を反応させてつくられる。

1970年代半ばにオゾン層破壊の原因物質として、クロロフルオロカーボン（フロン）、ブromofluorocarbon（ハロン）が指摘され、モントリオール議定書によって、1985年に製造、輸入が世界中で禁止された。その結果、1990年代半ば以降、オゾン層の減少傾向はみられなくなったが、回復には転じていない。水素を含んだハイドロフルオロカーボンや塩素、臭素を含まないパーフルオロカーボンが代替フロンとして新たに供給された。しかし、その後、これら製品も地球温暖化防止の観点から排出が抑制されている。このため、より安全な製品の開発が必要となっている。

地球温暖化防止のために1997年に採択された京都議定書では、二酸化炭素をはじめとする6種類の温室効果ガスが削減対象となった。上記のハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボンに加えて、亜酸化窒素（一酸化二窒素）が石油化学に関連している。亜酸化窒素は、ナイロン原料のアジピン酸を製造する際に、硝酸酸化工程の副生物として発生する。アジピン酸製造工程から発生する亜酸化窒素の量は、人間活動によって発生する量の1割程度であったが、すでに多くのアジピン酸生産会社では、副生する亜酸化窒素を分解する設備を導入している。

5.5.3 石油化学技術の成熟と発展途上国への普及開始

1970年代前半は、表5.9に示されるように、1960年代のような激しい技術革新がまだ続いていた。

日本では、チーグラー・ナツタ触媒による新たな高分子として、EPDM、IRが国産化され、またリビング重合の活用により、代表的な熱可塑性エラストマーであるスチレン系熱可塑性エラストマーの生産も始まった。さらにナフサの水蒸気分解によるエチレン以外のオレフィンの活用として、プロピレン直接酸化法によるアクリル酸エステル、n-ブチレンやn-ブタンを原料とした無水マレイン酸、ブタジエンを原料とした1,4-ブタンジオール（PBT樹脂原料）やTHFの工業化が行われた。高純度テレフタル酸が工業化されたことにより、DMTを経ないでテレフタル酸とEGを直接反応させて、ポリエステルフィラメント（長繊維）を製造する技術も工業化された。これは、1980年代以後にポリエステル繊維が、ナイロン繊維、アクリル繊維を大きく凌駕していく基盤となった。テレフタル酸の原料であるパラキシレンを混合キシレンから分離する技術についても、東レのアロマックス（Aromax）

法やUOPのパーレックス（Parex）法が開発され、大きなコスト低下が実現した。また、長年望まれていたプロピレンオキサイドのクロロヒドリン法に代わる新製法が、スチレンとの併産法として工業化された。欧米では、t-ブチルアルコールとプロピレンオキサイドの併産法も大規模に工業化された。

表 5.9 1970 年代日本での石油化学製品の最初の生産

年	製品	会社・工場
1970	EPDM	住友千葉化学工業・千葉 日本イービーラーバー・四日市 三井石油化学工業・千葉
1970	アクリル酸エステル（プロピレン直酸法）	日本触媒化学工業・姫路
1970	無水マレイン酸（B-B留分）	化成水島・水島 日本触媒化学工業・姫路
1970	スチレン系熱可塑性エラストマー	旭化成工業・川崎
1971	イソブレン（GPI法）、インブレンゴム	ゼオンイソブレン・水島
1971	ブタンジオール、THF併産（ブタジエン法）	東洋曹達工業・南陽
1971	ポリアクリルアミド	三菱化成工業・黒崎
1972	PBT樹脂	三菱レイヨン・豊橋
1972	高純度テレフタル酸	松山石油化学・松山
1972	イソプロピルアルコール（直接水合法）	徳山曹達・徳山東
1972	エチレン・ビニルアルコール共重合体（EVOH）	クラレ・岡山
1972	直接重合法ポリエステルフィラメント	カネボウポリエステル・北陸
1973	PAN法炭素繊維	東レ・滋賀
1973	パラキシレン吸着分離（Aromax）	東レ・川崎
1975	スチレンモノマー、プロピレンオキサイド併産	日本オキシラン・千葉
1976	ボトル用PET樹脂	東レ・三島
1977	高活性触媒による無脱灰法ポリプロピレン	三井石油化学工業・千葉
1978	高吸水性樹脂	三洋化成工業
1978	アイオノマー樹脂	三井ポリケミカル
1979	変性ポリフェニレンエーテル	旭ダウ・千葉

出典：参考文献10）より作成

しかし、1970年代後半には、工業化された新製品、新技術の数が急激に減少し、石油化学技術が成熟したと言われるようになった。1970年代には、韓国、台湾など、後にNICSとかNIESと呼ばれるようになる国々で、国営のエチレン生産会社が設立され、石油化学工業が開始された。これらの国では、欧州や日本と異なって、石炭化学工業などがあらかじめ発展していたわけではない。三極から輸入されたポリエチレン、ポリスチレンなどの高分子や合成繊維原料を使って、合成繊維、高分子成形加工製品の生産が始まり、さらにそれらを利用した繊維産業、日用品産業、家庭用電気製品産業などが起こることによって、石油化学製品の内需が増加した。その結果、各国政府は輸入代替政策として石油化学工業を興した。このような石油化学の誕生のパターンは、1980年代以後、アセアン、中国、インドと現在まで続いている。

石油化学技術が成熟するとともに、技術を移転する際の主役が、新技術を開発した石油化学会社からプラントエンジニアリング会社に移った。このため、発展途上国の国営会社や大民間会社にとっては、石油化学

への参入が容易に行えるようになった。1980年代以後、プレーヤーの増加とともに世界の石油化学需給は著しく変動するようになっていった。

5.6 1980年代 中東石油化学工業の誕生

石油化学工業において、1980年代に起こった最大の出来事は、中東産油国での大規模な石油化学工業の誕生であった。石油化学技術の成熟化を象徴するものであった。これによって、1950年代から1970年代まで続いた石油化学の三極時代は完全に終了した。

一方、先進国の石油化学工業では、1970年代に起こった需要の成熟化、環境問題、原料価格高騰に対応した動きが起こった。ひとつは高分子の構造材料への展開であった。もうひとつは省エネルギー技術、低公害型技術の展開であった。

5.6.1 中東石油化学工業の誕生

1970年代の石油価格高騰により、中東産油国には大量の資金が蓄積された。中東産油国は、この資金を活用して、石油以外の産業を興すことを計画した。その際に着目したのが、今までほとんど活用されなかった原油随伴ガスであった。原油随伴ガスを回収分離し、炭素数1のメタンは国内で使う燃料や合成ガス原料に利用する。炭素数2のエタンは石油化学原料にする。炭素数3、4のプロパン、ブタンはLPGとして輸出し、コンデンセートはナフサ相当の軽質石油製品として輸出することにした。炭素数3、4のプロパン、ブタンとコンデンセートも、石油化学原料にすることは可能であったが、まず遠距離輸送が困難なエタンのみを水蒸気分解原料とした。このため、ポリエチレン、EG、EDC、スチレン、合成エタノールなど、エチレンから直接につくることができる少数の有機工業薬品や高分子から中東産油国の生産は始まった。非常に大規模ではあるが、単純な構造の石油化学工業であった。

石油化学製品の生産会社のほとんどは、産油国の国営会社と欧米石油資本との合弁会社であった。技術はすべて先進国からの技術導入であり、建設は先進国のプラントエンジニアリング会社が請け負った。中東産油国では、石油化学製品の国内需要がほとんどないので、製品はほぼ全量が輸出された。生産された製品は、産油国の国営会社と合弁会社に出資している欧米石油資本が別々に引き取って販売した。

原油随伴ガスは、今までは燃焼・廃棄していたので、石油化学生産会社には、ほとんどゼロに等しい、著しく安い価格で供給された。天然ガスとしてのエネ

ルギー価格よりも安かった。このために、中東石油化学工業の国際競争力は著しく高いものとなった。しかし、発展途上国が新規産業を育成するためとして、このような一種のダンピング政策は先進国からも許容された。この背景には、原油随伴ガスの量は原油生産量に比例するので、原油生産量が著しく増加しない限りは、原油随伴ガスの量に限界があると思われたからであった。1980年代の推定では、サウジアラビアで原油随伴ガスに含まれるエタンから生産されるエチレン生産量は、高々600万トン程度と見込まれていた。これは、当時の日本のエチレン生産量の1.5倍程度であり、世界全体のエチレン需要から見れば十分に吸収可能であると考えられた。サウジアラビア石油化学工業は、稼働前には、欧州や日本など既存の石油化学工業国から大いに警戒されたが、ちょうどアジアの石油化学製品需要が立ち上がり、急速に増加したので、輸出品の多くはアジアに回った。

1980年代半ばに中東産油国の石油化学計画第1期の操業が開始され、製品販売も順調に進んだ。しかし、その頃には石油の国際需給が緩み、石油価格が大幅に低下したので、資金面から第2期計画の着手は遅れた。その後、石油価格が上昇し、中東産油国の資金が豊かになるたびに、石油化学設備を大幅に新增設することが、現在までに数回繰り返されてきた。

5.6.2 高分子の構造材料への展開

日米欧先進国の石油化学工業は、1970年代に石油化学製品需要の成熟に直面し、設備過剰に陥った。これに対して、1980年代には、高分子を包装材料のような使い捨て用途でなく、機械部品、建築材料のように、長期間にわたって使われる用途への拡大が図られた。プラスチックは、他の材料に比べて軽量と加工性の良さが強みであるが、これに強さを持たせることが目標とされた。期待された大きな新市場は、自動車であった。石油価格が高騰したために、自動車工業では燃費の良さが求められるようになった。燃費を改善する手法のひとつが、自動車の軽量化であり、これにプラスチックが応えた。一方、電気製品では、家電需要が成熟し、代わってエレクトロニクス製品が成長の中心となった。この新市場に応えるにはプラスチックに精密成形性と耐熱性が必要であった。

このようなプラスチックに対する新しい需要に応えたのがエンジニアリングプラスチックだった。エンジニアリングプラスチックとしては、ポリカーボネート、ポリアミド（ナイロン）、ガラス繊維入りPETなどが、1950年代から1960年代にすでに工業化され

ていたが、汎用樹脂が大きく伸びた時代だったので、あまり注目されなかった。1960年代末から1970年代にはポリアセタール、PBT、変性ポリフェニレンエーテルも工業化され、いわゆる汎用エンジニアリングプラスチックは一通りすでに誕生していた。これらの汎用エンジニアリングプラスチックが、自動車分野、エレクトロニクス分野にプラスチックが進出する先兵となった。それに続いて、ポリウレタン、ABS樹脂、ガラス繊維強化不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂のような、エンジニアリングプラスチックよりも安価な高分子も使われるようになった。

プラスチックが自動車に大量に使われるようになると、自動車会社はより安価なプラスチックを求めるようになった。それに応えたのがPPだった。エチレンとのブロック共重合によってつくられるPPは、軽量、加工性の良さに加えて、耐衝撃性などの機械強度も優れたプラスチックである。このため、自動車会社のコストダウン要請に応じて、自動車分野に先行して進出したプラスチックに、PPは次第に代替していった。バンパーなど自動車の大型成形部品分野は、圧倒的にPPが占めるようになった。

その一方、1980年代には、ポリイミド、PPS、PEEK、PESなどスーパーエンジニアリングプラスチックが続々と工業化され、さらに液晶ポリマーなどが続いた。これらスーパーエンジニアリングプラスチックは、150℃以上の高温で使用でき、しかも精密成形ができるので、エレクトロニクス分野にプラスチックが進出する端緒をつくった。

5.6.3 省エネルギー技術、低公害型技術

1970年代の石油価格高騰と環境・安全問題に対応して、1980年代には省エネルギー技術と低公害型技術が続々と工業化された。

(1) 省エネルギー技術

すでに1970年代には、HDPEで高活性な触媒が開発され、重合後、触媒を除去する必要がない段階に達したので、無脱灰スラリー重合、さらには気相重合が工業化された。HDPEは、高分子量化により、強度が高い製品も開発され、十分な強さを持った非常に薄いフィルムが生産できるようになった。製品使用の面での省資源化であった。このフィルムは、中質包装紙の利用分野を代替し、スーパーのレジ袋などに多用された。合成繊維では、連続重合紡糸や高速紡糸・仮燃り加工(POY-PTY)のような、製造工程の短縮化による省エネルギーが実現した。

三井石油化学工業(現在の三井化学)が開発したPP高活性触媒の開発も、1970年代に省エネルギー化に大きく貢献した。従来のチーグラー・ナツク触媒では、立体規則性のよくないPPも生成するために、これを溶剤で除く必要があった。さらに触媒使用量も多いために、PPから触媒を取り除く脱灰工程が必要だった。このため、PPの生産工程は、HDPEに比べて複雑であった。これに対して、高活性触媒では、立体規則性の低いPPの生成が少なく、しかも触媒単位数当たりのPP生成量が飛躍的に大きくなったので、様々な除去工程が不要になった。さらにこの延長として、1980年代にはPPでも気相重合法が工業化された。

1980年代の石油化学の省エネルギー技術を代表する最大の眼目は、表5.10に示す直鎖状低密度ポリエチレンL-LDPEの工業化であった。表5.10に示すように、日本でも1980年に既存のHDPE設備を使ってL-LDPEの工業化が行われ、1983年にはUCC社の気相重合法技術を導入した新設プラントもつくられた。LDPEは、1930年代にICI社が工業化して以来、2000気圧の高圧、高温で生産されてきた。これに対して、L-LDPEは、HDPEの中低圧の製造技術を使い、1-ブチレンのような低級 α -オレフィンとエチレンと共重合させることによって低密度ポリエチレンをつくる技術である(3.4.2(1)参照)。

表 5.10 1980年代日本での石油化学製品の最初の生産

年	製品	会社・工場
1980	メタノール法酢酸	協同酢酸・網干
1980 1983	HDPE設備による直鎖状低密度ポリエチレン ユニポール法直鎖状低密度ポリエチレン	昭和電工・大分 日本ユニカー・川崎
1981	ジメチルエーテル	三菱瓦斯化学・新潟
1982	1-ブチレン	日石樹脂化学・川崎 三井石油化学工業・千葉
1982	ブタン法無水マレイン酸	日油化学工業・大分
1983	ポリイミド樹脂	宇部興産・宇部
1983 1985	イソブチレン直接酸化法MMA	三菱レイヨン・大竹 日本MMA・愛媛
1984	メタクリロニトリル(MAN)法MMA	旭化成工業・川崎
1984	パイオ法アクリルアミド	日東化学工業・横浜
1985	気相法ポリプロピレン	住友化学工業・千葉
1986	PPS	東ソー・サスティール
1987	PEEK	住友化学工業・千葉

出典：参考文献10)より作成

(2) 低公害型技術

低公害型技術も1980年代には続々と工業化された。1970年代に塩素を使わないプロピレンオキサイドの新製法が工業化されたことはすでに述べた。塩素を製造工程で使用するものの、最終製品には塩素をまったく含まない石油化学製品は、ほかにもいくつかある。

塩素は電気分解でつくられるので、エネルギー多消費であり、しかも最終的には塩化物として廃棄されることは、エネルギーの無駄である。このため、塩素を使わない製法が1980年代以後、熱心に研究された。イソシアネートについては、現時点では脂肪族イソシアネートの一部で工業化に成功しただけである。生産量の多い芳香族イソシアネートの新製法は現在もまだ工業化できていない。一方、ポリカーボネートについては、従来のホスゲンとBPAの反応を、ジフェニルカーボネートとBPAの反応に切り替える多くの製法が開発され、工業化された。

1980年代には、表5.10に示すように日本の会社が様々なMMAの新製法を開発し、工業化した。MMAは、アセトンとシアン化水素を反応させるアセトンシアンヒドリン法で50年以上にわたって生産されてきた。この製法の大きな欠点は、毒性の強いシアン化水素を使うことと、MMAの1.5倍量の硫酸水素アンモニウムが副生することであった。これに対して、三菱ガス化学は、アセトンシアンヒドリン法であっても、硫酸水素アンモニウムをまったく副生しない画期的な製法を開発し、工業化した。さらに、三菱レイヨン、日本触媒などは、イソブチレンまたはt-ブチルアルコールを原料として、酸素酸化反応によってMMAを生産する新製法を開発した。これは、シアン化水素を使わず、硫酸水素アンモニウムも副生しない低公害型の製法である。ナフサの水蒸気分解による炭素数4（イソブチレン）の有効活用にもなった。

5.7 1990年代以後 石油化学から機能化学へ

世界の石油化学製品需要は、中東産油国から安価なポリエチレンなどの石油化学製品が供給されたので、成長を続けた。特に1990年代に輸入石油化学製品によって高分子材料革命が起こった中国では、2000年代に欧米資本との合弁会社による本格的な石油化学コンビナートの建設が始まった。2010年代には、世界の石油化学の需要の中心は、アジアに移った。これに対して、2010年代にシェールガス革命が起きた米国では、2010年代末のエチレン能力が2010年の1.4倍にもなるエチレン新增設計画が進行している。米国の内需の成長はそれほど期待できないので、世界の石油化学需給の大きな波乱要因になると懸念される。

日米欧先進国の石油化学工業は長期間にわたって不況に苦しむ状況に陥ったことから、先進国の石油化学会社には2つの対応が現れた。ひとつは、脱石油化学の動きである。もうひとつは、石油化学の基盤を残し

つつ、機能化学への転身を図る動きである。

石油化学技術は1970年代に成熟化したと言われていたが、1990年代には石油化学内での需給環境の変化などを反映して今までにない新潮流が現れた。

5.7.1 中国石油化学工業の誕生と中東石油化学工業の変質

中国は、韓国、台湾、アセアンの石油化学誕生と同じようなコースをたどった。中国の高分子材料革命は、中東産油国の石油化学が安価なエチレン系製品を大規模に輸出し始めた1990年代に始まった。中東産油国の石油化学製品の最大の輸入国が中国であった。そのほか、日本、韓国、台湾からも、中東では供給できない石油化学製品を輸入した。

中国で最初に国産化した石油化学製品は合成繊維であった。1990年代から急激に生産量が増加した。これを支えるために、EG、PTA、アクリロニトリルなどの合成繊維原料が輸入された。中国の繊維産業は、最も労働集約的な縫製業から世界を制覇し、その後、織物・編物、さらに紡績と遡って世界を制覇した。このような繊維産業の基盤に立って、1990年代に合成繊維の国産化を図ると、日米欧の合成繊維産業は縮小していった。さらに2000年代に入ると、中国は急激に設備を増加させて、1970年代に台頭した台湾、韓国などの合成繊維生産国まで減産に追い込んだ。2010年代には世界の合成繊維の7割弱を生産するまでに至っている。

同様にプラスチック加工製品も、原料であるプラスチックの輸入から始まった。こうして、2000年代には、石油化学製品の輸入量が増大したので、2000年代半ばにナフサの水蒸気分解を中心とした大規模な石油化学コンビナートを建設した。欧米石油会社や石油化学会社との合弁事業が主体であり、ほとんどが技術導入であった。その後も、中国は新增設を続けたが、内需成長率が高く、輸入代替はすぐには達成されなかった。2010年代にも石油化学の大増設が続き、今や、中国、韓国、台湾、アセアンを含めたアジアと中東は、石油化学製品の需要量においても、生産量においても世界の中心になりつつある。

ただし、アジア、中東への石油化学の中心移動は、必ずしも良いことばかりではない。世界の石油化学工業の国際性が著しく歪んできた。ひとつは、中国や中東の国営石油化学会社が、世界の化学会社トップ5に入るほどに巨大化したことである。韓国、台湾、シンガポールなどでも、最初に石油化学に参入した時には国営会社が存在したが、事業が軌道に乗った時点で

くに民営化している。しかし、中東や中国では民営化の動きが見られないままに、国営会社が巨大化した。もうひとつは、原料価格の国際性の欠如である。中国の国営石油化学会社は、巨大な石油精製会社であり、石油化学は、その一部門に過ぎない。欧米の大手石油会社が、石油化学事業から一斉に退き、石油精製事業に集中する方向にある中で、中国の国営石油会社だけが幅広い石油化学事業を異様なまでに拡大している。

一方、中東では、新增設を繰り返してきたために、2000 年ころには石油随伴ガスからのエタンをほぼ利用し尽くした。その後は、従来輸出していた LPG やコンデンセートなどを国内の石油化学原料に回さざるを得なくなった。しかし、原料価格は、輸出価格よりも著しく安価に設定している。石油随伴ガスからのエタン価格を国際価格より著しく安く設定して石油化学を開始したために、LPG やナフサを原料とせざるを得なくなった後発プラントに対しても国内事情から原料価格を安く設定せざるを得なくなった。もはや発展途上国の新規産業育成という域をはるかに超えた規模に成長したのに、最初の政策を変更しないでいる。中東産油国の石油化学工業は成長のみを追求してきたために、当初の米国型のエチレン系製品のみから、徐々に日本や欧州型の全オレフィン系製品、芳香族製品に広がってきている。国内需要が乏しく、輸出に頼らなければならない中東石油化学工業にとって難しい運営を迫られる域に入り込んだ。

5.7.2 欧米石油化学会社の脱石油化学の動き

1970 年代に始まった石油化学技術の成熟と発展途上国への技術移転による新たな競争者の出現によって、日米欧の石油化学会社は、慢性的な設備過剰、低収益に苦しむようになった。表 5.11 に示すように、石油化学事業の将来性に見切りをつけ、石油化学から離脱し、医薬品など成長する化学分野に転じようとする会社が多数現れた。このうち、ドイツのヘキスト社、英国の ICI 社のように、転身過程で失敗し、消滅した名門会社もある。デュポン社、バイエル社は、石油化学事業を売却し、アグリビジネスや医薬品事業に活路を見出そうとしているものの、かつての輝きは取り戻せていない。従来、石油事業の川下事業として石油化学事業に積極的に乗り出していた巨大石油会社も、石油化学事業の収益性悪化に伴って、石油化学事業を大幅に整理する動きを強めた。一方、投資ファンド企業が、石油化学事業を積極的に買収し、一挙にグローバルな巨大石油化学会社に成長してきた。石油化学事業が、比較的短期的視野から売買されるように

なったので、技術開発のような長期的視野が必要な活動は、欧米ではますます低調となった。

表 5.11 欧米大手化学企業の脱石油化学の動き

1993年	デュポン社とICI社、ナイロンとアクリル繊維事業交換に合意
1990年代後半	ヘキスト社、HDPE、合成繊維、エンブラなど石油化学事業をすべて売却
1990年代後半	ICI社、塩化ビニル樹脂など石油化学事業を売却
1997年	モンサント社、化学品、合成繊維事業を分社化、農業・バイオ会社に
2003年	デュポン社、合成繊維事業を売却し、繊維事業から撤退（石油化学事業は売却済み）
2005年	バイエル社、化学品、合成ゴム、ABS事業を分社化、石油化学ではPU、PCのみ
2005年	BP社、石油化学事業を売却
2005年	シェル社、ポリオレフィン事業を売却（2000年代に多くの石化事業を売却済み）
2012年	シェブロン社、フィリップス石油社、石油化学事業を分離
2013年	ダウ・ケミカル社、塩ビ、塩素系溶剤、エポキシ樹脂など分離売却の方針発表
2015年	バイエル社、PU、PC事業を売却し、医薬品とアグリビジネス（遺伝子組換え作物と農業）に集中

5.7.3 石油化学から機能化学への動き

しかしながら、すべての欧米石油化学会社が、脱石油化学を指向したわけではない。石油化学事業をある程度整理しながらも、石油化学の基盤を残しつつ、そこから機能化学に転換しようとする会社も多い。BASF、ダウ・ケミカルが代表例である。多くの日本の石油化学会社も、この道を選択した。1978 年に世界で初めて三洋化成工業が工業化したポリアクリル酸系高吸水樹脂や 1990 年に日本ゼオンが工業化した光学樹脂 COP は、その成功例と言える。これらの技術開発は、石油化学の技術基盤がなければ達成できるものではない。

しかしながら、機能化学は、単に従来の石油化学の範囲に止まるものではなかった。機能性高分子を開発するだけでなく、その成形加工技術も合わせて開発し、機能性高分子成形加工製品として市場に提供するようになった。これにより、競争会社が安易に参入できる余地を減らし、収益性を高めている。化学工学技術が得意なプラントエンジニアリング会社も、機能性高分子の性能を生かすような成形加工技術までは容易にカバーできなかった。このような機能化学への動きを反映して、付加価値額でみると、石油化学工業よりもプラスチック成形加工業が日本の化学工業の中心になった。図 5.12 に示すように、1970 年から 1990 年までは、石油化学、プラスチック成形加工、医薬品が、日本の化学産業を支える 3 事業として、ほぼ同様な成長をしてきた。1990 年代以後、石油化学の付加価値額が横ばいから低下に転じたのに対して、プラスチッ

ク成形加工は、医薬品と並んで成長を続けている。石油化学の成長が止まったというよりも、石油化学会社が、新たな事業展開に必要となるプラスチック成形加工にまで事業範囲を拡大した結果と見るべきである。機能化学は、もはや従来の石油化学の範疇に収まらず、高分子成形加工まで含むようになった。

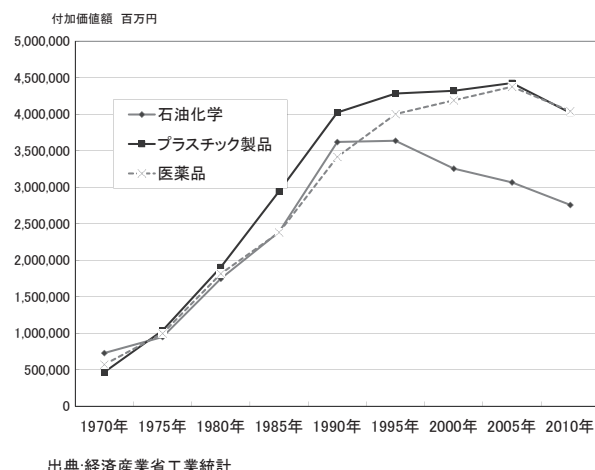


図 5.12 日本の化学産業付加価値三本軸の推移

5.7.4 石油化学技術の新潮流

石油化学は1970年代に技術が成熟化したと言われた。しかし、表 5.12 に示すように、1990年代以後も、日本の石油化学工業では興味深い技術が工業化されている。しかも、その多くが、日本の化学会社によって開発されたものである。表 5.12 の中では、シクロヘキセン法シクロヘキサノール、光学樹脂 COP、低圧気相法ジメチルカーボネート、新 ACH 法 MMA、エチレン直接酸化法酢酸、非ホスゲン法ポリカーボネート、硫安無併産法カプロラクタム、プロパン法アクリロニトリルが該当する。日本の石油化学工業は、今や世界の石油化学の技術開発の最前線に立っている。それとともに、1990年代には、今までにない技術の新潮流が見られるようになり、2000年代には、その流れはますます強くなった。ここでは、技術の新潮流を生んだ背景のみを述べ、技術内容については 6.2 で述べる。

表 5.12 1990 年代以後 2008 年までの日本での石油化学製品の最初の生産

年	製品	会社・工場
1990	シクロヘキセン法シクロヘキサノール	旭化成工業・水島
1990	光学樹脂 COP	日本ゼオン・水島
1992	MTBE	鹿島石油・鹿島
1992	低圧気相法ジメチルカーボネート	宇部興産・宇部
1994	PES	住友化学工業・愛媛
1995	メタロセン気相法直鎖状低密度ポリエチレン	宇部興産、千葉
1996	新 ACH 法 MMA	三菱瓦斯化学・新潟
1997	エチレン直接酸化法酢酸	昭和電工・大分
2002	非ホスゲン法ポリカーボネート	旭化成・台湾の旭美化成*
2003	硫安無併産法カプロラクタム	住友化学工業・愛媛
2004	メタセシス法プロピレン	三井化学・大阪
2007	プロパン法アクリロニトリル	旭化成ケミカルズ・韓国(の東西石油化学)*

注) * は、日本の化学会社が開発した技術であるが、最初の生産を海外の合併会社で行った
出典: 参考文献(12)より作成

(1) エチレン中心からプロピレン中心への対応技術

プロピレン需要は、PP の成長に支えられて 1980 年代以後も順調に伸びた。1970 年ころには、PP は IPA、プロピレンオキシド、アクリロニトリルなどと並んで、プロピレン需要の 15% 程度を占める存在に過ぎなかった。ところが、2010 年ころには、プロピレン需要の 6 割以上を PP が占めるほどになった。それほど、PP が、プロピレン誘導品の中では抜きんでて高成長した。一方、1970 年代後半にメタノール法酢酸が工業化されたため、1980 年代以後、アセトアルデヒドの生産量が大きく減少し、エチレン需要の伸び率は、先進国ではプロピレンに比べて低くなった。それにもかかわらず、エチレンのみを生産する中東石油化学工業が誕生し成長したので、エチレン系製品が世界の輸出市場にあふれ、先進国ではナフサの水蒸気分解プラントをつくる余地がますますなくなった。このため、1990 年代からプロピレン不足の傾向が明確になった。エチレン価格に対するプロピレン価格も、徐々に上昇した。プロピレン価格は、かつては、エチレンの半額程度であったのが、2010 年ころには、ついに同額程度にまでなった。

このような環境変化に対応して、いくつかの新たなプロピレンの製法が開発され、続々と工業化されるようになった。

(2) パラフィンからモノマーの直接合成技術

石油化学は、その誕生以来、オレフィン化学と芳香族化学を基本としてきた。メタン、エタン、プロパンのような飽和炭化水素（アルカンまたはパラフィン）は、反応性が乏しいので、これを直接使うことは非常に限られていた。パラフィンは、あくまでも水蒸気分解の原料としての利用が主体であった。ところが、パ

ラフィンを原料に二重結合をもった有機工業薬品をつくる技術がアクリロニトリルで開発され、さらに実現する可能性のある技術がいくつか見えてきた。パラフィンを原料とした技術開発が進展すると、従来の石油化学コンビナートの姿が変わってくる可能性がある。

(3) メタロセン触媒、ポストメタロセン触媒

ポリオレフィン分野では、1980年代にメタロセン触媒が出現し、従来のチーグラー・ナッタ触媒をはるかに凌ぐ性能を持った触媒として注目された。この触媒の利用は、まずポリエチレン分野で行われた。しかし、1950年代のチーグラー・ナッタ触媒の出現のような、あるいは1980年代のL-LDPEの工業化のような大きな影響を、メタロセン触媒は石油化学市場に与えることはできていない。石油化学製品需要が成熟し、もはや、多少の生産性の改良や性能の良さだけでは、既存製品市場を簡単に代替できる状態ではなくなった。しかし、メタロセン触媒技術は、それだけに止まらなかった。メタロセン触媒をはるかに凌ぐポストメタロセン触媒が1990年代後半から続々と発表されている。

参考文献

- 1) レーモン・ギュリエルモ「世界の石油化学」白水社文庫クセジュ (1963)
- 2) 川瀬義和「世界の石油化学工業」幸書房 (1964)
- 3) 高橋武雄「化学工業史」産業図書 (1973)
- 4) F. アフタリオン「国際化学産業史」日経サイエンス社 (1993)
- 5) P. Spitz「Petrochemicals The Rise of an Industry」john Wiley & Sons (1988)
- 6) 竹原あき子「魅せられてプラスチック 文化とデザイン」光人社 (1994)
- 7) Lindsay Frost, Revisiting the first cracker, in West Virginia, as shale rekindles interest, HIS Chemical Week September 9, 2014
- 8) 渡辺徳二, 「石油化学工業 (第1版)」岩波新書 (1966)
- 9) 石油化学工業協会編「石油化学工業10年史」石油化学工業協会 (1971)
- 10) 石油化学工業協会編「石油化学工業20年史」石油化学工業協会 (1981)
- 11) 石油化学工業協会編「石油化学工業30年のあゆみ」石油化学工業協会 (1989)
- 12) 石油化学工業協会広報委員会編「石油化学の50年－年表でつづる半世紀」石油化学工業協会 (2008)
- 13) プラスチック循環利用協会「2013年プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処分の状況」
- 14) 石油化学工業協会編「高圧法ポリエチレン技術史」石油化学工業協会 (1998)

6 | 石油化学の技術体系と系統化

すでに第3章では炭素数別に石油化学製品体系を述べる中で、それぞれの製品ごとに製造技術にも少し触れた。本章では技術を横断的に整理し直して現代の石油化学の技術体系を述べる。それとともに1990年代以後明確になった石油化学技術の新潮流も述べる。技術体系を踏まえて石油化学技術の歴史を述べるとともに、石油化学以前の量産型化学技術が多数流れ込んだ中で、石油化学技術の本質は何だったのかを考え、エポックメイキングな技術を紹介する。そのような世界の石油化学技術の流れの中で、日本の果たした役割も考えてみる。最後に、石油化学技術の系統化を行い、石油化学技術の今後を考察する。

6.1 石油化学の技術体系と特徴

石油化学の技術体系は、製品体系と同様に石油化学基礎製品、有機工業薬品、高分子の3つに大別できる(図6.1)。石油化学の技術には、石油化学誕生以前の技術や石油精製の技術も流れ込んで多種多様に展開している。本節では現代の石油化学の技術体系を俯瞰してみる。

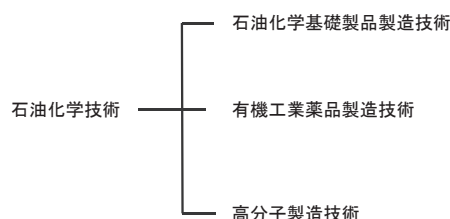


図 6.1 石油化学の技術体系

6.1.1 石油化学基礎製品の技術体系

天然ガス、石油を原料とする石油化学基礎製品の技術体系は、図6.2に示すように、合成ガス製造技術、オレフィン製造技術、芳香族炭化水素製造技術から成る。

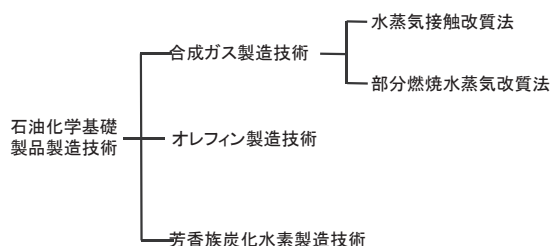


図 6.2 石油化学基礎製品の技術体系

オレフィン製造技術は、図6.3に示すように低級オレフィン製造技術、高級オレフィン製造技術から成る。前者はさらに炭素数2のオレフィンであるエチレン、炭素数3のプロピレン、炭素数4で共役二重結合を持つブタジエン、炭素数4で二重結合ひとつのブチレン類の製造技術からなる。低級オレフィン製造技術は、元来、石油精製技術であったものが、石油化学に流れ込んで発展したものが多く、後者の高級オレフィン製造技術は、直鎖高級オレフィン製造技術と分岐鎖高級オレフィン製造技術から成る。

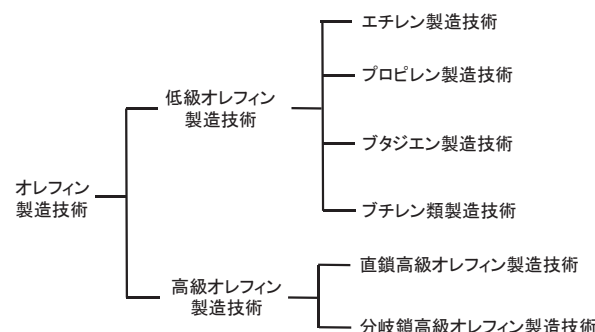


図 6.3 オレフィン製造の技術体系

(1) エチレン製造技術

すでに第4章で述べたように、石油化学誕生以前から世界各地では、そこで入手できる原料を使って有機工業薬品、高分子の生産が始まっていた。その際のエチレン製造技術を図6.4に整理した。

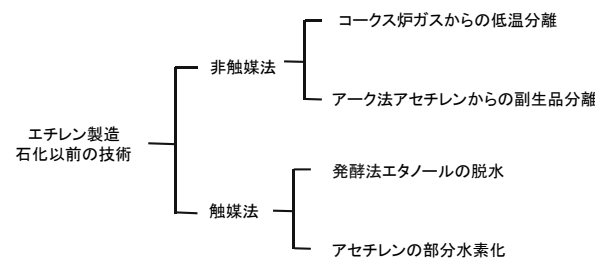


図 6.4 石油化学誕生以前からのエチレン製造の技術

副産品としてのエチレンの回収法として、コークス炉ガスからのエチレンの低温分離法がある。ドイツで行われた。またアーク法によって天然ガスからアセチレンを製造する際に副生するエチレンの回収も欧州で少量行われた。一方、エチレンの生産を目的に触媒を使う製法も行われた。発酵法エタノールを原料に、酸性白土などを触媒にして気相脱水反応によるエチレン生産は世界各地で行われた。この製法は、他の

製法に比べて高純度のエチレンが容易に得られることから、初期のポリエチレンの生産には不可欠であった。アセチレンの部分水素化によるエチレン生産は、第2次世界大戦中にドイツで行われた。これも触媒開発が鍵であった。このように、石炭化学の森、発酵化学の森の中でもエチレン製造技術は生まれていた。

一方、石油を原料とする低級オレフィン製造技術の中で、最初に発展したのは重質油の熱分解法（図6.5）であった。重質油の熱分解の際に、エチレンをはじめとする低級オレフィンを含んだ廃ガスが発生する。このエチレンやプロピレンが利用された。重質油の熱分解法は、ガソリン留分を得ることを目的に、重質油を高温高压下、無触媒で熱分解する方法であり、純粋に石油精製技術である。1913年に開発されたバートン法は、最初の石油熱分解法であり、1913年にスタンダード石油（インディアナ）社で工業化された。1914年に開発されたダブス法は、重質油の部分燃焼による石油分解法であった。その後、1910年代～20年代に多くの石油熱分解法が開発されたが、これらはガソリンを得るための石油精製技術であって、石油化学技術でないので詳細は省略する。

水蒸気分解法は、石油の熱分解技術の延長線上に生まれた。1920年に米国のカーバイド&カーボンケミカル社がエタンの水蒸気分解によってエチレンの生産を開始したことに始まる。その後、米国のスタンダード石油（NJ）社が、1920年代前半にプロパンの水蒸気分解、さらに1941年にはナフサの水蒸気分解により、エチレンの生産を工業化した。水蒸気分解法の概要については、3.3.3ですでに述べた。水蒸気添加の目的は、原料のナフサやエタンの分圧を低下させることによって、熱分解の平衡反応を分解側に進めて転化率を向上させること、反応管内壁への炭素析出を抑制すること、熱分解に伴う温度低下を水蒸気の大顕熱で抑制することであった。

米国で石油の熱分解の延長で生まれた管式水蒸気分

解法以外にも、第2次大戦後に突然に様々なエチレン生産を主目的とする製法が、表5.3に示したように、1940年代後半から1960年頃までに開発、工業化され、競合した。銅―鉄触媒を用いるカタロール法（1947年シェル化学社）、砂を媒体とする移動床式分解法（TPC法；1947年ソコニーバキューム石油社、サンドクラッキング法；1955年ルルギ社）、アセチレンとの併産を狙う高温水蒸気分解法（1960年BASF法、1960年ヘキスト法など）などである。

その競争の中から、結局、1970年代には外熱管式水蒸気分解法だけが生き残った。分解炉形式、石油化学基礎製品の分離精製方式の違いによって外熱管式水蒸気分解法の中でも多くの製法が生まれ競合している。現在ではストーン&ウェブスター（Stone & Webster）法、ルーマス（Lummus）法などが、広く世界で採用されている。外熱管式水蒸気分解法には、次のような技術発展、改良があった。1960年代前半に管内の滞留時間が0.7～1.5秒から0.2～0.4秒に短縮された。これは、管壁へのコークス付着の原理が解明されたためである。この結果、エチレン収率が高まった。また管の配置も1960年代に水平式から垂直式に変わった。1960年代には急冷熱交換器（TLE）が導入されるとともに、遠心圧縮機が導入され、省エネルギーと設備の大型化につながった。

1950年代～1960年代には、ナフサの水蒸気分解によるオレフィンのうち、プロピレンが余剰気味であった。このため固体触媒を使ったプロピレンの不均化によってエチレンとn-ブチレンを生産するトリオレフィンプロセス（triolefin process）が1960年にフィリップス社により開発された。この製法は世界で唯一、カナダで1966年に工業化された。しかし、その後、プロピレン需要が伸びてプロピレン余剰が解消されたため、10年未満で稼働停止となった。反応機構が当初わからなかったが、その後カルベン金属錯体を經由するメタセシス反応であることが解明された。こ

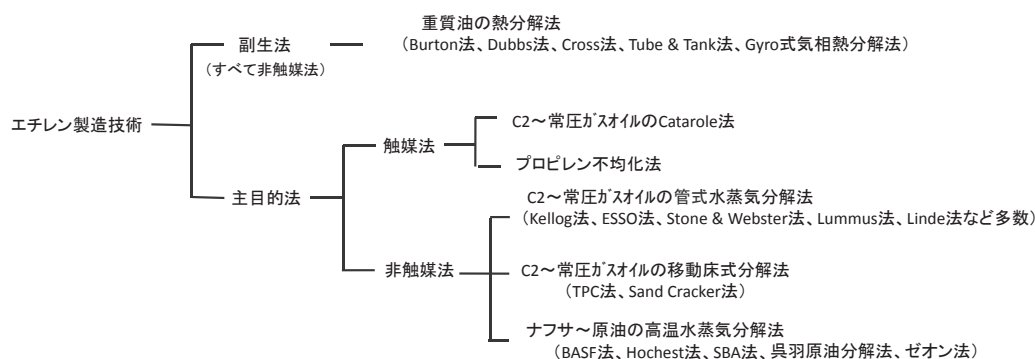


図 6.5 石油化学におけるエチレンの製造技術体系

の逆反応が、プロピレンの需給環境の変化によって、6.2で述べるように、メタセシス法プロピレン製造技術として1990年代に復活した。

(2) プロピレン製造技術

プロピレンの製造技術体系を図6.6に整理した。プロピレンもエチレンとともに、重質油の熱分解法の廃ガスから得られる。しかし、重質油からガソリン留分を得る石油精製技術は無触媒熱分解法ではなく、接触分解法の方向に発展した。フードリー（フランス）は、シリカ・アルミナを触媒とした固定床接触分解法を1927年に開発し、これを米国サン石油社が1938年に工業化した。ケログ社（米国）は流動床触媒による接触分解法を1938年に開発した。スタンダード石油（NJ）は、ケログ社との共同研究によって、その技術をさらに発展させ、1940年に流動床接触分解法（FCC法）を開発し、1942年に工業化した。一方、ソコニーバキューム石油社は、フードリー法を発展させた移動床式のTCC法を開発し、1943年に工業化した。

重質油を接触分解した際には、熱分解よりも大量の廃ガスが得られる。その廃ガスには、エチレンはあまり含まれず、プロピレン、ブチレン類が大量に含まれるので、プロピレンの大きな供給源となった。熱分解がラジカル反応であるのに対して、接触分解がイオン反応のためである。

エチレンを得る目的で炭素数3や4のガス原料やナフサなどの液体原料を水蒸気分解すると、エチレンの約半分の量のプロピレンと一緒に生成する。これはプロピレンの主要な供給源である。特に日本・アジア、欧州のようなナフサを原料に水蒸気分解法によってエチレンを生産している国々では、水蒸気分解法がプロピレンの第1の供給源であり、FCC廃ガスは補完的な位置づけの第2の供給源に過ぎない。ただし、エタンを原料とする水蒸気分解では、エチレンは生成する

が、プロピレンの生成量が非常に少ない。このため、エチレン原料としてエタンの割合が高い米国では、FCCプラントは重要なプロピレン供給源である。

一方、1990年代になって、上述した2つの副生法（ナフサの水蒸気分解法、FCC法）によるプロピレン供給では不足するようになってきた。このため、プロピレンの生産を主目的とする製法が開発され、工業化されるようになった。強化流動床接触分解法、プロパン脱水素法、メタセシス法である。これらについては6.2石油化学技術の新潮流で述べる。

なお、プロピレンは、エチレンと異なって、石油化学誕生以前に石油以外の原料から合成されて、プロピレン系製品がつけられるという歴史を持っていない。

(3) ブタジエン製造技術

第2次世界大戦中に合成ゴムの生産は、欧米とも国を挙げての重要課題となったので、ブタジエンの生産は重要であった。しかし、欧州や日本へのナフサの水蒸気分解法の普及は大戦後であり、欧州や日本では図6.7に示す製法でブタジエンは生産された。石炭化学の森、発酵化学の森の技術である。

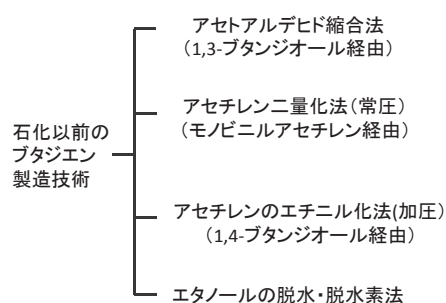


図6.7 欧州、日本の石油化学誕生以前からのブタジエンの製造技術

第1は、アセトアルデヒドの縮合法である。アセトアルデヒドは、アセチレンまたは発酵法エタノールか

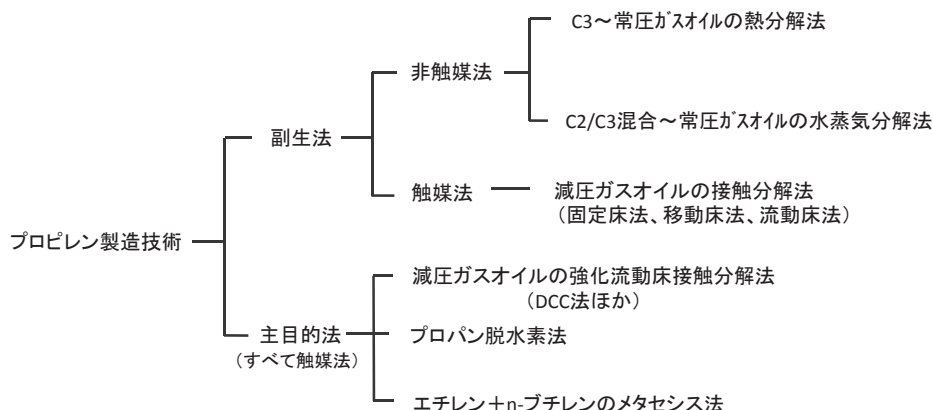


図6.6 プロピレンの製造技術体系（石油化学誕生以前のプロピレン製造技術はない）

ら生産された。アセトアルデヒドを縮合させ、それを水素化すると 1,3-ブタンジオールが得られる。これを脱水すればブタジエンになる。

第2は、アセチレンの二量化法である。常圧下、アセチレンを二量化してモノビニルアセチレンにし、水素化してブタジエンを得る。

第3は、アセチレンのエチニル化法である。レップ反応の一つである。加圧下、アセチレンにホルムアルデヒドを反応させ、1,4-ブチンジオール、1,4-ブタンジオールを経てブタジエンを得る。しかし、第3の製法は、開発が第2次世界大戦末期であり、ごく小規模に工業化されたにすぎない。

第4はエタノールの脱水・脱水素法である。1928年に開発され、ソ連で工業化された。第2次大戦中は、米国でも工業化された。この変法として、エタノールを酸化してアセトアルデヒドにし、アセトアルデヒドとエタノールの脱水反応によりブタジエンを得る方法もある。これについては5.2.5で述べた。

現在では、ブタジエンの供給は、すべて石油化学技術に依っている。第1の供給源は、図6.8に示すように、ナフサの水蒸気分解によるエチレン生産の副生物である。この場合、エタン、プロパンを原料とする水蒸気分解ではブタジエンは得られず、ブタン以上の炭素数を持つ炭化水素原料が必要である。

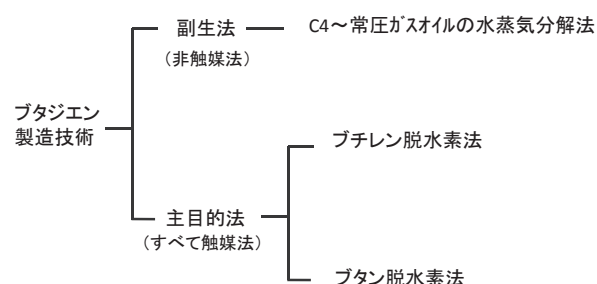


図 6.8 石油化学におけるブタジエンの製造技術体系

一方、ブタン、ブチレンを大量に入手できる米国では、第2次大戦中に図6.8に示すブチレン脱水素法が

開発され、大規模に工業化された。原料のブチレンは、重質油の接触分解に伴う廃ガスから得られた。この製法は、ナフサの水蒸気分解法からの副生法ほど競争力はないが、その不足分を補うために現在でも米国で行われている。さらに、重質油の接触分解廃ガスや天然ガスから得られる n-ブタンを脱水素してブタジエンを得る製法（フードリー法）もある。第2次世界大戦中は行われたが、コストが高いためにその後は行われていない。

(4) ブチレン類製造技術

プロピレンと同様にブチレン類も石油化学誕生以前に石油化学以外の原料から生産された歴史を持っている。ブチレン類製造技術は、石油化学の中だけで生まれた。ブチレン類は、図6.9に示すように、ナフサの水蒸気分解法から得られる炭素数4留分から得る方法と石油接触分解廃ガスから得る方法の2つが主流である。いずれも副生物として得る技術である。このほか、特定のブチレンを得る方法として、南アフリカのサソール社では、フィッシャー・トロップシュ法による人造石油から 1-ブチレンを分離することが行われている。1-ブチレンは、直鎖状低密度ポリエチレン L-LDPE の生産においてエチレンのコモノマーとして使われる。

ブチレン類は、一般には、プロピレンのように需要が強いわけではないので、ブチレン類を主目的とする製法は広くは行われていない。その少数の例としては次のようなものがある。プロピレンを主目的とした強化流動床接触分解において、ブチレン類もプロピレンとともに生成するので生産される。またサウジアラビアでは、エチレンの二量化によって 1-ブチレンを生産している。L-LDPE の副原料用である。さらにエチレンの二量化によって得た n-ブチレンとエチレンとのメタセシス反応によってプロピレンを得るために n-ブチレンがサウジアラビアで生産されている。1990年代には米国でガソリン添加のために MTBE

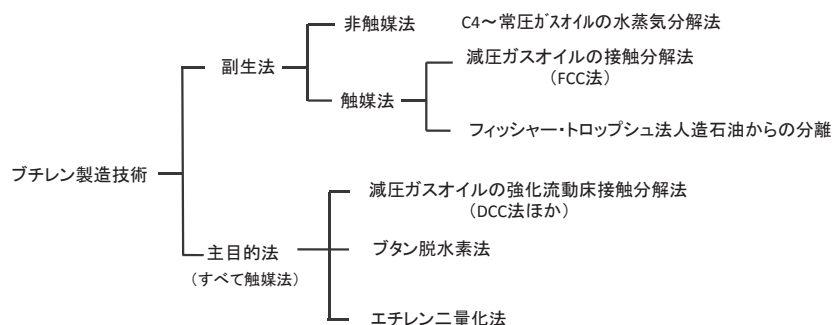


図 6.9 ブチレン製造の技術体系

(メチル tert-ブチルエーテル) 需要が急増した。MTBE の生産には、イソブチレンが必要である。ナフサの水蒸気分解、石油接触分解による副生イソブチレンでは供給不足なので、イソブタンの脱水素によってイソブチレンが大規模に生産された。しかし、2000 年代に入って MTBE のガソリン添加が禁止されるとイソブタン脱水素法は行われなくなった。

(5) 直鎖高級オレフィン製造技術

石油化学以前に油脂化学の中で直鎖高級オレフィン製造技術が生まれていた。油脂を原料にメチルエステル化、高圧還元によって脂肪アルコールをつくり、その脱水によって α -オレフィンを得る技術である(4.3.2 参照)。高級オレフィンが大量につくられるようになったのは、プロピレンの四量化によるドデセンからアルキルベンゼンスルホン酸ソーダがつくられるようになってからであった。しかし、このドデセンは、直鎖でなく、分岐鎖が多かったので、泡公害問題を起こした(5.5.2 (3) 1 参照)。このため、油脂からの直鎖高級オレフィン製造技術が再び活用されるようになった。

これに対して、石油化学による直鎖高級オレフィン製造技術は、図 6.10 に示すように、いくつか開発された。灯油留分からゼオライトを使って n-パラフィンを吸着分離後、n-パラフィンを水蒸気分解すると二重結合が内部や末端にある直鎖高級オレフィン混合物が得られる。一方、 α -オレフィンの製造技術としては、フィッシャー・トロップシュ法による人造石油からの分離法、エチレンのチーグラールオリゴマー化法、エチレンの SHOP 法オリゴマー化法、n-パラフィンの接触脱水素法がある。

(6) 芳香族炭化水素製造技術

オレフィン製造技術とともに、芳香族炭化水素製造技術も石油化学基礎製品製造技術の重要な柱である。石油化学誕生以前から石炭乾留によって得られるコー

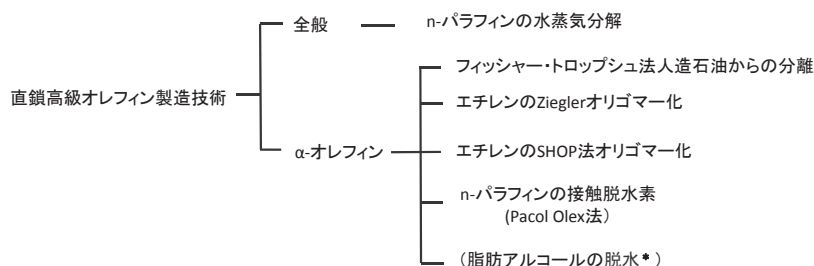
ルタールを蒸留分離して、ベンゼン、トルエン、ナフタレン、アントラセンなどが生産されていた。現在でもナフタレンの主要な生産法である。ただし、コールタールからは、キシレン類は得にくい。

石油から芳香族炭化水素を得る主要な供給源は、エチレンの生産を目的とするナフサの水蒸気分解法で得られる分解ガソリンと高オクタン価ガソリンの生産を目的に行われる石油接触改質で得られる改質油である。分解ガソリンは芳香族炭化水素濃度が高いので、共沸蒸留によってベンゼンを精製できる。また、抽出蒸留によって芳香族炭化水素濃度をさらに高めたあとベンゼン、トルエンなどを精製することもできる。改質油は、分解ガソリンに比べて芳香族炭化水素濃度が低いので、溶剤抽出法によって、まず、改質油から芳香族炭化水素だけを抽出する。抽出後の改質油には、分岐鎖の多いパラフィン、シクロパラフィンが残る。これはガソリン成分として好都合である。溶剤抽出には、エチレングリコール類/水、スルホラン、N-メチルピロリドン/水、DMSO/水、N-ホルミルモルホリン/水など様々な極性溶剤が使われ、多くの製法(ユーデックス法など)が開発され、工業化されている。

ベンゼンは、図 6.11 に示すように、上記の芳香族炭化水素分から共沸蒸留や抽出蒸留によって精製分離される。そのほか、ベンゼンを主目的とした製法としてトルエンの水素化脱アルキルとトルエンの不均化がある。前者ではベンゼンとメタン、後者ではベンゼンとキシレンが得られる。

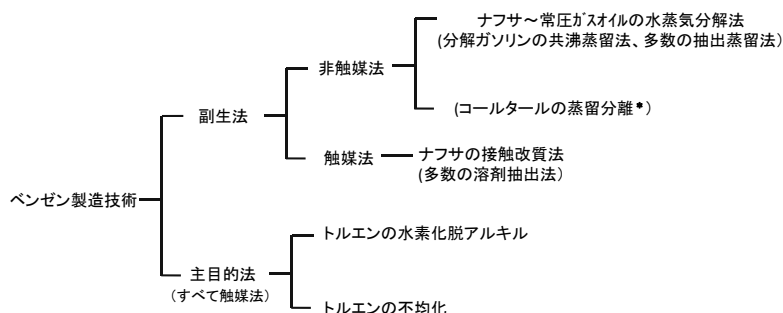
トルエンは、ガソリン留分として好まれる一方、化学品需要は小さいので、改質油からトルエンを得ることは少ない。もっぱら、水蒸気分解法によって得られる分解ガソリンからトルエンは生産される(図 6.12)。

キシレンには、オルト、メタ、パラの 3 つの異性体があり、さらに同じく炭素数 8 の芳香族炭化水素としてエチルベンゼンがある。この 4 つの芳香族炭化水素は、沸点が近く、蒸留分離することは難しい。キシレ



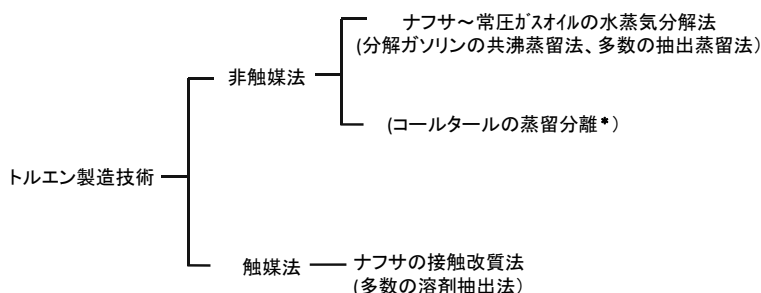
注) 脂肪アルコールは、脂肪のメチルエステルを高圧還元して製造するので、本来、石油化学製品ではない。
注) 分岐鎖オレフィンの製造技術: プロピレン、ブチレン類の二量化～四量化

図 6.10 直鎖高級オレフィン製造の技術体系



注) コールタールの蒸留分離は、原料が石炭なので、本来、石油化学技術ではない。石油化学誕生以前からの技術であり、現在も行われている。

図 6.11 ベンゼン製造の技術体系



注) コールタールの蒸留分離は、原料が石炭なので、本来、石油化学技術ではない。石油化学誕生以前からの技術であり、現在も行われている。

図 6.12 トルエン製造の技術体系

ンの3つの異性体の混合物、あるいは、それにエチルベンゼンも加わった炭素数8の芳香族炭化水素混合物を混合キシレンと言う。一方、需要はオルトキシレン、パラキシレンが大きい。エチルベンゼンは、スチレン原料であるが、その場合には、エチレンとベンゼンの反応によって高純度のエチルベンゼンを合成するので、混合キシレンから精製分離することは行われない。

混合キシレンは、図 6.13 に示すように、主にナフサの水蒸気分解法と改質油から得られる。いずれも副生法である。キシレンを主目的とした製法としてはトルエンの不均化法がある。これはベンゼンとの併産法である。

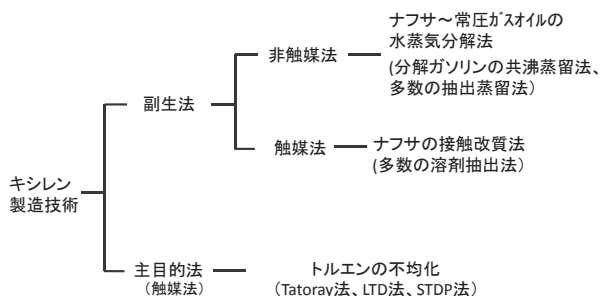


図 6.13 キシレン製造の技術体系

最も需要が大きなパラキシレンの製造(図 6.14)には、古くは結晶化法が使われた。混合キシレンの各成

分の沸点は近いが、融点はエチルベンゼン▲95℃、メタキシレン▲48℃、オルトキシレン▲25℃、パラキシレン13℃と離れているので、冷却して結晶を析出させると、パラキシレンが得られる。しかし結晶化法はエネルギーを多量に消費する。ゼオライト、モレキュラーシーブのような固体吸着剤による吸着法(東レのアロマックス(Aromax)法、UOP社のパレックス(Parex)法など)が開発されると、1970年代以後は一斉に吸着法に移った。

3種類の異性体のうち、需要の少ないメタキシレンは、異性化によって混合キシレンの平衡混合物にされ、そこからオルトキシレン、パラキシレンを分離することを繰り返してきた。工業プロセスとしては、1960年代からのオクタファイニング(Octafining)法(アーコ社/エンゲルハルト社)、その後に開発されたアイソマー(Isomer)法(UOP社)、LTI法(モービル化学社)などがある。1990年代には、ZSM-5ゼオライトを一部白金置換したHTI法(モービル社)が開発され、普及している。ゼオライトの空孔からパラキシレンは出やすいが、メタキシレン、オルトキシレンは出にくいために、残ったメタキシレン、オルトキシレンから平衡反応がさらに進むので、パラキシレンの収率が平衡濃度より高い。

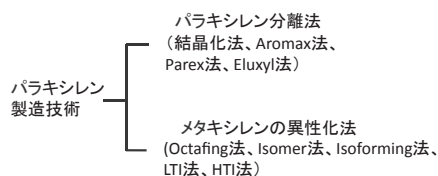


図 6.14 パラキシレン製造の技術体系

(7) 合成ガス

合成ガスの製造は、もともとコークスを原料に行われた。19 世紀後半に都市ガス製造から始まり、20 世紀前半にはアンモニア、メタノール、人造石油の製造のために行われた。非常に古い技術である。第 2 次世界大戦後、石油、天然ガスが豊富に得られるようになったので、これを原料とした合成ガスの製造が行われるようになった。図 6.2 に示す 2 つの製法がある。一つは外部加熱によるニッケル触媒を使った水蒸気接触改質法（スチームリホーミング）である。天然ガスによく使われる。もう一つは無触媒部分燃焼による水蒸気改質法である。天然ガスから重質油まで広範囲の原料を利用できる。

(8) まとめ

石油化学基礎製品の技術体系を (1) ～ (7) で製品別に述べたが、さらにこれらの技術を横断的にまとめてみると図 6.15 に示すように、大きく反応技術と分離精製技術に分けることができる。後で述べる有機工業薬品や高分子の技術体系が反応技術を中心とするのに対して、石油化学基礎製品では分離精製技術の重要性が反応技術と同じくらい大きいことが特徴である。

分離精製技術としては、化学プロセスで一般に使われる蒸留技術のほか、溶剤抽出や抽出蒸留がブタジエンや芳香族の分離に、吸着技術が n-パラフィンやパラキシレンの分離に使われる。再結晶法は、かつてはパラキシレンの分離に使われたが、エネルギー費が高いため吸着法に変わった。さらに物理的操作では分離

が難しい場合には反応性の差を利用して分離する方法も行われている。固体酸触媒による水との反応の差を利用したイソブチレンの分離（tert-ブチルアルコール経由）、二量化反応の差を利用した炭素数 5 留分からのシクロペンタジエンの分離などの例がある。

一方、反応体系は大きく無触媒法と触媒法に分れる。石油化学基礎製品を供給する量の面では、無触媒法の水蒸気分解法と触媒法の重質油接触分解法、ナフサの接触改質法が圧倒的に大きい。そのほか、触媒法にはエチレン以外特定の石油化学基礎製品の生産を主目的とする製法（プロパン脱水素によるプロピレン、ブチレン脱水素によるブタジエン、エチレンのオリゴマー化による α -オレフィン、トルエンの脱アルキルによるベンゼン、トルエンの不均化によるベンゼンとキシレン、メタキシレンの異性化によるパラキシレンなど）が多数存在する。

6.1.2 有機工業薬品の技術体系

有機工業薬品は、その中間体も含めて膨大な数があり、その製造技術も非常に多数ある。その技術体系は、図 6.16 に示すように、C1 化学（脚注 1）、オレフィン化学、芳香族炭化水素化学、シクロパラフィン化学、その他有機合成化学から成る。

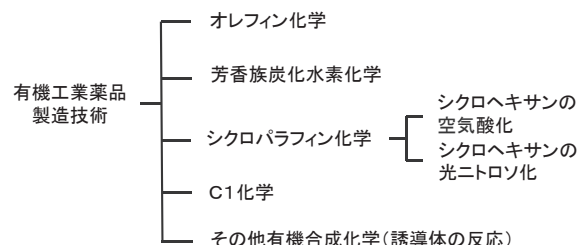


図 6.16 有機工業薬品の技術体系

（脚注 1）炭素数 1 のメタンや合成ガスから炭素数 1 以上の有機工業薬品を製造する技術体系、製品体系を C1 化学と言う。

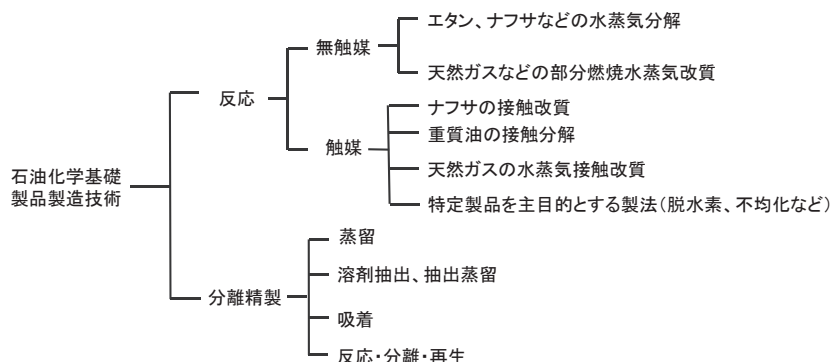


図 6.15 石油化学基礎製品の技術体系（まとめ）

オレフィン、反応性がアセチレンほどは激しくなく、またパラフィン（アルカン）のように乏しいわけでもない。しかも、オレフィン製造技術のうち、ナフサの水蒸気分解技術では、エチレンだけでなく、プロピレン、ブチレン類、ブタジエンなど多種類のオレフィンが併産されるので、オレフィン化学も多様に発展した。この点は、石油化学以前のアセチレン化学、発酵法エタノール化学、発酵法アセトン・ブタノール化学などとの大きな違いである。また、アセチレン化学におけるアセトアルデヒドのような、さらにその先の有機工業薬品への展開のためのキーポイントとなる誘導体もない。アセチレン化学では炭素数2のアセトアルデヒドからは、酢酸のような炭素数2の製品ばかりでなく、炭素数3のアセトン、炭素数4のブチルアルコール、ブタジエンと多彩な展開が図られた。アセチレン化学では、基礎製品が炭素数2のアセチレンしかなかったためである。石油化学でも第3章で述べたように、エチレンオキシド、アセトン、アクリロニトリル、アクロレイン、フェノールなどは、さらに様々な製品展開が図られる重要な誘導体であるが、アセチレン化学におけるアセトアルデヒドほどのキーマテリアルにはなっていない。石油化学では、石油化学基礎製品として得られる多種類のオレフィン、芳香族炭化水素を出発原料として、それぞれの炭素数の誘導体が製造されることが多い。しかも、石油化学基礎製品から何段階もの有機工業薬品を経て目的とする有機工業薬品を得るのでなく、石油化学基礎製品から直接に、あるいはできるだけ短い工程で目的とする有機工業薬品を製造する技術の開発を目標とすることが多い。また、石油化学では量論反応でなく、酸素、アンモニア、水のような最も安価な副原料を使う触媒反応を目指すことが多い。特に、目的とする製品に最終的には含まれない元素を使う反応（たとえば次亜塩素酸の付加や硝酸酸化）に代わる反応を目指すことが多い。グリーンケミストリーで言う原子利用効率の良い反応である。

(1) オレフィン化学；二重結合への付加

オレフィン化学は、図 6.17 に示すように、オレフィンの二重結合への付加、二重結合以外への反応、特殊な反応から成る。このうち、特殊な反応には、オキシ塩素化反応とオレフィンのメタセシス反応がある。オキシ塩素化反応は本節 3) で、メタセシス反応は 6.2.1 で述べる。

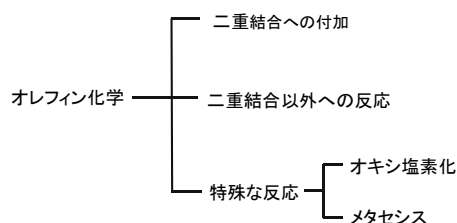


図 6.17 オレフィン化学の体系

オレフィンの二重結合への付加は、オレフィン化学の中心を成している。アセチレン化学における三重結合への付加反応と似ている。しかし、図 6.18 に示すように、アセチレン化学よりもはるかに多彩である。

1) 硫酸、水、アルコールの付加

オレフィンの二重結合への硫酸付加は、最も古い石油化学技術である。第5章石油化学の歴史で述べたように、1920年にスタンダード石油（NJ）社がプロピレンと硫酸を量論的に反応させてイソプロピル硫酸をつくり、これを加水分解してイソプロピルアルコール IPA の工業生産を始めた。石油化学の誕生を記念する技術である。同様に、1923年にはシャープレスソルベント社が、イソペンテンと硫酸を反応させ、さらに加水分解してアミルアルコールを生産した。1930年には、カーバイド & カーボンケミカル社がエチレンと硫酸からエチル硫酸をつくり、この加水分解によって合成エタノールを工業化し、同年シェル化学社は、n-ブチレンから硫酸法によって sec-ブチルアルコールを工業化した。しかし、硫酸法によるアルコール生産では希硫酸が大量に生成するので、再利用には

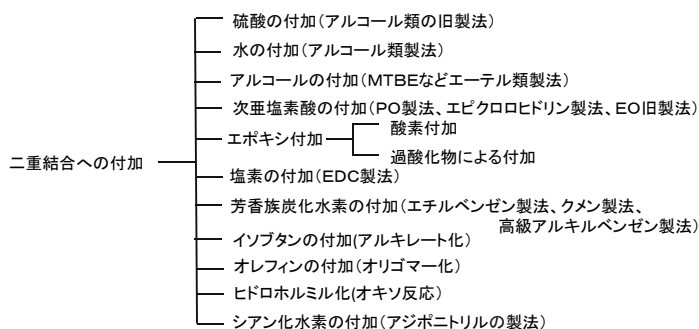


図 6.18 オレフィン化学；二重結合への付加の技術体系

これを濃縮しなければならない。このため、オレフィンの二重結合へ水を付加（直接水和）してアルコール類を製造する触媒法が開発されると、それにとって代わられた。1947年にシェル化学社はリン酸触媒を用いて、エチレンと水蒸気から直接にエタノールを合成する技術を開発し、翌年工業化した。1951年ICI社は、プロピレンの直接水和（酸化タングステン、酸化チタン、酸化鉄触媒、250気圧、270℃）によってIPAの工業生産を開始した。水の代わりにアルコールを二重結合に付加させれば、エーテルを直接製造する技術になる。ジエチルエーテルの生産に利用された。しかし、大規模に生産されるエーテルとしては、1970年代後半に登場したMTBE（メチル・t-ブチルエーテル）が初めてである。酸性イオン交換樹脂のような固体酸を触媒として、イソブチレンとメタノールからMTBEが生産された。現在では、イソブチレンとエタノールからETBE（エチル・t-ブチルエーテル）が生産されている。

2) 次亜塩素酸、酸素の付加

二重結合への次亜塩素酸の付加も、硫酸の付加と並ぶ古い量論反応である。1920年にカーバイド&カーボンケミカル社は、エチレンに次亜塩素酸を反応させてエチレンクロロヒドリンを生産した。これも石油化学誕生の一つであった。水酸化ナトリウムや水酸化カルシウムによって、エチレンクロロヒドリンを脱塩化水素すればエチレンオキサイドになる。この反応は量論反応なので、大量に塩化ナトリウムや塩化カルシウムが副生する。

エチレンオキサイドに水を反応させればEG、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールが得られる。またエチレンオキサイドとシアン化水素からエチレンシアノヒドリンをつくり、これを加熱分解してアクリロニトリルが1930年代につくられた。エチレンクロロヒドリンを水酸化ナトリウム水溶液によって加水分解してEGをつくることもできる（1919年BASF社）。

しかし、クロロヒドリン法は、塩素と水酸化ナトリウムの浪費である。1937年にUCC社は、銀触媒を用いて、エチレンを空気酸化（10～30気圧、230～325℃）してエポキシ化し、直接にエチレンオキサイドをつくる製法を工業化した。この触媒法の開発によって、エチレンクロロヒドリン法は廃れた。

エチレンオキサイドの安価な製法が生まれたために、エチレンオキサイドの化学が1930年代に早くも発展したことは注目される。1937年にIGファルベン社は、アルキルフェノールのポリオキシエチレンエー

テルを非イオン界面活性剤として発売した。さらに脂肪酸や脂肪酸アミド、脂肪アルコールのポリオキシエチレンエーテルも工業化された。1944年に米国のアトラスパウダー社は、ソルビットと脂肪酸とのエステルをSpan、さらにそのポリオキシエチレン化合物をTweenという名称の非イオン界面活性剤として販売した。日本ではあまり知られていなかったが、石油化学工業が本格的に発展する前に、エチレンオキサイドの化学はすでに開花していた。

一方、エチレンとまったく同様に、プロピレンと次亜塩素酸の量論反応によって、プロピレンクロロヒドリンをつくり、これを水酸化カルシウムによって脱塩化水素してプロピレンオキサイドをつくることができる。1929年にUCC社によって工業化された。しかし、エチレンと違ってプロピレンを酸素によって直接にエポキシ化する触媒法は、現在に至るまで開発できておらず、現在でもプロピレンクロロヒドリン法は、プロピレンオキサイドの主要な製法である。

これに対して、1968年にオキシラン化学社は、ハルコン（Halcon）法を開発し、1970年に工業化した。ハルコン法は、イソブタン、エチルベンゼン、クメンなどから過氧化物（ヒドロパーオキサイド）をつくり、これにプロピレンを触媒存在下で反応させてプロピレンオキサイドを生産する（3.4.3（4）参照）。2000年代には、過酸化水素が大規模に安価に製造できるようになったことから、プロピレンと過酸化水素を反応させて、プロピレンオキサイドにする製法が工業化された。この場合は水が副生するだけなので、ハルコン法のように副生物の需要によってプロピレンオキサイドの生産が左右されることはない。

3) 塩素の付加

二重結合への塩素の付加も古い技術である。1925年にカーバイド&カーボンケミカル社は、エチレンに塩素を付加して二塩化エチレンEDCの生産を開始した。EDCを脱塩化水素して塩化ビニルが生産された。しかし1932年に塩化第2水銀をシリカゲルに含浸させた触媒を使ってアセチレンと塩化水素から塩化ビニルを直接合成する製法がドイツのグリースハイム・エレクトロン社によって開発されたので、EDC法による塩化ビニルの生産は普及しなかった。

第2次大戦後、水蒸気分解法によってエチレンが安価に大量に供給されるようになり、EDC法が復活した。EDCから塩化ビニルを生産する脱塩化水素反応は、当初はアルカリ溶液を使う液相の量論反応であった。この場合、塩素の半分はアルカリ塩となって無駄となる。その後、軽石、活性炭を触媒とする気相分解

法が開発された。この場合には塩素の半分は塩化水素として回収できる。しかし、触媒寿命が短い欠点があったため、高温、高压の管内を高速でEDCを流す無触媒熱分解法が普及した。EDCを熱分解すると、塩化ビニルと等モル量の塩化水素が生成するので、この塩化水素をアセチレンと反応させて、塩化ビニルを生産するエチレン・アセチレン併用法が行われた。しかし、1965年にエチレンのオキシ塩素化法が開発されると、アセチレン法、アセチレン・エチレン併用法は短期間に廃れ、EDC・オキシ塩素化の併用法がすべてを占めるようになった(5.4.2(2)4参照)。エチレンのオキシ塩素化法は、塩化銅／塩化カリウム触媒を用いて、エチレン、塩化水素、酸素(または空気)を反応させてEDCを得る。EDCの熱分解で副生する塩化水素をエチレンと反応させてEDCをつくる点がポイントである。

塩化水素から塩素をつくる工業プロセスは、非常に古くから開発された。ソーダの最初の製法であるルブラン法(1791年フランス特許)は、1820年代に英国で盛んに行われた。その際に塩化水素が副生し、これが大気や河川に廃棄されたので、英国では1863年にアルカリ条令が制定された。このため、塩化水素を回収して塩素、さらにさらし粉にして利用する研究が行われ、1866年にウェルドン(Weldon)法(二酸化マンガニ触媒による液相法)、1868年にディーコン(Deacon)法(塩化第1銅触媒含浸レンガによる気相法、世界で最初の不均一系気相反応)が開発された。ウェルドン法は濃厚な塩素ガスが生成するので、すぐに工業化されたが、ディーコン法は希薄な塩素ガスが生成するので、ハーター(Hurter)による塩化水素吸収の基礎研究の後、1880年代にようやく普及した。一方、ラシッヒは、1932年に酸化銅-酸化コバルト-アルミナ触媒、または酸化銅-酸化鉄-アルミナ触媒により、ベンゼン、塩化水素、酸素からクロルベンゼンを生成するオキシ塩素化法を開発した。この製法は1935年に工業化されたクロルベンゼンの気相加水分解によるラシッヒ法(クロルベンゼン、水からフェノールと塩化水素を生成)の重要な構成要素を成す反応であった(4.6.1参照)。このラシッヒ法がエチレンのオキシ塩素化法のモデルとなった。

EDCの熱分解による副生塩化水素をディーコン法に類似の方法で塩素にして再利用するプロセスも開発され工業化された。しかし、この塩素再生法によるEDC生産プロセスは短命に終わった。エチレンのオキシ塩素化法が、その直後に工業化されたからであった。エチレンのオキシ塩素化法は、触媒の塩化銅に

よってエチレンが塩素化され、還元された触媒が空気と塩化水素によって再生される反応なので、塩素が生成する訳ではない。

オキシ塩素化法は、EDCとクロルベンゼン以外には拡大できていない。1975年にメタン、塩化水素、酸素を塩化銅／塩化カリウム溶融塩触媒によってクロロメタンにする製法が工業化された。ただし、これはそれほど大きな応用先ではない。

4) 芳香族炭化水素、イソブタン、オレフィンの付加

二重結合への芳香族炭化水素の付加(脚注2)、イソブタンの付加、オレフィンの付加は、1930年代に発展した石油精製技術である。オレフィンを含んだ石油廃ガスを、塩化アルミニウムを触媒にして、ベンゼンと反応させると、エチルベンゼンやクメンが得られる。また、リン酸触媒を用いてオレフィンを二量化、三量化することによってポリマーガソリンが得られ、オレフィンをイソブタンと反応させるとアルキレートガソリンが得られる。

このうち、二重結合への芳香族炭化水素の付加反応によって得られるエチルベンゼンとクメンは、重要な石油化学原料でもある。エチルベンゼンは脱水素によってスチレンになる。1930年にIGファルベン社によってスチレンは工業化された。エチルベンゼンは塩化アルミニウムを触媒とした液相法で生産された(脚注3)。1953年にコッパース化学社はリン酸-シリカ・アルミナ触媒を用いた気相法によりエチルベンゼンの生産を開始し、1958年にはUOP社が三フッ化ホウ素-フッ化水素触媒を用いた気相法を開発した。その後、ゼオライトZSM-5を触媒とするモービル-バジャー(Mobil-Badger)法が開発された。1980年に工業化されて世界に普及している。エチルベンゼンの製法改良では、高次アルキル化物の抑制、転化率の向上、触媒の腐食性低下、触媒寿命の向上が図られてきた。

クメンはプロピレンの二重結合にベンゼンが付加して生成する。クメンは、もっぱら酸化・開裂反応によって、フェノールとアセトンの生産に使われる。こ

(脚注2) この反応は、通常、芳香族炭化水素へのアルキル基置換反応(アルキレーション)とされている。オレフィンの側からみれば、形式上、芳香族炭化水素の付加反応とみることができるので、ここに整理した。

(脚注3) 発酵法エタノールに塩化水素を反応させて塩化エチルをつくり、塩化アルミニウムを触媒にして塩化エチルとベンゼンを反応させればエチレンを経ずにエチルベンゼンが得られる。エチレンよりも、発酵法エタノールが容易に入手できる国では、このルートが採用された。典型的なフリーデル・クラフツ反応である。

のクメン法によるフェノールとアセトンの併産法は、1944年にホック（Hock）とラング（Lang）によって開発され、米国ハーキュレス社、英国ディステイラーズ社によって1953年に工業化された。クメンの合成は、液相法では硫酸、塩化アルミニウム、フッ化水素を触媒とし、気相法ではリン酸—シリカを触媒として、水蒸気添加によって行われる。その後、触媒改良が進み、エチルベンゼンと同様に、ゼオライト触媒が用いられるようになった。ゼオライト触媒は1996年に工業化されて以来、急速に普及している。

3つ目に重要なオレフィンの二重結合への芳香族炭化水素の付加反応は、高級オレフィンとベンゼンからの高級アルキルベンゼンの生産である。高級アルキルベンゼンのスルホン酸塩は、重要なアニオン界面活性剤であり、洗剤に大量に使用される。高級オレフィンへのベンゼンの付加は、フッ化水素、塩化アルミニウムなどを触媒に液相反応で行われることが多い。

5) ヒドロホルミル化（オキシソ法）

オレフィンのヒドロホルミル化は、二重結合に水素とホルミル基（-CHO）が付加して、元のオレフィンより炭素数が一つ多いアルデヒドを生成する反応である。アルデヒドは、還元してアルコールに、酸化してカルボン酸に、あるいはアルドール縮合させるなど様々な誘導体をつくることができる。1938年にルールヘミー社のRoelenは、コバルト触媒 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ を用い、エチレンに一酸化炭素、水素を反応させて、プロピオンアルデヒドが生成する反応を発見した。プロピレンに同様の反応をさせると、*n*-ブチルアルデヒドが主として生成するが、イソブチルアルデヒドも生成する。*n*-ブチルアルデヒドは、そのまま水素添加して*n*-ブタノールになる。また、*n*-ブチルアルデヒドをアルドール縮合させたあと、水素添加すると、2-エチルヘキサノールが得られる。両方のアルコールとも、無水フタル酸と反応させ、フタル酸エステルとして、塩化ビニル樹脂の可塑剤として使われた。特に2-エチルヘキサノールは現在でも大量に使われるので、*n*-ブチルアルデヒドの需要が強く、イソブチルアルデヒドは余剰となる。

1975年にUCC社らは、ウィルキンソン（Wilkinson）触媒（トリフェニルホスフィン配位のロジウム触媒）を使ったヒドロホルミル化の工業化に成功した。この製法では、*n*-アルデヒド／イソアルデヒドの比率をコバルト触媒よりも著しく高くすることが可能となる。ヒドロホルミル化は、エチレン、プロピレンばかりでなく、イソヘプテン、ジイソブチレン、トリプロピレンなど炭素数7～12のオレフィンオリゴマーにも

適用される。この反応によって炭素数8～13のオキソアルコールがつくられ、フタル酸エステルにして可塑剤に使われる。また、炭素数11～18の α -オレフィンにヒドロホルミル化反応を適用して炭素数12～19の直鎖高級アルコールがつくられる。界面活性剤や繊維助剤の生産に使われる。

6) シアン化水素の付加

二重結合へのシアン化水素の付加反応として、アジポニトリルの生産が石油化学では重要な反応である。アジポニトリルの製法はいくつかあるが、ニッケル—トリアリールホスファイト触媒を使って、ブタジエンにシアン化水素を2段階にわたって2分子付加させる製法が主流となっている。アジポニトリルは、水素還元してヘキサメチレンジアミンとなり、6,6-ナイロンの原料になる。

(2) オレフィン化学；二重結合以外への反応

アセチレン化学において、レップ反応の一つであるエチニル化（アセチレンの水素への反応）と同様に、オレフィン化学でも、二重結合に隣接する水素への反応、あるいは二重結合に隣接するメチル基の水素（アリル位の水素）への反応が、図6.19に示すように1950年代後半以後、続々と開発された。これによって、それまでエチレンに比べて需要が小さかったプロピレン、ブチレンを出発原料とするオレフィン化学が大きく開花することとなった。

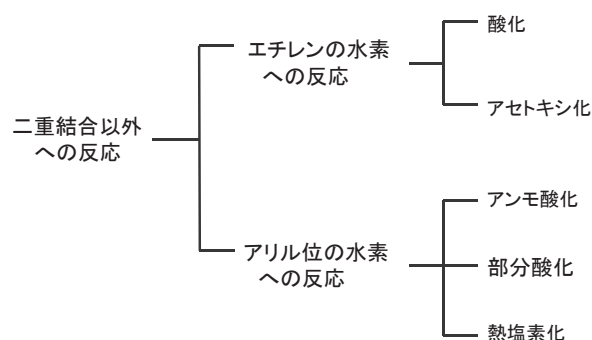


図6.19 オレフィン化学；二重結合以外への反応体系

1) エチレンからアセトアルデヒドの直接合成

アセチレン化学では、アセトアルデヒドはアセチレンに水を付加させてつくられ、アセトアルデヒドからは酢酸、アセトン、ブタジエンなどの重要な誘導品がつくられた。ところが、エチレンからアセトアルデヒドをつくるには、まずエタノールを合成し、次にこれを酸化してアセトアルデヒドにする手間のかかる製法になる。この製法は1930年に石油廃ガス中のエチレンを原料としてUCC社が工業化し、続いて多くの

米国の化学会社がこの製法でアセトアルデヒドを生産した。

フィリップス (F.C. Phillips) は、1894 年にパラジウム金属塩が量論的にエチレンを酸化してアセトアルデヒドを生成することを発見した。この反応は、パラジウム金属塩の水由来のヒドロキシ基がエチレンの水素と置換する珍しい反応であった。ビニルアルコールが生成するが、互変異性体のアセトアルデヒドになる。この反応が 60 年以上も後に、触媒反応に変換されて、石油化学技術として活用されることになった。1956 年にワッカーヘミー社のシュミット (Schmidt) が少量の塩化パラジウムを含む塩化銅水溶液というレドックス触媒によって、エチレン、酸素からアセトアルデヒドを合成する反応を発見した (脚注 4)。ワッカーヘミー社はヘキスト社と共同開発によって 1959 年に工業プロセスを完成させた。1 段法 (ヘキスト法) は、ひとつの反応器の中でエチレンの酸化反応とパラジウム塩の再生反応を同時に行う。3 気圧、120～130℃、液相反応、エチレン転化率が 35%～45% なので、未反応ガスの循環が必要である。このため高純度のエチレン、酸素を使う。これに対して、2 段法 (ワッカー法) は、エチレンの酸化反応とパラジウムの再生反応が別々に行われる。10～12 気圧、100℃、液相反応、エチレンの転化率はほぼ 100% である。このため、未反応ガスの循環はなく、パラジウムの再生は空気で行うことが可能である。塩化パラジウムを含む塩化銅水溶液によるレドックス触媒という発想は、非常に画期的であった。

この反応によって、アセチレン化学の 2 本柱 (アセトアルデヒド、塩化ビニル) の一つが 1960 年代早々に崩れ去ることになり、石油化学躍進の大きな一歩となったことは 5.3.2 (3) で述べた。

2) エチレンのアセトキシ化

同じく塩化パラジウム-塩化第 2 銅水溶液を触媒として、酢酸溶液中、酢酸ナトリウムの存在下で、エチレン、空気を通じると、エチレンのアセトキシ化が起こり、酢酸ビニルが生成する。ICI 社、セラニーズ社が 1960 年代に液相法で工業化した。しかし、いずれも数年で腐食のために停止した。バイエル社、ヘキスト社は、シリカにパラジウム塩を含浸させた固体触媒を用い、気相反応による工業化を行い、成功した。この製法も、アセチレンと酢酸による酢酸ビニルの製法

に取って替わった。

3) プロピレンのアンモ酸化

アクリロニトリルは、1930 年代に合成ゴム NBR の原料として需要が生まれ、エチレンオキサイドとシアン化水素の量論反応によるエチレンシアノヒドリン法が開発され、生産が始まった。1950 年頃から米国ではアクリル繊維の生産も始まり、アクリロニトリルの需要が急増した。これに対応してアメリカンサイアナミド社はアセチレンにシアン化水素を付加させる製法を開発し、1955 年に工業化した。1957 年にはアセトアルデヒドにシアン化水素を反応させてラクトニトリルとし、これを脱水してアクリロニトリルにする製法がクナップザック-グリースハイム社で開発された。ちょうどエチレンからアセトアルデヒドを直接合成する製法 (上述のヘキスト-ワッカー法) も開発されたので、アセトアルデヒドの大きな需要先となることが期待された。

ところが 1958 年に米国のソハイオ社がプロピレンのアンモ酸化法を開発した。モリブデン酸ビスマス触媒を用い、プロピレン、アンモニア、空気を流動床、450℃で反応させる製法である。ほぼ同時期に英国のディステイラーズ社もモリブデン酸ビスマス触媒による製法を開発した。プロピレンのアンモ酸化では、プロピレンの二重結合は反応せず、メチル基 (アリル位の水素) が反応してニトリル基になる、今までにまったく知られていなかった画期的な反応であった。この製法によって、アセチレン原料によるシアン化水素付加法も、エチレン原料によるアセトアルデヒド法も廃れ、プロピレンがアクリロニトリルの原料となった。

なお、アンモ酸化触媒は、その後、ビスマス-モリブデン複合酸化物に様々な助触媒が添加されて改良が進んだ。また劣化ウランを含むビスマス酸ウラン触媒が開発されるなど、様々な工業触媒が開発されている。ソハイオ法では、シアン化水素、アセトニトリルなどが副生し、当初はアクリロニトリルの収率はそれほど高くなかった。その後のたゆみない触媒改良は、アクリロニトリルの収率向上、副生物の減少の方向であった。

4) オレフィンの二重結合に隣接するメチル基の部分酸化

アクリロニトリルと同じモリブデン酸ビスマス、あるいはリンモリブデン酸ビスマス触媒にして、プロピレンのメチル基を部分酸化してアルデヒドにしたアクロレインの生産が、アンモ酸化に続いて工業化された。アクロレインをさらに酸化するとアクリル酸、それをエステル化するとアクリル酸エステルが得られ

(脚注 4) この反応機構は詳しく研究された。アセトアルデヒドの酸素は、空気からきたものではなく、溶媒の水から来ていることが明らかにされた。

る。また、アクロレインは合成グリセリンの出発原料にもなった。

アクロレインの生産は、1940年代前半にデグーサ社が、アセトアルデヒドとホルムアルデヒドの気相縮合反応を工業化したことに始まる。石炭化学の時代であった。1958年にシェル化学社は酸化第1銅を触媒に、プロピレンの酸化法によるアクロレインの工業化を行った。同様にディスティラーズ社は酸化銅—シリカ触媒によるプロピレン酸化法を開発した。しかし、上記のモリブデン酸ビスマス触媒が登場すると、この触媒が主流となった。

五酸化バナジウム触媒を用いて、*n*-ブチレンを空気酸化すると、メチル基が2つとも酸化されて無水マレイン酸、マレイン酸が生成する。1962年米国のペトロテックス社が工業化した。三菱化学は1970年に五酸化バナジウム—リン酸触媒を用いる流動床技術を工業化した。この方法は除熱に優れた。

イソブチレンを原料にメタクリル酸メチル MMA をつくる製法は、日本の多くの会社が開発した世界に誇る重要な技術である。イソブチレンのメチル基の1つだけを酸化する。1982年に日本触媒化学工業が世界で初めて工業化し、翌年には三菱レイヨンも自社技術で工業化した。イソブチレンは、まずイオン交換樹脂のような酸触媒によって t -ブチルアルコールになり、次にモリブデン／鉄／ニッケル系触媒を用いた酸素酸化・脱水によって、メタクロレインになる。したがって、厳密にはイソブチレンの二重結合が保持されたままでメチル基が部分酸化されているわけではない。メタクロレインのメタクリル酸への酸素酸化にはヘテロポリ酸触媒が使われる。

MMA はアセトンとシアン化水素の量論反応によるアセトンシアノヒドリン法で1930年代からつくられてきた。日本の数社が開発したイソブチレン法は、世界中でアセトンシアノヒドリン法に代替しつつある。

5) プロピレンのアリル位塩素化

プロピレンへの塩素の付加は容易であるが、生成するジクロロプロパンはEDCと違って用途がないので工業的には重要でない。一方、300℃以上の温度では、付加反応に代わって、プロピレンのアリル位の水素への塩素の置換反応が起こる。この反応を使って1937年にシェル化学社はアリルクロライドの製法を開発した(3.4.3 (9) 参照)。

(3) 芳香族炭化水素化学

芳香族炭化水素の化学は、19世紀半ばにコールタールを原料とする合成染料工業で大きく開花した。とく

に芳香環の置換反応、たとえば塩素化(例：クロロベンゼン)、ニトロ化(ニトロベンゼン)、スルホン化(ベンゼンスルホン酸)を行い、さらにその官能基を反応させてアミン基(アニリン)、ジアゾ基、水酸基(フェノール)など多彩な置換基を導入する技術体系は、19世紀後半にほぼ完成した。また、側鎖メチル基の塩素化とその誘導体であるベンジルアルコール、安息香酸などの合成技術、ナフタレン環やベンゼン環の部分酸化による無水フタル酸、無水マレイン酸などを生産する芳香族炭化水素化学も石油化学誕生以前に完成していた。また、1941年にはTDI(トルエンジイソシアネート)を原料とするウレタンフォームの生産もIGファルベン社によって開始された。1958年には、デュボン社によって、MDI(メチレンジフェニルジイソシアネート)の生産も開始された。TDI、MDIの生産技術は、芳香族アミンとホスゲンとの反応による芳香族イソシアネートの合成技術である。

このように、コールタール化学によって、すでに大型の芳香族有機工業薬品の技術体系の大部分は完成していた。一方、石油精製技術の中で、1930年代にトルエンの水素化脱アルキル、トルエンの不均化、キシレンの異性化、芳香族炭化水素のアルキル化などの技術がつくられた。

コールタール化学、石油精製技術の中で発展した芳香族炭化水素化学は、すべて石油化学技術に流れ込んだ。したがって、1950年代に石油化学工業が本格的な発展を始めてから石油化学技術として新たに開発された芳香族炭化水素化学としては、図6.20に示すように側鎖メチル基の直接酸化と側鎖アルキル基の α 位水素の酸化があるに過ぎない。

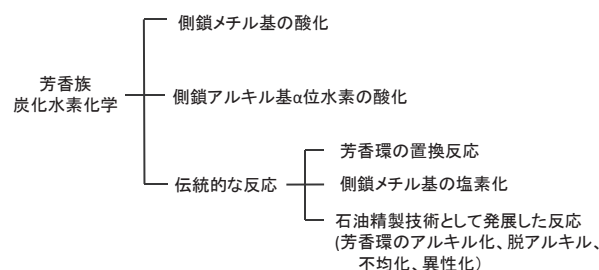


図6.20 芳香族炭化水素化学の体系

1) 側鎖メチル基の直接酸化

オルトキシレンの空気酸化による無水フタル酸の製法は、1969年にBASF社によって酸化バナジウム系触媒を用いて開発された。コールタール化学では、ナフタレンを原料に酸化バナジウム系触媒を用いて1916年に空気酸化法が工業化されていた(4.6.2参照)。したがって、オルトキシレンの空気酸化は、コー

ルタール技術の延長線上の技術と言える。

一方、ポリエステル原料となるテレフタル酸は、ポリエステルの生産が1950年ころから始まったので、石油化学とともに発展した。パラキシレンの空気酸化では、メチル基をひとつ酸化してパラトルイル酸にすることは容易であるが、2つ目のメチル基の酸化がオルトキシレンのように容易には進まない。1951年にデュポン社は、パラキシレンを硝酸で2段にわたって酸化する量論的製法を工業化し、テレフタル酸の生産を始めた。硝酸酸化は、空気酸化、酸素酸化に比べてコストが高い。その後、ICI社は、1段目を空気酸化、2段目を硝酸酸化する製法を開発し、コストダウンを図った。

ヘンケル社は、オルトキシレンの空気酸化で製造できるオルトフタル酸カリウムを、二酸化炭素中、1~8気圧、約400℃で、カドミウム触媒を用いて異性化させてテレフタル酸カリウムにする第1ヘンケル法を1952年に開発した。この製法は、1958年に世界で初めて、日本の川崎化成で工業化された。さらにヘンケル社は、安息香酸カリウムの不均化によってテレフタル酸カリウムとベンゼンを生成する第2ヘンケル法を開発した。これも1963年に世界で初めて日本の三菱化成工業で工業化された。この場合、安息香酸は、コールタール化学の時代（トルエンの側鎖塩素化法）とは違ってトルエンの空気酸化（コバルト塩触媒による側鎖メチル基の直接酸化）で生産された。

1950年にドイツのイムハウゼン社は、ナフテン酸コバルトを触媒にして、パラキシレンを空気酸化してパラトルイル酸にし、次にこれをメチルエステル化してから、残るもうひとつのメチル基を空気酸化し、再びメチルエステル化する巧妙なDMT法を開発した。DMT法は、米国のハーキュレス社をはじめ、世界中で多くの会社によって工業化された。DMTはテレフタル酸と違って、蒸留によって高純度にすることができ、好都合だった。また、重合においても、DMTとEGのエステル交換で反応が進む点も好都合だったが、メタノールが副生する。メタノールを再利用するためには、メタノールをDMT工場に戻さなければならない。

1955年にサイエンティフィック・デザイン社は、酢酸溶媒中、酢酸コバルトまたは酢酸マンガン触媒、臭素化合物を助触媒として、パラキシレンを酸化してテレフタル酸をつくる製法を開発した。この製法はアモコ化学社での工業化試験を経て、1958年に三井石油化学工業、1960年に丸善石油で工業化され、その後、世界中で採用された。

Amoco法のあとも、1960年にトルエン、ホルムアルデヒド、塩化水素を原料としてクロルメチルベンゼンを経る製法、ベンゼンとプロピレンからジイソプロピルベンゼンを経る製法などが開発された。

以上のようにテレフタル酸の製法は、様々な変遷を経たが、最終的にはパラキシレンの直接酸化であるアモコ法が世界を席巻した。テレフタル酸とEGの重合によってポリエステルを生産すると副生物は水である。DMT法のようなメタノール回収の手間が省けた。アモコ法は、1970年代に高純度テレフタル酸をつくる製法に発展し、さらに1990年代以後は大規模化した。

メタキシレンの2つ目のメチル基の酸化も、パラキシレンと同様に難しかった。しかし、パラキシレンと同様の方法によって、メタキシレンを空気酸化すればイソフタル酸が得られた。イソフタル酸はオロナイト化学社が1955年に工業化し、アルキド樹脂や不飽和ポリエステル副原料に使われた。

2) 側鎖アルキル基 α 位水素の酸化

エチルベンゼン、クメンのような側鎖アルキル基の α 位水素を酸化して過酸化物にする製法は、スチレン、フェノールの中間体を製造する技術として重要である。

フェノールは、染料、医薬品、農薬、火薬などファインケミカル製品の原料としてばかりでなく、フェノール樹脂原料としても重要であり、コールタール化学の時代から大規模に生産される有機工業薬品であった。石油化学においても、当初、ナイロン原料であり、また合成洗剤、ビスフェノールA（エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂）などの原料としてますます重要性を増した。

フェノールは、1890年にベンゼンの硫酸化法で工業化された。次に1925年にクロルベンゼン法、1935年にラシッヒ法が工業化されたことは4.6.1で述べた。

クメンの製法も6.1.2 (1) 4) ですでに述べた。クメンを130℃、アルカリ水溶液の存在下で空気酸化すると、 α 位の水素が酸化されてクメンハイドロパーオキサイドが生成する。未反応クメンを蒸留除去し、クメンハイドロパーオキサイドを濃縮後、50℃、10%硫酸で酸処理すればフェノールとアセトンが得られる。クメン法によるフェノール製造技術は、それ以前の製法に比べて反応条件がはるかに穏やかで、しかも無駄に消費される副原料がない。これに対して、ベンゼンの直接酸化によるフェノールの合成法は、今でもなお、化学者の夢の反応のひとつである。多くの挑戦が行われてきた。しかし、クメン法を追いやるような

工業化には成功していない。

エチルベンゼンを空気酸化すると、 α 位の水素が酸化されてエチルベンゼンハイドロパーオキサイドができる。この過酸化物をプロピレンと反応させると、プロピレンオキサイドと α -フェニルエチルアルコールができる。後者を脱水すれば、スチレンが得られる。プロピレンオキサイドとスチレンの併産法である。

(4) シクロパラフィン化学

図 6.16 に示した有機工業薬品の技術体系の中でシクロパラフィン化学はあまり繁栄していない。シクロパラフィンを原料に大規模に生産される有機工業薬品は、シクロヘキサンからつくられるアジピン酸と ϵ -カプロラクタムが唯一の例である。両方とも、炭素数 6 の化合物である。シクロパラフィンは、オレフィンよりは反応性が低い、パラフィンよりは高い。容易に大量に得られるシクロパラフィンは、ベンゼンを水素還元してつくられるシクロヘキサンのみである。他のシクロパラフィンは、合成あるいは石油から分離すること自体に大きなコストがかかってしまう。

アジピン酸は 1938 年にデュポン社が、カプロラクタムは 1940 年に IG ファルベン社が工業化した。コールタール化学の時代であり、その原料は、どちらもフェノールであった。フェノールを水素還元してシクロヘキサノールにする。シクロヘキサノールを硝酸酸化すればアジピン酸が得られる。カプロラクタムは、シクロヘキサノールから、シクロヘキサノン、シクロヘキサノンオキシムを経てベックマン(Beckmann) 転位によって製造された。シクロヘキサノール以後の工程は、アジピン酸も、カプロラクタムも、量論反応の組み合わせで、その後長らく変化がなかった。

1960 年代に入って、ベンゼンからシクロヘキサンが大量につくられるようになり、シクロパラフィン化学が開花した。大規模に工業化されたシクロパラフィン化学としては、図 6.16 に示すようにシクロヘキサンの空気酸化と光ニトロソ化がある。

この結果、フェノールからシクロヘキサンへの原料転換が起きた。シクロヘキサンの空気酸化によってシクロヘキサノール、シクロヘキサノン混合物が得られるので、これからアジピン酸も、カプロラクタムもつくられる。

カプロラクタムの製造工程は大きく 2 つに分けられる。前半ではシクロヘキサノンオキシムを製造する。後半ではシクロヘキサノンオキシムにベックマン転位を起させてカプロラクタムにする。この製法では、ヒ

ドロキシルアミンの製造段階、オキシムの製造段階、ベックマン転位段階で硫酸アンモニウムが副生するので、カプロラクタムの約 4.5 倍の硫酸アンモニウムができる。この点は大きな欠点である。このため、硫酸アンモニウムの副生を減らすような様々な製法が開発された。しかし、オキシム法に対抗して現在も使われている製法は少ない。その数少ない製法のひとつに、東レが開発した光ニトロソ化法がある。シクロヘキサン、塩化ニトロシル、塩化水素を光照射下で反応させて、シクロヘキサノンオキシム塩酸塩を得る非常にユニークな製法である。有機工業薬品の大規模な生産で、光化学反応を使う数少ない例である。ヒドロキシルアミンを使わないので硫酸アンモニウムの副生を減らすことができる。それでもベックマン転位段階で硫酸アンモニウムが副生する。

1994 年にエニケム社は、ヒドロキシルアミンを使わずに、MFI 型チタノケイ酸ゼオライト (TS-1 ゼオライト) を触媒として、アンモニアとシクロヘキサノンから過酸化水素を使って直接にシクロヘキサノンオキシムをつくる製法 (アンモオキシム化法) を開発した。副生物は水だけである。一方、住友化学は、気相でベックマン転位を起させる不均一触媒、高シリカ MFI ゼオライトを開発し、2003 年にアンモオキシム化法、気相ベックマン転位を組み合わせた製法を工業化した。住友化学は、60 年以上のカプロラクタム生産の歴史の中で、世界で初めて硫酸アンモニウムをまったく副生しないでカプロラクタムを製造することに成功した。

一方、旭化成はベンゼンの部分水素化によってシクロヘキセンを得る優れた製法を開発した。シクロヘキセンの二重結合への水の付加反応によってシクロヘキサノールが容易につくられる。水の付加反応は、石油化学技術としてはアルコールをつくる 6.1.2 (1) の古典的な反応である。旭化成は 1990 年に工業化した。

(5) C1 化学

炭素数 1 のメタン、合成ガスなどから展開する化学を C1 化学と言い、石油危機後、将来の石油枯渇が意識されるようになった後、盛んに研究されるようになった。現在の技術体系は図 6.21 である。C1 化学が唱えられる以前からあった技術が多い。

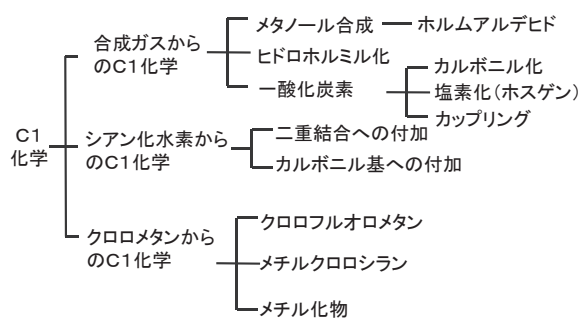


図 6.21 C1 化学の体系

1) 合成ガスからの C1 化学

合成ガスからの C1 化学には、石油化学以前から行われてきたものが多い。一酸化炭素と水素からの高压反応（約 300 気圧）によるメタノールの工業化は、1925 年 BASF 社が酸化亜鉛-酸化クロム触媒によって達成した。その後、1920 年代に英国、米国でも工業化された。日本では、1932 年に臨時窒素研究所（後の東京工業試験所、現在の産業技術総合研究所）の研究に基づいて合成工業（現在の三井化学）彦島工業所で工業化された。戦後も、基本的には同じ製法でメタノールの生産は行われたが、遠心圧縮機の導入により著しく大規模に生産されるようになった。しかし、1960 年代に ICI 社は、銅-亜鉛-アルミニウム酸化物触媒による低压法（50～100 気圧）を開発し、1972 年に 31 万トンの大規模な工業化を行った。さらに、ルルギ社は多管式反応器、酸化銅-酸化亜鉛触媒による製法を開発した。現在では、年産 200 万トン級の大型メタノールプラントがつくられるようになってきている。

一方、メタノールを原料にして銅、銀などを触媒に空気酸化によりホルムアルデヒドを工業生産することは、19 世紀末には行われていた。また、ヒドロホルミル化については、6.1.2 (1) 5) ですでに述べた。

活性炭を触媒にして一酸化炭素と塩素からホスゲンを工業的につくる製法も 19 世紀にすでに確立している。ホスゲンとアミンからイソシアネートを製造することは、1941 年に TDI からウレタンフォームの製造が開始されるとともに始まったので、これも石炭化学時代から存在していた技術である。炭素数 1 のホスゲンは 2 官能性化合物なので、別の 2 官能性化合物と反応させれば高分子をつくることができる。ホスゲンと BPA の縮合重合によるポリカーボネートの工業化は、1957 年にバイエル社、GE 社で行われた。

ただし、ホスゲンには毒性がある。しかも目的とするイソシアネートにも、ポリカーボネートにも塩素は残らず、脱離してしまう。これは電気分解によってつ

くられた高価な塩素の浪費でもある。このため、1990 年代以後盛んになったグリーンケミストリーの最大の目標としてノンホスゲン法の技術開発が掲げられた。その後の経緯については 5.6.3 (2) で述べた。

一酸化炭素を使ったカルボニル化は、アセチレン化学では加圧レップ反応のひとつとして、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミド（アクリル酸アミド）などの合成で重要であった（4.5.2 (5) 参照）。オレフィン化学では、エチレン、一酸化炭素、水からプロピオン酸の合成を BASF 社が 1952 年に工業化した。しかしこれは大規模な製品ではなかった。BASF 社は、メタノールを工業化した 1920 年代以来、メタノールのカルボニル化による酢酸の製法を研究してきた。材質腐食に対しては、モリブデン-ニッケル合金（ハステロイ）を開発し、ヨウ化コバルトを触媒にした工業プロセスを 1960 年代に開発した。しかし、モンサント社が 1960 年代にロジウム-ヨウ素から成る金属カルボニル触媒を開発し、1970 年に最初の 15 万トンプラントを建設すると、モンサント法がメタノールのカルボニル化による酢酸製法の主流となった。この製法は、戦後に開発された C1 化学の最大成功例である。

2) シアン化水素からの C1 化学

石油化学技術の中で、シアン化水素を使った大型の化学技術は、アセトンのカルボニル基へのシアン化水素の付加によるアセトンシアノヒドリンの合成である。メタクリル酸メチル MMA の古くからの製法の最初の工程であり、現在でも広く使われている。ただし、アセトンシアノヒドリン法による MMA 生産技術は、(6) その他の有機合成化学に属する技術であり、詳細は省略する。また、ブタジエンへのシアン化水素の付加は、アジポニトリル合成のひとつの重要な製法である。これについては 6.1.2 (1) 6) ですでに述べた。

3) クロロメタン類からの C1 化学

塩化メチルはメチル化剤としてメチルセルロースなどの合成に使われるほか、銅触媒を使ってケイ素と反応させ、メチルクロロシラン類の合成に使われる。この製法は 1941 年に Rochow が開発した。メチルクロロシランは、シリコンの原料として重要である。ただし、メチル基は側鎖であり、シリコン骨格はケイ素と酸素なので、C1 化学による高分子の合成ではない。

クロロメタン類とフッ化水素からフルオロカーボン類が合成されるが、オゾン層保護法により規制される物質が増加し、縮小傾向にある。

(6) その他有機合成化学（誘導体の反応）

以上に述べた石油化学基礎製品を直接の原料としたオレフィン化学、芳香族炭化水素化学、シクロパラフィン化学、C1 化学以外にも、石油化学では、石油化学基礎製品からつくられる 1 次誘導品を原料に、有機合成化学技術によって、さらに多数の有機工業薬品がつくられている。たとえばエチレンオキシド、2 塩化エチレン・塩化ビニル、アセトン、ブチルアルデヒド、アクリロニトリル、アクロレイン、フェノール、ニトロベンゼン、シクロヘキサノンなどを原料につくられる多数の有機工業薬品である。これらの合成に使われる技術は、石油化学技術というより、もっと幅広い有機合成技術というべきものである。それは、石油化学よりはるかに古く、18 世紀の有機化学誕生以来、積み上げられてきた技術であり、詳細に述べることは省略する。

6.1.3 高分子の技術体系

高分子の製造技術体系は、図 6.22 に示すように、連鎖重合と逐次重合に大別される。連鎖重合とは、重合過程で高分子になっていく途中段階の物質を取り出すことが事実上できない重合である。低分子原料の中で連鎖重合が始まると、途中で重合を停止させても、未反応の低分子と生成した高分子が得られるだけである。

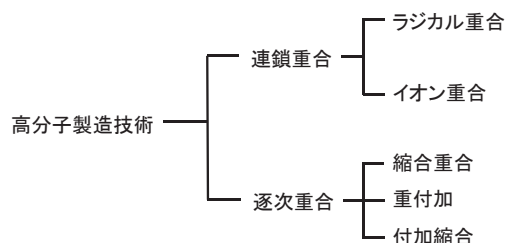


図 6.22 高分子製造技術の体系

連鎖重合は、ラジカル重合とイオン重合に分けられる。ラジカル重合は、ラジカルを発生させる重合開始剤によって重合が行われる。生成した高分子の末端にラジカル開始剤の一部が結合している。イオン重合はイオンによって重合が開始される。イオン重合には、カチオン重合、アニオン重合、配位アニオン（金属錯体）重合、金属酸化物重合がある。連鎖重合は、オレフィン、ビニル化合物のような二重結合を含む化合物、エチレンオキシドのようなヘテロ環状化合物（脚注 5）、ホルムアルデヒドのようなアルデヒドに

（脚注 5）環の中に炭素以外の原子を含む環状化合物

適用できる。

一方、逐次重合は、低分子原料全体が反応して、少し分子量が上昇した物質になり、それがさらに反応して最終的に高分子を生成する反応である。途中で重合を停止させると、重合途中の中間段階の分子量の物質が得られる。逐次重合は、官能基を持つ低分子同士の反応（たとえば、エステル化、アミド化）と同様に、分子内に 2 つ以上の官能基を持つモノマー同士からスタートして、中間生成物同士が反応を繰り返していく。反応が進行するとともに、分子量が大きな分子が反応しなければならなくなるので、粘度が上昇して反応が進みにくくなる。工業生産には様々な工夫が必要である。

表 6.1 に示すように、合成高分子の工業化は 1909 年のフェノール樹脂に始まる。有機工業薬品に比較して合成高分子の工業化は遅かった。しかも、1910 年代～1920 年代に新たな合成高分子が工業化されているものの、まだ高分子の概念が確立していなかった。天然ゴムの研究などから、シュタウディンガー（H. Staudinger）は 1920 年に非常に多数の小分子が結合して大きな分子をつくることを主張し、1922 年に巨大分子（Makromoleküle）の概念を提唱した。この学説は、当時の学界には迎え入れられず、激しい議論を引き起こした。しかし、1920 年代後半に行われた X 線回折像に基づく研究や 1930 年シュタウディンガー－野津龍三郎連名による高分子溶液の粘度式の提案などによって 1930 年代前半には、急速に学界に浸透した。

表 6.1 第 2 次大戦前、戦中に工業化された代表的な合成高分子

高分子名	重合種類	世界最初の工業化
フェノール樹脂	逐次重合	1909 年(米国)
酢酸ビニル樹脂	連鎖重合	1925 年(カナダ)
塩化ビニル樹脂	連鎖重合	1927 年(ドイツ)
アルキド樹脂	逐次重合	1927 年(米国)
ユリア樹脂	逐次重合	1928 年(英国)
ポリスチレン	連鎖重合	1930 年(ドイツ)
クロロブレンゴム	連鎖重合	1934 年(米国)
ポリメタクリル酸メチル	連鎖重合	1934 年(英国)
SBR、NBR	連鎖重合	1935 年(ドイツ)
メラミン樹脂	逐次重合	1935 年(ドイツ)
低密度ポリエチレン	連鎖重合	1938 年(英国)
ナイロン繊維	逐次重合	1939 年(米国)
ブチルゴム	連鎖重合	1940 年(米国)
不飽和ポリエステル	逐次＋連鎖	1940 年(米国)
AS樹脂	連鎖重合	1942 年(ドイツ)
ポリウレタン	逐次重合	1943 年(ドイツ)

カローザス (W.H.Carothers) は巨大分子説を信奉して、縮合重合体の合成と物性に関する基礎研究をデュポン社で1928年に開始した。1934年にフローリー (P.J.Flory) とカローザスは、独立して重縮合の理論を発表した。フローリーやシュルツ (G.V.Schulz) は独立して1937年に「ラジカル重合の理論体系」を発表した。このようにして、1930年代に高分子の概念が確立されるとともに、重合に関する理論体系が出来上がった。高分子技術の背景が出来上がった。

カローザスは、理論だけでなく、高分子の合成・工業化も進めた。1931年にはCRを発表した。CRは巨大分子説に基づいて工業化された最初の金字塔となった。さらにデュポン社は1938年に6,6-ナイロンを発表し、翌年工業化した。

6,6-ナイロンに至るには興味深いエピソードがある。カローザスは、1934年に5,10-ナイロンを合成し、実用的な合成繊維になると会社上司に提案した。5,10-ナイロンは、炭素数5の脂肪族ジアミンと炭素数10の脂肪族ジカルボン酸を重合させたポリアミドである。炭素数10の脂肪族ジカルボン酸の原料はヒマシ油であった。会社上司はカローザスの提案を却下した。将来、ナイロン繊維が成功した際に十分な原料供給が得られないと判断したからであった。このため、カローザスは、再度多くのジアミンとジカルボン酸の組み合わせから成るポリアミドを合成し、その中から、原料が石炭（当時はフェノール）である6,6-ナイロンを選択した。ここには重合法や高分子の性能はもちろん、経済性までも考慮した分子設計の考え方が明確に出ている。この点において、ナイロンは、後の全芳香族ポリアミドはもちろん、スーパーエンジニアリングプラスチックや熱可塑性エラストマーの分子設計の先駆を成した高分子として画期的である。

第2次世界大戦後、まず米国で民生用に高分子が繊維材料、包装材料、日用品材料として爆発的に使われるようになった。石油化学基礎製品の生産が本格化し、石油化学基礎製品、有機工業薬品、高分子が結びついて、本格的な石油化学工業が米国で始まった(5.3.1 (4) 参照)。とくに、LDPE、ポリスチレンが石油化学によって大量に供給されるプラスチックとなった。石油化学の国産化と高分子材料革命は、1950年代に欧州と日本にも波及した。この頃には、高分子の科学が産業界にも普及し、科学理論に基づく技術開発が本格的に行われるようになった。表6.2に示すように1940年代後半から1960年までの15年間に、ABS樹脂、アクリル繊維、ポリエステル繊維、PET

樹脂、HDPE、PP、ポリカーボネート、ポリアセタール、BR、EPDMのような大量の生産量を誇る高分子が続々と誕生したので、石油化学工業の発展は加速された。

表 6.2 第2次大戦後に工業化された代表的な合成高分子

高分子名	重合種類	世界最初の工業化
フッ素樹脂	連鎖重合	1945年(米国)
シリコーン	逐次重合	1945年(米国)
エポキシ樹脂	逐次重合	1948年(スイス)
ABS樹脂	連鎖重合	1949年(米国)
ビニロン繊維	連鎖重合	1950年(日本)
アクリル繊維	連鎖重合	1950年(米国)
ポリエステル繊維、フィルム	逐次重合	1952年(米国)
高密度ポリエチレン(低圧法)	連鎖重合	1955年(ドイツ)
ポリアセタール	連鎖重合	1956年(米国)
高密度ポリエチレン(中圧法)	連鎖重合	1957年(米国)
ポリプロピレン	連鎖重合	1957年(イタリア)
ポリカーボネート	逐次重合	1957年(ドイツ)
cis-1,4-ポリブタジエンゴム	連鎖重合	1960年(米国)
ポリイソプレンゴム	連鎖重合	1960年(米国)
PU系熱可塑性ゴム	逐次重合	1960年(米国)

石油化学誕生前にすでに工業化されていた高分子技術も含めて、多彩な高分子製造技術全体が、石油化学技術の大きな柱となっている。

(1) 連鎖重合

連鎖重合について、まず工学的な重合操作技術を述べ、次に、連鎖重合の反応形式であるラジカル重合とイオン重合について述べる。

1) 連鎖重合の操作技術

重合は、一般に大きな発熱反応である。とくに連鎖重合では、重合が開始されると発熱しながら反応が急激に進むので、反応熱の除去は重要である。連鎖重合の操作技術としては、図6.23に示すように、塊状重合法、溶液重合法、スラリー重合法、懸濁重合法、乳化重合法がある。

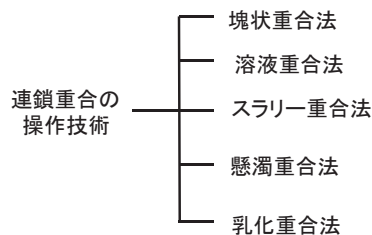


図 6.23 連鎖重合の操作技術の体系

塊状重合法は溶媒を使わない、モノマーだけで行う

重合法である。ラジカル重合にも、イオン重合にも使われる。当然、除熱が課題となる。大量のモノマーを溶媒にする方法（バルク法）、モノマー気流に触媒などを加え、気相で高分子粒を形成させる方法（流動床法）など様々な方法が開発されている。とくに高性能の配位アニオン重合触媒が開発されたことによって、気相法 HDPE、気相法 L-LDPE、気相法 PP が 1980 年代から広く行われている。

溶液重合は溶媒によって除熱を行うとともに、塊状重合よりも粘度を下げる事が可能となる。しかし、重合後、溶媒と高分子を分離しなければならない。接着剤のような溶液製品の場合には重合後の溶液のまま使われる。ラジカル重合にも、イオン重合にも使われる操作技術である。

スラリー重合はイオン重合によく使われる。触媒が溶媒中に懸濁し、生成した高分子も懸濁するので、反応液全体がスラリー状になる。溶媒によって除熱が行われ、溶液重合よりさらに粘度を下げられる。

懸濁重合はラジカル重合によく使われ、水が溶媒として使われることが多い。溶媒にモノマーを懸濁し、重合開始剤を懸濁モノマーに溶解させて重合を開始する。懸濁状態で重合が進むので除熱が行いやすい。ポリ塩化ビニルの工業生産によく使われる製法である。

乳化重合もラジカル重合によく使われる。水を溶媒にし、界面活性剤によってモノマーを乳化状態にするので、液滴の大きさは懸濁重合よりも 1 桁以上小さく、除熱がさらに行きやすい。重合開始剤や触媒は、溶媒に溶解し、乳化状のミセルに侵入して重合を開始する。重合後はエマルジョンとなる。合成ゴム、塗料用樹脂（エマルジョン塗料）、接着剤などの生産によく使われる。

これらの重合操作のいずれが優れるかは、高分子ごとに異なるので一律には言えない。たとえば、LDPE は、技術誕生以来、現在までも塊状重合法で行われている。塩化ビニル樹脂は乳化重合から懸濁重合に転換した。HDPE や PP は、溶液重合法、スラリー重合法で始まり、触媒改良とともにモノマーを溶媒とする塊状重合法、さらに気相流動床を使う塊状重合法が使われるようになった。しかし、製品銘柄の都合上、現在でもスラリー重合法なども使われている。SBR は、ラジカル重合では乳化重合法、アニオン重合では溶液重合法というように、重合方法によって重合操作が異なる。それによって、製品性能も異なる。

2) ラジカル重合

ラジカル重合は、1920 年代に開発された酢酸ビニ

ル樹脂、塩化ビニル樹脂などから使われてきた歴史のある製法である。極性モノマーにも、非極性モノマーにも、非常に幅広く適用できる。1930 年代に発見された高圧法によるエチレンの重合（LDPE の生成）もラジカル重合である。LDPE の分子量分布の広さ、大きな枝分かれ構造など、ラジカル重合の特徴をよく表している。表 6.1、6.2 に示すようにラジカル重合による代表的な高分子は、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、AS 樹脂、ABS 樹脂、LDPE、ポリメタクリル酸メチル、クロロプレンゴム、SBR、NBR、フッ素樹脂、アクリル繊維と 1950 年以前にほぼ出そろっている。これらは 1950 年代以後の石油化学の本格的な発展時代を担うものの、本格的な石油化学時代が到来する前に、おもに石炭化学によってつくられたモノマーによって、すでにラジカル重合の基本的な技術の開発は進んでいた。

重合開始剤には、過酸化物、アゾ化合物がよく使われる。熱、光（紫外線、電子線を含む）、酸化、還元（レドックス開始剤）によってラジカルを発生させることができるので、色々な条件下で重合を開始することができる。工場での高分子生産ばかりでなく、歯科材料に使われる感光性高分子のように利用したい場所で重合させるような用途にも使われる。

ラジカル重合の停止反応は、ラジカルの移動（連鎖移動）が再結合で起こるので、従来は制御が困難であった。このため、ラジカル重合によって生成した高分子の分子量分布は幅広くなった。しかし、1990 年代にリビングラジカル重合が開発された。これは、従来の重合開始剤と異なり、安定した共有結合種（ドーマント種）から可逆的にラジカルを発生させることによって、すべての高分子末端を同じような確率で発生させ、しかもラジカル濃度を低く抑えて停止反応を抑制している。2000 年代からリビングラジカル重合の活用が始まったものの、まだ比較的少量の機能性高分子分野に应用が限られ、大型の新規高分子は生まれていない。

3) イオン重合

イオン重合には、図 6.24 に示すように、カチオン重合、アニオン重合、金属酸化物重合、配位アニオン重合がある。イオン重合は、ラジカル重合に比べて分子量分布が狭い。

カチオン重合は高分子の成長末端がカチオンである。カチオン重合の触媒には、フッ化ホウ素、塩化アルミニウムのようなルイス酸、硫酸、リン酸のようなプロトン酸、ルイス酸に共触媒としてハロゲン化アルキルや水などを組み合わせたものがある。カチオン重

合をするモノマーは、一般的には電子供与基を持つ二重結合化合物である。工業的には、イソブチレンの重合が代表例である。

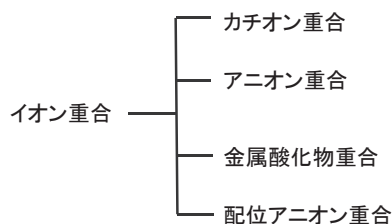


図 6.24 イオン重合の体系

アニオン重合は高分子の成長末端がアニオンである。アニオン重合の触媒には、金属カリウム、ナトリウムのようなアルカリ金属、ブチリチウムのようなアルキル金属、ナトリウムアミドのようなアルカリアミド、グリニャール試薬などがある。アニオン重合するモノマーは、一般的には電子吸引基を持つ二重結合化合物である。スチレン、ブタジエン、アクリロニトリルなどの重合を行うことができる。瞬間接着剤シアノアクリル酸エステルは、強い電子吸引基を持つために空気中の水分によって、アニオン重合が開始されて固化、接着する。この場合、水が塩基として働いて重合を開始させる。

エチレンオキシドなどヘテロ環状化合物の開環重合もイオン重合のひとつである。また、ホルムアルデヒド単独、またはホルムアルデヒドとエチレンオキシドの共重合によるポリアセタールの生成反応もイオン重合である。

イオン重合は、ラジカル重合と違って、高分子成長末端同士が同じ電荷なので反発し合うために、再結合による停止反応は起こらない。また成長末端には対イオンがあるので、連鎖移動による停止反応も起こりにくい。このためリビング重合をさせることが可能である。たとえば、スチレンをイオン重合させ、反応が終了したら、次にイソブレンをポリスチレンの成長末端から重合させてブロック共重合体をつくることが可能である。スチレン系、オレフィン系の熱可塑性エラストマーは、この製法でつくられる。

金属酸化物重合は、エチレンの中圧法重合で使われる。1950年にスタンダード石油（インディアナ）社が、シリカ担持モリブデン酸化物触媒を用いて、穏和な条件でエチレンのオリゴマー化を試みた際に、高分子量のHDPEが生成していることを発見した。同じころにフィリップス化学社もシリカまたはアルミナ担持の酸化クロム触媒を用いてHDPEを得た。この重合法は、それまでの高圧法ラジカル重合によるLDPE

に比べて穏和な条件でポリエチレンを得ることができる。1957年に工業化され、現在でもHDPEの製法として使われている。しかし、金属酸化物重合は、エチレン以外には発展性がなかった。プロピレンに適用すると、10%程度は固形のPPが得られるものの、あとは液状の高分子となって使いものにならない。

4) 配位アニオン重合

配位アニオン重合はイオン重合の一つであるが、石油化学では特に重要なので項を改めて述べる。配位アニオン重合は、高分子の成長末端（アニオン）が触媒に配位し、錯体を形成している。配位アニオン重合は、1953年にチーグラールがトリエチルアルミニウムと四塩化チタンを組み合わせた触媒を使ってエチレンを常温常圧で重合させることに成功したことに始まる。生成した高分子は、金属酸化物触媒によるポリエチレンと同じくHDPEであった。1955年にナッタはトリエチルアルミニウムと三塩化チタンを組み合わせでプロピレンやスチレンなど α -オレフィンから立体規則性高分子を得ることに成功した。チーグラール・ナッタ触媒は表 6.2 に示すように発展性があり、1955年にHDPE、1957年にPP、1960年にcis-1,4-ポリブタジエン（BR）、cis-1,4-ポリイソブレン（IR）、1961年にEPDMが次々に工業化された。

配位アニオン重合は、つくられる製品の量が圧倒的に大きいことばかりでなく、以下に述べるように1960年代以後の技術的な発展という面でも、石油化学技術を代表するものとなっている（図 6.25）。1968年には三井石油化学工業は、アルキルアルミニウムと塩化マグネシウム担持塩化チタン触媒を開発した。この触媒は、第1世代のチーグラール・ナッタ触媒に比べて、活性が100倍以上に達した。このため、チーグラール・ナッタ触媒で必要であった脱灰工程が不要になった。さらに1975年に三井石油化学工業とモンテジソン社は、共同研究によって安息香酸エチルのような電子供与体を触媒に作用させて高立体特異性活性点を選択的につくることに成功した。チーグラール・ナッタ触媒は固体なので、結晶面によって触媒活性が異なる（マルチサイト）。添加物によって触媒活性点を選択的に絞込んだ。これによって、チーグラール・ナッタ触媒でプロピレンを重合させた際に生成する非立体規則性PPを除去する工程が不要になった。高活性・高立体規則性触媒は第2世代のチーグラール・ナッタ触媒と呼ばれる。この第2世代チーグラール・ナッタ触媒によって、HDPEやPPの分子量分布は大幅に狭くなり、品質が著しく向上した（5.6.3（1）参照）。

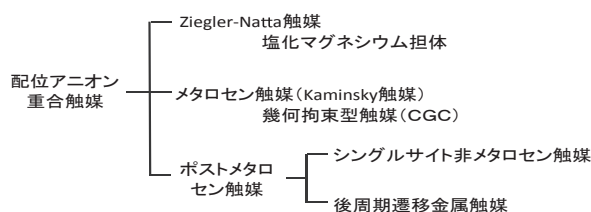


図 6.25 配位アニオン重合触媒の推移

エチレンと α -オレフィンを共重合させて、LDPE に類似した L-LDPE を製造することは、すでに 1960 年にデュポンカナダ社で工業化されていた。しかし既存の LDPE に比べて品質が劣っていた。これに対して、第 2 世代チーグラール・ナッタ触媒による L-LDPE は組成分布が均質で LDPE を超える性能を持った。UCC 社は 1979 年に気相流動床法による L-LDPE の製法を開発した。L-LDPE は 1980 年代には LDPE 市場をかなり奪って急速に成長した。さらに設備建設費、運転費が高圧法の LDPE に比べて安価なことから中東、アジアの新興石油化学工業では、もっぱら L-LDPE 技術が採用されることになった。また、第 2 世代チーグラール・ナッタ触媒によって、モノマー量をさらに高めることができるようになり、LDPE よりさらに密度が低い新しいポリエチレン VLDPE、ULDPE も工業化された。

表 6.3 1960 年代以後に工業化された代表的な合成高分子

高分子名	重合種類	世界最初の工業化
EPDM	連鎖重合	1961年(英国)
ポリイミド	逐次重合	1964年(米国)
PPO	逐次重合	1964年(米国)
アイオノマー樹脂	連鎖重合	1964年(米国)
ポリスルホン	逐次重合	1966年(米国)
メタ系芳香族ポリアミド繊維	逐次重合	1967年(米国)
PBT樹脂	逐次重合	1970年(米国)
パラ系芳香族ポリアミド繊維	逐次重合	1971年(米国)
PES	逐次重合	1972年(英国)
気相法L-LDPE	連鎖重合	1979年(米国)
PEEK	逐次重合	1980年(英国)
ポリエーテルイミド	逐次重合	1981年(米国)
液晶ポリマー	逐次重合	1984年(米国)
メタロセンポリエチレン	連鎖重合	1991年(米国)

1980 年にカミンスキー (Kaminsky) は、トリエチルアルミニウムと水の反応物 (MAO) とメタロセン (ジルコニウム、チタンなどのシクロペンタジエニル錯体) を組み合わせた触媒が、第 2 世代チーグラール・ナッタ触媒より 1 桁以上上回る重合活性を示すことを

発見した。メタロセン触媒 (カミンスキー触媒) である (5.7.4 (3) 参照)。メタロセン触媒は、単一構造の金属錯体であり、単一の活性点 (シングルサイト) を持つ。このため、分子量分布が、第 2 世代チーグラール・ナッタ触媒よりもさらに狭くなった。しかし、第 2 世代チーグラール・ナッタ触媒の改良も進んだことから、メタロセン触媒によるポリエチレンの工業化は 1991 年まで遅れた。メタロセン触媒の長所を生かした用途として、EPR、EPDM などのエラストマー分野がある。

チーグラール・ナッタ触媒によって開かれた有機金属錯体触媒は、メタロセン触媒の登場によって、さらに注目を浴びるようになり、多くの改良、革新が現在も続いている。触媒活性点周辺の構造を制御することによって、立体規則性を向上させることを狙った幾何拘束型触媒がメタロセン触媒の改良として開発され、工業化された。

配位アニオン重合触媒の現状を整理すると、図 6.25 のようになる。今後もさらなる発展が期待される。その芽としてすでにポストメタロセン触媒が発展している。これについては 6.2 で述べる。

(2) 逐次重合

逐次重合には、図 6.22 に示すように、縮合重合、重付加、付加縮合がある。逐次重合の代表的な反応形式は縮合重合 (重縮合) である。縮合重合は、多官能性モノマー同士が、水や塩化水素のような簡単な低分子を脱離して縮合しながら進行する重合である。縮合重合の変形として、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物の反応によるポリウレタンの生成がある。この場合には、簡単な低分子の脱離がなく、ヒドロキシ基とイソシアネート基の反応によって、ウレタン結合が形成されるので、重付加と呼ばれる。一方、フェノール樹脂、ユリア樹脂 (尿素樹脂)、メラミン樹脂が生成する重合は、付加縮合と呼ばれる。フェノールのオルト位、パラ位の活性水素、または尿素やメラミンのアミノ基の活性水素にホルムアルデヒドが付加してメチロール基 ($-\text{CH}_2\text{OH}$) が生成し、次にメチロール基が活性水素と反応して脱水 (縮合) してメチレン基結合 ($-\text{CH}_2-$) を形成することによって重合が進む。あるいはメチロール基同士が脱水 (縮合) してエーテル結合 ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) ができることによって重合が進行する。付加と縮合が繰り返され、反応条件によって 2 次元のプレポリマーが生成し、さらに加熱や pH 変更によって、3 次元架橋した高分子が生成する。

表 6.1 に示すように、付加縮合は、最初の合成高分子であるフェノール樹脂（1909 年工業化）をはじめ、1928 年工業化のユリア樹脂、1935 年工業化のメラミン樹脂と、石油化学時代以前に誕生した最も歴史のある重合法である。フェノール樹脂は、石油化学時代が到来する前、石炭化学時代にプラスチックを最初に身近な材料にした合成高分子と言える。欠点は褐色に変色することである。このため、黒電話や電球ソケットに代表されるように、あらかじめ黒く着色して使われた。ユリア樹脂は、そのような変色がないので、白色その他カラフルな着色をした食器、ボタン、電気部品に大量に使われた。日本では、第 2 次大戦前には、フェノール樹脂がセルロイドと並ぶ代表的なプラスチックであったが、第 2 次大戦後、1950 年代半ばまではユリア樹脂が代表的なプラスチックとなった（5.3.3 (1) 参照）。メラミン樹脂は、透明で熱にも強いので、フェノール樹脂積層板の表面化粧用によく使われた。しかし、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂は、付加縮合による熱硬化性樹脂として成形に時間がかかるために、1950 年代にポリエチレン、ポリスチレンに代表される熱可塑性プラスチックが大量に供給されるようになると、日用品、電気部品などの成形材料用途を失った。しかし、現在でも、合板・積層板用接着剤用途においては重要な地位を保っている。

縮合重合、重付加による高分子は、1939 年に工業化されたナイロン（ポリアミド）が最初である。しかも、ナイロンは、すでに述べたように、高分子概念を実証・確立させた重要な高分子であった。縮合重合・重付加による高分子の工業化は、表 6.1. 6.2 に示すように、石油化学の本格化時代以前に、ナイロンに続いて、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、シリコーン、エポキシ樹脂と続き、石油化学が本格化した 1950 年代以後も、現在では 4 大汎用樹脂（ポリエチレン、PP、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン）に次ぐ大きな生産量になったポリエステル（PET）、1990 年代以後エンジニアリングプラスチックから汎用化したポリカーボネートなどの大型の高分子が誕生した。さらに 1960 年代以後は、図 6.26 に示す高強度、高耐熱性の高分子を求める市場要求に応じて、縮合重合技術によって、PPO、PBT などのエンジニアリングプラスチック、ポリイミド、PES、PEEK、ポリエーテルイミド、液晶ポリマーのようなスーパーエンジニアリングプラスチック、メタ系、パラ系のアラミド繊維などが誕生した。特にスーパーエンジニアリングプラスチックは、高強度、高耐熱性と熱可塑性プラスチック

としての成形加工性の両立を図るように分子設計された高分子である。縮合重合は分子設計を行いやすい長所がある。

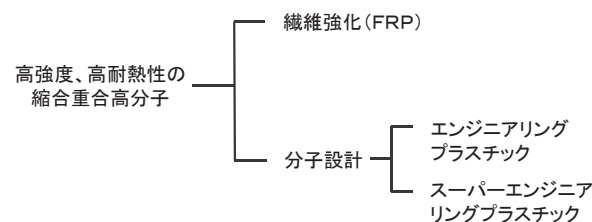


図 6.26 高強度、高耐熱性縮合重合高分子の技術体系

縮合重合の操作は、通常、モノマーや生成する高分子の融点以上に加熱し溶融状態で行う。連鎖重合の操作における塊状重合法に相当する。縮合反応は可逆反応なので、生成した水などの縮合低分子を反応系から直ちに除去することが重要であり、減圧下で重合を進めることも多い。PET は、通常の減圧溶融状態での縮合重合では分子量がなお不足する用途が多い。このため、固相重合によって、さらに分子量を上げている。ポリエステルの場合には、ジエステルモノマーとポリオールによるエステル交換反応によって、縮合重合を行うこともある。この場合には、低分子のモノオールが脱離してくるので除去する。

一方、芳香族ポリアミド繊維は、DMF、N-メチルピロリドンのような極性溶媒を使った低温溶液重合によってつくられる。連鎖重合の操作における溶液重合法に相当する。この場合、生成した高分子を溶解して重合度を如何に上げるかが重要である。重合後、紡糸も可能である。また、溶け合わない 2 つの溶媒を使って、その界面で縮合重合を進める界面重合法も行われている。たとえば、BPA を水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、一方、ホスゲン塩化メチレンに溶解する。塩化メチレンと水は溶けあわないので 2 相になるが、その界面で縮合重合が進み、ポリカーボネートが得られる。

6.2 石油化学技術の新潮流

5.5 で述べたように、石油化学は 1970 年代後半に技術的に成熟化したと言われた。オレフィン製造技術では、水蒸気分解法の優位が確定した。その後の改良方向においては、規模の大型化だけが追求されるようになり、技術的な多様性の探究は大幅に減った。有機工業薬品技術では、石炭化学製品、発酵法化学製品への代替がすべて終了し、生産量を飛躍的に伸ばすような新技術は生まれにくくなった。しかし、1970 年代以

後の有機工業薬品製造技術は、1950年代、1960年代のような華々しさはないものの、着実な進展がみられた。ひとつは、従来あまり用途がなかった炭素数4、5のオレフィンを出発原料とするオレフィン化学技術である。もうひとつは、省エネルギー、低公害型の製造技術である（5.6.3 参照）。また、高分子技術においては、1970年代に第2世代チーグラー・ナッタ触媒、1980年代に大型新製品としてL-LDPE、1990年代にメタロセン触媒が工業化され、また多くのスーパーエンジニアリングプラスチック、高性能繊維、機能性樹脂が開発されるなど、技術革新は続いている。一方で、リビング重合、ブロック重合法開発など、着実な技術改良の積み重ねによってPPが1980年代に大きく成長し、オレフィン需要は、1960年代までのエチレン一極集中からは正され、さらにイソブチレン（MMAやMTBEの原料）、1-ブチレン（L-LDPEの副原料）需要も大きくなるなど、オレフィン全般の利用が進み、石油化学工業は第3章で述べたように厚みのある総合的な産業になった。

その一方で、1970年代の2度にわたる石油危機によって、石油資源の枯渇可能性に備えた技術開発の必要性が叫ばれるようになった。石炭は資源量が大きいものの扱いにくいので、次に資源量が大きくて、しかも扱いやすい天然ガスのメタンあるいはその他アルカンから、有機工業薬品を直接につくり出す化学反応が研究された。このような背景の下で、まだ歴史的な評価が確定できないが、1990年代以後、石油化学技術において、多くの技術革新が見られるようになった。その中には、水蒸気分解による石油化学基礎製品の生産、それをパイプ輸送して有機工業薬品や高分子を生産する石油化学コンビナートという、1950年代以後世界の石油化学工業に普及した製品体系、生産形態とは別の石油化学を生み出す可能性を秘めた技術もある。

6.2.1 オレフィンメタセシス反応

オレフィンのメタセシス反応は、1960年代の石油化学のシュトルム・ウント・ドラング時代にトリオレフィンプロセスとして発見、開発されたものの、その意義が分からなかった。その後、反応機構が解明され、まったく知られていなかった形式の二重結合の反応であることが分かった（6.1.2 (1) 参照）。二種類のオレフィン間で結合の組換えが起こる反応である。遷移金属アルキリデン錯体触媒（カルベン錯体）によって起こる。1967年にカルデロン（Calderon）らは WCl_6 と $EtAlCl_2$ からなる触媒を用いることによって、二重結合が開裂して新しい二重結合が生成することを確認した。ここにメタセシス反応が知られるようになった。1971年にはショバン（Chauvin）が反応機構を提唱した。この頃から、タングステンやモリブデンにアルキルアルミニウムなどを組み合わせたチーグラー型触媒を用いて、石油化学技術として利用されるようになった。さらに1990年代にシュロック（Schrock）やグラブス（Grubbs）らによって、極性の高い官能基にも耐える高活性なモリブデン、ルテニウムのアルキリデン錯体触媒がつくられてからは、石油化学だけでなく、幅広い有機合成反応に適用されるようになった。

石油化学技術への適用の成功例としては図6.27に示すように3つある。

(1) プロピレンの合成

エチレンと2-ブチレンのメタセシス反応によるプロピレン生産が1970年に最初に工業化された。しかし、本格的な利用は1980年代半ばであり、1990年代には大規模に行われるようになった。プロピレン需要が高まったために、ナフサの水蒸気分解によるコンビナートで、利用先の少ない2-ブチレンを使ってプロピ

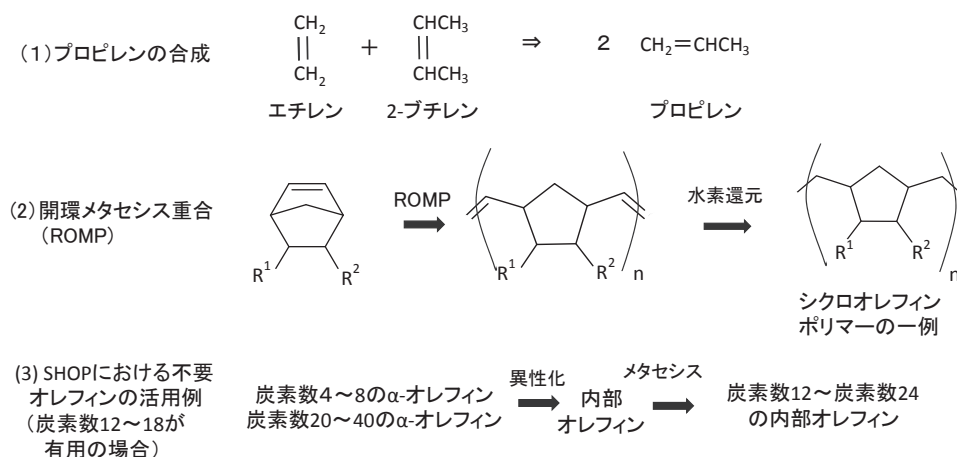


図6.27 石油化学で活用されているメタセシス反応の例

レンをつくろうとする動きが日本でも盛んになった。日本では年産 15 万トンクラスのメタセシス法プロピレンプラントがいくつか建設されている。これは、エチレン生産能力 30 万トンのナフサの水蒸気分解設備から得られるプロピレン量に相当する大きな融通能力である。また、エタンを原料とするためにプロピレンが得られない中東では、エチレンを二量化して n -ブチレンにし、これとエチレンをメタセシス反応させてプロピレンをつくるプラントが建設されている。

(2) メタセシス重合

石油化学への適用のもうひとつの代表例がメタセシス重合である。環状オレフィンをチーグラ型触媒で開環メタセシス重合 (ROMP) させ、得られた高分子を水素添加すると、透明性、耐熱性、寸法安定性に優れた光学材料が得られる。多くの日本の化学会社が、この分野の開拓に活躍している。極性官能基への耐性の強いグラブス触媒を使うと、様々な官能基を導入でき、しかもリビング重合が行えるので、機能性高分子合成への活用が試みられている。

(3) α -オレフィンの効率よい合成

α -オレフィンの効率の良い合成法 (3.4.2 (7) 参照) にも、メタセシス反応が活用された。シェル社の高級オレフィンプロセス (SHOP) である。エチレンのオリゴマー化では、多くの炭素数の α -オレフィンが生成する。界面活性剤、潤滑油などに有用な炭素数の高級アルコールは限られている。これに対して SHOP は、メタセシス反応とコバルト触媒による異性化・ヒドロホルミル化反応を繰り返すことによって、無駄な α -オレフィンをつくらない巧妙な製法である。有用な炭素数の α -オレフィンを分離後、残った炭素数が長短のオレフィンを異性化 (内部オレフィン化) させる。続いて、メタセシス反応を行うことによって、様々なオレフィンの炭素数を足して 2 で割るように再構成させる。これから再び有用な炭素数の内部オレフィンだけを分離する。分離した内部オレフィンに対してコバルト触媒を使ったヒドロホルミル化により末端アルデヒドを生成させる。末端アルデヒドを還元してアルコールにし、これを脱水すれば有用な炭素数の α -オレフィンが得られる。この操作を繰り返すことによって、必要とする炭素数の α -オレフィンだけが生産される。

このほか、酸化脱水素によるトルエンの二量化で生成するスチルベンとエチレンのメタセシスによるスチレン合成など、メタセシス反応はさらに石油化学で応

用されることが期待される。また、メタセシス反応によって、やや複雑な分子構造を持つモノオレフィンやジエンの生産が、ファインケミカル中間体としてすでに工業化されている。

6.2.2 プロピレンを目的とする生産技術

5.7.4 (1) で述べたように、1980 年代にエチレン需要に対して、プロピレン需要が高まった。米国のようにガソリン生産を主目的とする流動床接触分解法 (FCC) の副生物としてプロピレンを得る国でも、またナフサの水蒸気分解によるエチレン生産の副生物としてプロピレンを得る国でも、プロピレン不足が顕在化した。このため 1990 年代には、前節で述べたように、メタセシス反応によるプロピレン生産が大規模に行われるようになった。そのほか、1990 年代には、プロパンの接触脱水素によるプロピレン生産も行われるようになった。この製法は、当初は、副生法に比べて競争力がないと見られていたが、着実に触媒改良、工程改良が進んでいる。

また、FCC に対して、ガソリン収率が減少してもプロピレン収率を高めることを狙った深度接触分解法 (DCC) が中国で開発され、工業化された。この技術は、その後、中国以外でも多くの国で開発され、強化流動床接触分解法と呼ばれている。

中国では 1990 年代以後、海外技術と資本の導入によって石油化学工業が勃興した。しかし、海外への石油依存度が高まることを警戒して、石炭を原料とした化学工業の建設が内モンゴルなど内陸部を中心に図られている。そのひとつとして、石炭原料によるメタノールからプロピレンをつくる MTP 法がある。2010 年に 50 万トンクラスの MTP プラントが技術導入により建設され、PP がつくられた。ただし、これは、あくまでも中国の経済安全保障政策の一環とみるべきであり、いま直ちに競争力があるとは考えられない。もともと MTP 技術は、先進国の石油精製会社やプラントエンジニアリング会社が熱心に開発しており、中国内陸部での工業化は、競争者の少ない特殊な市場での実験と見るべきである。しかし、メタノールは、天然ガス生産国で石炭よりはるかに安価、大規模に生産できるので、そのような安価なメタノールを原料とすることが可能な MTP 技術の開発自体は、次に述べる C1 化学の一環として興味深い。

6.2.3 C1 化学

合成ガスは、第 2 次大戦前は、もっぱら石炭からつくられていた。第 2 次大戦後は、石油、天然ガスから

つくられるようになった。とくに石油と異なって消費地から遠い地域に産出する天然ガスは輸送が困難なため開発できないものが多い。そのような場合に、産地で合成ガスをつくり、大規模にメタノールやアンモニアを生産する動きが高まってきた。

こうして生産された安価なメタノールの利用先のひとつとして、1970年に工業化されたメタノールのカルボニル化による酢酸の製法については6.1.2 (5) 1)ですでに紹介した。この技術の大成功と1970年代に起こった石油危機によって、C1化学の研究開発が1970～80年代に盛んに行われた。しかし、その成果は現在のところ、C1化学の難しさを実感させることに終わっている。

一方、1970年代に宇部興産が開発した一酸化炭素、メタノール、酸素の酸化的カルボニル化によるシュウ酸ジメチルの合成 (3.4.1 (3)) は、一酸化炭素のカップリングによるC2化合物の合成法として注目される。シュウ酸ジメチルを水素還元すれば、EGとメタノールが得られる。1978年に工業化されたが、近年、中国でこの製法によるEGプラントが多数建設されている。ただし、中国の場合には、石炭からの一酸化炭素の利用である。また、宇部興産は、同じプロセスでジメチルカーボネート (炭酸ジメチル) も合成している。ジメチルカーボネートは、リチウムイオン2次電池の電解液として、またホスゲン代替品 (ノンホスゲン法ポリカーボネートの出発原料) として重要になっている。

6.2.4 パラフィン化学

メタン以外のエタン、プロパン、ブタンなどのパラフィン (アルカン) は、元来反応性が著しく低いために、水蒸気分解などによってオレフィンに変換されてから使われてきた。しかし、パラフィンはオレフィンに比べて安価なので、これを原料として、直接に有機工業薬品をつくる製法開発が行われてきた。

その最初の成功例が、1952年にセラニーズ社が開発したプロパン、ブタン、ペンタンの液相酸化法による酢酸合成であった。酢酸コバルト、酢酸クロム触媒などを酢酸溶媒に溶解し、原料ガスと空気を吹き込んで酢酸を製造した。酢酸のほか、アセトアルデヒド、アセトン、MEK、酢酸エチル、ギ酸、プロピオン酸などが副生する。パラフィン化学はオレフィン化学に比べて反応条件が苛酷になることが多いので、副品が多い。

1962年にはディステイラーズ社が軽質ナフサを原料にナフテン酸マンガン触媒による酢酸合成法を工業

化した。しかし、これらの酢酸合成法は、1960年代にはエチレンからのアセトアルデヒドの酸化法と競合し、さらに1970年代以後はメタノールのカルボニル化法に圧倒された。

次の成功例が、n-ブタンの酸化による無水マレイン酸の生産であった。無水マレイン酸は、不飽和ポリエステル原料のほか、フマル酸、リンゴ酸の合成に使われる中規模の有機工業薬品である。石炭化学時代から少量生産され、もっぱら五酸化バナジウムを触媒にベンゼンの空気酸化によってつくられた。この反応は、ナフタレンを原料とした無水フタル酸の製法 (4.6.2 参照) と似ており、無水フタル酸の副生物としても無水マレイン酸は得られた。ベンゼンの酸化法は、ベンゼンの炭素2つを二酸化炭素にする無駄の多い製法であった。このため、1962年にn-ブチレンを原料とする製法が開発された。触媒は、五酸化バナジウム-リン酸である。しかし、1974年にモンサント社がn-ブタンを原料とした無水マレイン酸の製法を開発すると、ベンゼン法、n-ブチレン法とも、短期間にブタン法に転換した。この触媒も五酸化バナジウム-リン酸である。

パラフィン化学の3番目の成功例は、イソブタンの酸素酸化によるt-ブチルパーオキシドとt-ブチルアルコールの併産法であった。t-ブチルパーオキシドは、プロピレンの酸化に使われ、プロピレンオキシドとt-ブチルアルコールが生成する。t-ブチルアルコールは1980～90年代には需要が大きかった。MTBEがガソリン添加物に使われたからであった。しかしガソリンへのMTBE添加が禁止された2000年代前半以後はt-ブチルアルコールの需要が急減したので、この技術の利用先はなくなった。

以上のように、パラフィン化学は、炭素数4以上のパラフィンに成功例が限定されてきた。ところが、2000年代になって、炭素数2、3のパラフィンでも次々に有望な技術が開発されている。その先駆者が、旭化成によるプロパンのアンモ酸化法によるアクリロニトリルの直接合成である。2007年に韓国の旭化成子会社で工業生産が開始され、続いてタイで工業化された。さらにサウジアラビアでの計画が進められている。触媒は、モリブデン、バナジウム、ニオブその他の複合酸化物である。プロパンのアンモ酸化に続いて、プロパンの直接酸化によるアクリル酸、エタンの直接酸化による酢酸の製法開発も急速に進んでいる。さらにエタンと塩素、酸素から直接に塩化ビニルをつくるオキシ塩素化法も開発が進んでいる。2000年代には工業化が期待されたが、まだ実現していない。塩

素化炭化水素の大量の副生がネックである。

BP 社/UCC 社のサイクラ (Cyclar) 法として開発されたプロパン/ブタンの環化脱水素反応による芳香族炭化水素の生産技術は、1999 年にサウジアラビアでベンゼン 35 万トン、パラキシレン 30 万トンの規模で工業化された。炭素数が 6 より小さなパラフィンから芳香族炭化水素が生産されるようになった。

このようにパラフィン化学は、液相酸化法による酢酸合成以来、約 50 年が経過してようやくオレフィン化学の牙城の一部に迫るようになってきた。

6.2.5 ポストメタロセン触媒

マルチサイトのチーグラ-ナッタ触媒に対して、シングルサイトのメタロセン触媒が 1990 年代に工業化されたことから、1990 年代には配位アニオン重合に対する関心が再び高まった。その成果として、1990 年代後半に、ポストメタロセン触媒として、様々なシングルサイト非メタロセン触媒と後周期遷移金属触媒が続々と開発された (図 6.25)。前者は、メタロセン触媒に使われる配位子であるシクロペンタジエニル以外の配位子を使う触媒である。後者は、メタロセン触媒がジルコニウム、チタンなど前周期遷移金属を使うのに対して、鉄、ニッケル、パラジウムなどの後周期遷移金属を使う。

ポストメタロセン触媒は、チーグラ-ナッタ触媒、メタロセン触媒よりも、さらに高活性なものが多数開発されている。特に期待される特徴は、水や極性モノマーによって触媒が破壊されにくい点である。従来、イオン重合は、ラジカル重合に比べて、対応できるモノマーが限られ、また重合条件も限られていた。オレフィンと極性モノマーの共重合によって、安価な新たな大型高分子が生まれることが期待される。

6.3 石油化学技術の歴史とエポックメイキングな技術

石油化学については、石油化学誕生以前からの有機工業薬品、高分子工業と密接に関係してきたので、純粹に天然ガス・石油を原料とした石油化学技術をとらえることは、なかなか困難である。しかし、石油化学技術の系統化を 6.5 で考えるために、ここではあえて天然ガス・石油を原料とする石油化学技術の歴史を中心に振り返るとともに、石油化学にとって画期的な意義を持った技術を選定してみる。

6.3.1 石油化学技術の歴史

石油化学技術の歴史を考えるにあたって、石油化

学基礎製品、有機工業薬品、高分子の 3 つに分けて考えてみる。

(1) 石油化学基礎製品技術

石油化学基礎製品技術は、米国で 1920 年代初頭にエタンの水蒸気分解技術によるエチレンの生産から始まった。エタンは天然ガスから分離した。この分離技術は、産業ガス工業で 1900 年代に培われた低温蒸留技術の応用であった。炭化水素の熱分解技術は、石油精製工業で 1910 年代に培われた重質油熱分解技術が基盤になった。ただし、水蒸気分解技術は、重質油の熱分解技術と異なって水蒸気添加によって炭化水素の分圧を下げるという技術革新によって石油精製技術の域を脱し、石油化学技術となった。水蒸気分解技術は、1930 年代にプロパン、1940 年代にナフサの利用に拡大された。拡大にこれだけの時間がかかったのは、原料炭化水素の炭素数増加とともに、分解によって生産される石油化学基礎製品の種類が急速に増え、その分離精製技術の開発が必要であったためである。6.1.1 (8) で述べたように石油化学基礎製品では、生成技術だけでなく分離精製技術も重要である。水蒸気分解技術は、1920 年代から現在までエチレンの最も中心的な製造技術となっている。炭化水素の接触分解によるエチレン製造技術は、長年にわたって研究されてきたが、いまだに工業化できていない。

ナフサの水蒸気分解技術の開発は、エチレンだけでなく、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、ベンゼン、パラキシレンの石油化学技術による主要な供給源となった。それとともに、5.3.2 (2) で述べたように石油化学基礎製品の生産が、米国だけでなく世界に広がる基盤技術となった点でも重要である。1950 年代に欧州、日本、1970 年代以後はアジア各国、中南米各国、2000 年代には中国にナフサの水蒸気分解技術は広まった。これに対して、エタンの水蒸気分解技術は 1980 年代に中東に広まった程度である。

重質油の熱分解や接触分解は、ガソリンの生産を主目的とするので石油精製技術である。分解反応に伴って、プロピレン、ブチレンを含む大量の炭化水素廃ガスが発生する。米国では、1920 年代から現在までプロピレン、ブチレンの主要な供給源になっているが、これは石油精製技術に属すると考えるべきであろう。

プロピレンは、長らくエチレンに比べて需要が小さかったので、エチレンの生産を主目的とするナフサの水蒸気分解と米国を中心にガソリン生産を主目的とする重質油の接触分解の廃ガスが供給源となってきた。言わば副生物の蒸留分離で賄われてきた。しかし、

1990年代からプロピレンの供給不足が起こるようになり、プロパン脱水素、メタセシス反応（エチレンとn-ブチレン）技術が工業化されるようになった。これは、プロピレンのみの生産を主目的とする技術である。

ブタジエンの主流の供給技術は、ナフサの水蒸気分解のC4留分からの溶剤抽出、抽出蒸留である。この技術は、1940年代に開発されたが、1950年代、1960年代に続々と改良技術が生まれ、現在に至っている。米国では1930年代から、重質油の接触分解廃ガスからのブチレンを原料に脱水素によってブタジエンも生産されてきた。これも石油化学技術と言える

一方、ナフサの接触改質は、オクタン価の高いガソリンの生産を主目的とする石油精製技術である。接触改質技術は1950年代に米国で広く普及し、その後、欧州、日本でも行われた。改質油から芳香族炭化水素を抽出する技術は、1950年代に開発された石油化学技術である。芳香族炭化水素の工業生産は、19世紀半ばにコールタールの蒸留技術によって工業化された。約100年後の1950年代、1960年代に、2つの石油化学技術によって芳香族炭化水素の供給の主力の座を石油化学に明け渡した。それは、ナフサ水蒸気分解による分解ガソリンの蒸留技術と改質油からの抽出技術である。さらに、芳香族炭化水素の個別の製品を生成する石油化学技術としては、1950年代にトルエンの脱アルキル（ベンゼン）、1960年代にトルエンの不均化（ベンゼンとキシレン）、メタキシレンの異性化（キシレン）の技術がある。また、個別の芳香族炭化水素製品を分離する石油化学技術としては、抽出蒸留、共沸蒸留などを含めた様々な蒸留技術のほか、パラキシレンの結晶化分離法（1940年代）、パラキシレンの固体吸着分離法（1970年代）、メタキシレンの錯体形成分離法（1960年代）などがある。

合成ガス生産技術は、もともと1910年代にコークスの合成ガス反応として生まれた。アンモニア合成のため、水素を得ることが主目的だったので、さらに水性ガス反応を行った。水性ガス反応は、一酸化炭素と水蒸気を反応させて、水素と二酸化炭素にする反応であった。1920年代にはメタノールの生産、1930年代にはFT法人造石油の生産を目的に合成ガスは大量につくられた。天然ガス、プロパン・ブタン、ナフサ、原油など炭化水素を原料とする石油化学技術としての合成ガスの生産は1950年代に本格化した。

このように石油・天然ガスを原料とする石油化学基礎製品技術は、図6.28に示すようにエチレンが1920年代、ブタジエンが1940年代、プロピレンが1950年

代、芳香族炭化水素と合成ガスが1950年代本格的に工業化されている。

(2) 有機工業薬品技術

図6.29に示すように、有機工業薬品は主要なものだけでも数が多く、しかも石油化学誕生以前から工業生産されていた製品も多いので、狭義の石油化学技術全体の流れを見極めることはむずかしい。このため、6.1.2 有機工業薬品の技術体系で使った技術体系によって、大くりに有機工業薬品技術の歴史を見ることにする。

オレフィンの二重結合への付加技術は、硫酸法によって1920年代にIPA、1930年代にブタノール、エタノールの生産で始まった。同じく1920年代にクロロヒドリン法でエチレンオキシド、EG、プロピレンオキシドの生産が始まった。また、いったん廃れるが1920年代に塩素付加によるEDCの生産も行われた。これらの技術は、すべて反応性の高い薬品を利用した量論反応であった。1930年代には触媒を使った付加反応が続き生まれた。エチレンへの酸素のエポキシ付加によるエチレンオキシド、ベンゼンの付加によるエチルベンゼンやクメン、オレフィンの付加によるポリマーガソリン、イソブタンの付加によるアルキレートガソリン、オキシ反応によるブチルアルデヒドなどである。1940年代から1950年代にはオレフィンの二重結合への直接水和反応によるアルコール、アルコールの直接付加反応によるエーテルが生産された。

プロピレンの二重結合へのエポキシ付加技術の開発は大幅に遅れ、1960年代に過酸化物を扱うハルコン法が開発された。この反応は量論反応なので、プロピレンオキシドと副生物（スチレン、t-ブチルアルコールなど）の併産法となり、不便が多かった。1990年代に水を副生物とする過酸化水素法が開発されて、この欠点は改善された。しかし、酸素による直接付加反応は、いまだに工業化されていない。

オレフィンの二重結合以外への反応技術の開発は、二重結合付加技術よりもだいぶ遅れた。いずれも触媒反応である。1940年代にプロピレンから塩化アリル、1950年代にヘキスト・ワッカー法（エチレンからアセトアルデヒド）、1960年代にエチレンのアセトキシ化による酢酸ビニル、プロピレンのアンモ酸化によるアクリロニトリル、ブチレンの酸化による無水マレイン酸、1970年代にプロピレンの直接酸化によるアクロレイン、アクリル酸、1980年代にイソブチレンの酸化によるMMAなどが続いている。

	1900年以前	1900年代	1910年代	1920年代	1930年代	1940年代	1950年代	1960年代	1970年代	1980年代	1990年代以後
エチルベンゼン					塩化アルミニウム触媒法 アルミナクロミア触媒EB 脱水素法 ED触媒塩素化、脱塩化 水素法 アセトフェニン法		リン酸触媒法 酸化鉄触媒水素気希釈EB 脱水素法	BF3-HF触媒法	ZSM-5触媒法		
スチレン											
メタノール											
エタノール											
IPA											
ブタノール											
高級アルコール											
EO											
EG											
PO											
グリセリン											
アセトン											
アクリロニトリル											
アクリル酸											
MMA											
アセトアルデヒド											
酢酸											
酢酸ビニル											
塩化ビニル											
フェノール											
アジピン酸											
カプロラクタム											
テレフタル酸											
無水フタル酸											
無水マレイン酸											

図 6.29 主要な有機工業薬品技術の歴史

塩化ビニルは、エチレンへの塩素の付加反応による EDC 生成、続いてアルカリによる脱塩化水素の製法によって 1920 年代に生産が始まった。しかし、この製法は、塩化水素の浪費なので、アセチレン法に取って替わられた。1950 年代に安価なエチレン供給と EDC の熱分解技術による塩化水素の回収で EDC 法が復活した。しかし、回収した塩化水素の利用先がある場合に限られた。利用先としてアセチレンへの塩化水素の付加を行う場合が、エチレン・アセチレン併用法であった。このために、ナフサの火炎分解や原油の高温水蒸気分解による石油化学基礎製品生産技術（アセチレン、エチレンの併産技術）まで開発された。1970 年代にエチレンのオキシ塩素化法が開発されて、塩化ビニルの生産技術は、EDC 法、オキシ塩素化法の併用法に収束した。

芳香族有機工業薬品の生産技術は、コールタール化学としての長い歴史を持つ製品もあるが、狭義の石油化学技術としては、ほとんどが 1950 年代から 1960 年代に開発されており、オレフィンに比べて遅れた。フェノールは 1950 年代にクメン法が開発されて石炭化学技術に取って代わった。アジピン酸、カプロラクタムも 1950 年代にシクロヘキサン法が開発され、石炭化学時代からのフェノール法に代わった。オルトキシレンの接触酸化法による無水フタル酸の製造技術は 1960 年代末に開発され、コールタールからのナフタレンの接触酸化法に代わった。ポリエステルの原料となるテレフタル酸は、石油化学が欧州、日本にも拡大した 1950 年代に需要が生まれた有機工業薬品なので、石炭化学時代と石油化学時代の境に生まれた有機工業薬品である。このため、石炭化学技術（第 1 ヘンケル法、第 2 ヘンケル法）と石油化学技術（パラキシレンの空気酸化・硝酸酸化法、DMT 法、アモコ法）の両方が 1950 年代に続々と開発され、競合した。

合成ガスを使う有機工業薬品の生産技術は、1970 年代に開発されたメタノールのカルボニル化による酢酸だけが、狭義の石油化学技術と言ってよい。メタノール、ホルムアルデヒドなどの生産技術の基本は、石炭化学時代以来のものである。

このように狭義の石油化学による有機工業薬品技術は、オレフィン二重結合への付加技術が 1920 年代から量論反応で始まり、1930 年代から触媒反応に多くが切り替えられていった。オレフィン二重結合以外への反応技術は、1950 年代から始まり、現在までオレフィン化学の領域を拡大している。芳香族有機工業薬品の生産技術は、コールタール化学の基盤の上に 1950 年代に石油化学技術が開花した。しかし、カプ

ロラクタム、アジピン酸のように主要な工程は石炭化学の中で確立していた製品が多い。

(3) 高分子技術

高分子技術の歴史については、すでに 6.1.3 の中でかなり述べた。高分子技術の歴史を図 6.30 に示す。1920 年代に生まれた石油化学は、1940 年代に米国でブタジエンから合成ゴム SBR を国策で大規模に生産したことから高分子技術と初めて結びつき、1950 年代から大発展するきっかけとなった。ところが意外なことに、図 6.30 に示すように、逐次重合の基本的な技術は、石炭化学の中で 1940 年代以前につくられていた。ただし、逐次重合の技術は、1960 年代以後の石油化学の中でも、最近の機能性高分子に至るまで、多くの新しい高分子を生み出している。

連鎖重合の中で多くの重要な高分子（塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、クロロプレンゴム、SBR、NBR、ABS 樹脂、アクリル繊維、LDPE など）を生み出したラジカル重合も、石炭化学（アセチレン化学、コールタール化学）と発酵化学（エタノール）のなかで主要なモノマーがつくられ、工業化された。石油化学とは関係なしに基本技術がつくられていたことになる。イオン重合は、1940 年代に石油化学原料を主体としてブチルゴム、BR などがつくられていた。

このように石油化学とは別の化学技術体系の中でモノマーがつくられ、多くの重合技術が開発されたのに対して、配位アニオン重合だけは石油化学の中で 1950 年代に生まれた。しかも、その後の石油化学の大発展に配位アニオン重合は大きく貢献した。ただし、その技術内容は、すでに 6.1.3 (1) 4) で述べたので、ここでは省略する。

(4) 石油化学技術の本質

以上のように石油化学技術の歴史を眺めると、その誕生から現在に至るまで、石油化学技術の中核を成してきたのは、石油化学基礎製品ではオレフィン製造技術、有機工業薬品ではオレフィン化学、高分子ではオレフィン重合技術であると考えられることができる。

石油化学基礎製品技術（図 6.2）では、合成ガス製造技術と芳香族炭化水素製造技術がオレフィン製造技術を補完している。合成ガス製造技術は石炭化学の中で基本的には完成し、また芳香族炭化水素製造技術は石油精製技術の中で発展した。それが石油化学技術に流れ込んできた。

有機工業薬品製造技術（図 6.16）では、芳香族炭化

技術	1900年以前	1900年代	1910年代	1920年代	1930年代	1940年代	1950年代	1960年代	1970年代	1980年代	1990年代以後
天然高分子の利用	セルロイド 硝化綿法レーヨン			ニトロセルローズ ラッカー							
		ビスコース法レーヨン (ビスコース)セロファン		アセテート繊維、塗料			(アセテート)写真 フィルム	(アセテート)タバコ フィルター			(アセテート)液晶 用偏光フィルム
合成高分子 (付加縮合) (縮合重合・ 熱硬化性)				フェノール樹脂	メラミン樹脂						
						不飽和ポリエステル ポリウレタン エポキシ樹脂 シリコン		ポリイミド			
			ナイロン				ポリエステルPET PETフィルム ポリカーボネート	ポリウレタン系熱 可塑性ゴム ポリスルホン メタ系芳香族アラミ ド	PBT PES ポリ系芳香族アラ ミド	PEEK ポリエーテルイミド 液晶ポリマー	
(酸化重合)	乾性油塗料			アルキド樹脂				PPO			
(ラジカル重合)		酢酸ビニル樹脂 塩化ビニル樹脂	ポリスチレン PMMA LDPE			ビニロン AS樹脂 ABS樹脂 フッ素樹脂	アクリル				
			クロロプレンゴム SBR NBR								
	(イオン重合)			ブチルゴム			低圧法HDPE 中圧法HDPE ポリアセタール ポリプロピレン	スチレン系熱可塑 性ゴム	L-LDPE	メタロセンPE (ポストメタロセンPE)	
(メタセシス重合)								EPDMゴム ポリイソプレンゴム cis-1,4-ブタジエンゴム			COP

図 6.30 主要な高分子技術の歴史

水素化学、シクロパラフィン化学、C1 化学、その他有機合成化学がオレフィン化学を補完している。芳香族炭化水素化学、C1 化学、その他有機合成化学は、石炭化学、発酵化学の中で発展したものが石油化学に流れ込んだ。シクロパラフィン化学は、石油化学時代になって起こったが、シクロヘキサン以外にはほとんど発展していない。

高分子製造技術（図 6.22、図 6.24）では、連鎖重合、中でもイオン重合、さらにその中でも配位アニオン重合が中軸となってきた。オレフィンの重合技術は、1930 年代 LDPE のラジカル重合、1940 年代ポリブタジエン、ブチルゴムのカチオン重合、アニオン重合、1950 年代 HDPE の金属酸化物重合の後、1950 年代からは配位アニオン重合が技術進歩の主流となって現在に至っている。逐次重合とラジカル重合技術は、石油化学以前に基本が完成した技術として、石油化学技術に流れ込み、石油化学の高分子製造技術を補完してきた。ただし、1980 年代以後、石油化学技術が機能化学を目指す中で、逐次重合技術の重要性が復活した。

6.3.2 エポックメイキングな石油化学技術

100 年を迎えようとしている石油化学の歴史の中で、石油化学を大きく発展させたエポックメイキングな技術を表 6.4 にまとめた。

表 6.4 石油化学の歴史上、エポックメイキングな技術

年代	技術
1920	エタンの水蒸気分解
1930	銀触媒によるエチレンオキサイド
1940	ナフサの水蒸気分解と製品分離法
1950	ヘキスト・ワッカー法アセトアルデヒド
1950	アンモ酸化法アクリロニトリル
1950	チーグラール・ナッタ触媒
1960	ゼオライト ZSM-5 の活用 (エチルベンゼン、パラキシレンなど)
1960	オキシ塩素化法二塩化エチレン
1980	メタセシス反応

石油化学は 1920 年に重質油の熱分解廃ガスから硫酸法によってイソプロピルアルコールを生産したことに始まることは良く知られている。しかし、重質油の熱分解は、ガソリン生産を目的とした石油精製技術であり、硫酸法はプロピレンと硫酸の量論反応なので、19 世紀から積み上げられてきた有機合成技術の一環に過ぎず、エポックメイキングな石油化学技術とは言えない。一方、同じ 1920 年に米国で天然ガスから分離したエタンの水蒸気分解が工業化されたこと

はあまり知られていない。しかし、その後の石油化学工業において果たした役割、化学原料としてのエチレンを生産目的とした技術であること、水蒸気添加による分圧低下という、他の石油化学製品の生産にも活用された汎用性のある技術という点から、エタンの水蒸気分解は石油化学の最初のエポックメイキングな技術であった。一方、1940 年代に米国で開発されたナフサの水蒸気分解と製品分離法は、1950 年代に欧州、日本に石油化学が起る基盤となった技術として重要である。

銀触媒によるエチレンオキシドの生産技術は、1930 年代初頭にフランスで発明され、1930 年代後半に米国で工業化された。石油化学の歴史の中で最初に工業化された担持固体触媒を使った技術である。しかもエチレンに酸素、空気を混合し、エチレンオキシドを直接に合成するという爆発危険性の大きな反応の工業化に、石油化学の歴史の早期に成功した点も高く評価される。

1950 年代のヘキスト・ワッカー法アセトアルデヒド、アンモ酸化法アクリロニトリル、1960 年代のオキシ塩素化法 EDC の生産技術は、オレフィン化学の領域を大きく広げた。石油化学が石炭化学を完全に凌駕する基盤となった技術として画期的であった。1980 年代のメタセシス反応も、前述の 3 つのオレフィン化学よりも、一周遅れで開発された技術であるが、オレフィン化学の領域を拡大した。

1950 年代のチーグラール・ナッタ触媒は、石油化学の時代になって開発され、現在もなお進歩を続けている配位アニオン重合技術の出発点となった技術である。それとともに生産量の上で石油化学の中心となっている製品群（ポリエチレン、PP、各種合成ゴム）を生み出した技術として画期的である。

最後に 1960 年代のゼオライト ZSM-5 の活用技術は、立体構造が制御された空孔を利用した固体触媒技術、吸着分離技術である。石油化学のさまざまな分野において幅広く活用され、さらに ZSM-5 以外の立体構造制御された空孔活用の出発点にもなった。

6.4 日本の石油化学技術

世界の石油化学技術の歴史を踏まえて、日本の石油化学技術について述べる。現在では、日本の石油化学会社は、炭素数 4 のオレフィン活用技術の開発、ポストメタロセン触媒の開発、パラフィン化学の開発など、世界の最先端に立って石油化学技術を開発している。それとともに、機能化学の開拓によって従来の石

油化学の概念を大きく変えようとしている。

6.4.1 日本の石油化学技術の歴史

日本は、石油化学が生まれる前に石炭化学などによる量産型化学工業が発展した歴史を持っていた。それらの化学工業は、第2次世界大戦によって壊滅的な打撃を受けたが、技術が失われたわけではなかった。その技術蓄積の上に、1950年代に石油化学技術が欧米から流れ込んだので、石油化学技術をすぐに吸収し、石油化学のシュトルム・ウント・ドラングの時代の一員として活動する経験を日本は持つことができた。これが、1980年代以後、日本の化学会社が機能化学の開拓者となる基盤となり、また石油化学技術の新潮流を生む一員となる基盤となった。

(1) 1950年代 国産技術で始まった日本の石油化学

日本の石油化学は、5.3.3 (2) で述べたように1952年に日本瓦斯化学工業が新潟の天然ガスを原料として合成ガス、メタノールを生産したことに始まった。メタノールは、日本でも20世紀のはじめから木材乾留工業によって生産され、1930年代には石炭を原料とした合成ガスから生産されていた。したがって合成ガスからメタノールを生産する技術は第2次大戦前から日本にはあった。天然ガスから合成ガスを生産する技術は日本瓦斯化学工業と日本揮発油の共同研究によって開発された(表6.5)。第2次大戦後1950年代前半までは、大戦前、大戦中の技術蓄積を生かしてアセチレン化学製品、コールタール化学製品の生産を自社開発技術によって始める例が表6.5に示すように多数見られ、日本瓦斯化学工業の自社開発技術も、その一例であった。

表6.5 第2次大戦後、1950年代前半までの有機工業薬品、高分子の自社開発技術

年月	会社	製品
1946	東芝湘南、横浜ゴム	アセチレン法塩化ビニル樹脂生産開始
1947	日本合成化学	アセチレン法酢酸ビニル生産再開(1936年生産開始)
1948～51	鉄興社、電気化学工業その他	アセチレン法塩化ビニル樹脂生産開始
1950	倉敷レイヨン	ポバール、ビニロン生産開始
1951	東洋レーヨン	ナイロン5トン/日工場完成
1951	東亜合成化学	カプロラクタム合成技術完成
1952	日本触媒化学	ベンゼン気相酸化法無水マレイン酸設備完成
1952	日本瓦斯化学・日本揮発油	天然ガスの水蒸気改質技術完成
1953	日本触媒化学	アントラセン気相酸化によるアントラキノン生産開始
1953	呉羽化学工業	塩化ビニリデン樹脂生産開始

出典：参考文献5)、各社HPから作成

もちろん、このような自社技術開発がすべて成功したわけではない。1951年6月1日に通産省化学局有機課が発表した「石油系合成化学工業について」では、上記の日本瓦斯化学工業の研究のほかに、ガス電弧分

解工業所で行われていた天然ガスの電弧(アーク)分解によるアセチレンガス・水素の製造試験にも注目している。この成功を待ってアセチレン法塩化ビニルや酢酸ビニルの工業化が計画されていることを述べている。しかし、アーク法の国産技術開発は結局実らなかった。

石油精油所がある程度整備された後、5.3.3 (3) で述べたように1957年に石油廃ガス中のプロピレンから日本石油化学がイソプロピルアルコール、アセトンを、同じく石油廃ガス中のn-ブチレンから丸善石油がsec-ブチルアルコール、MEKを生産した。これが、一般には日本の石油化学の始まりとされている。このうち、日本石油化学は技術導入であったが、丸善石油は自社開発技術であった。日本の石油化学は技術導入ばかりで始まったわけではなく、むしろ自社開発技術で盛んに行われたことを忘れてはならない。

(2) 1960年代 石油化学の技術導入ラッシュと国産技術

一方、1950年代には、欧米での石油化学大発展に関する情報が、石油化学技術分野ばかりでなく、戦前の化学工業ではなじみの薄かった石油化学関連技術(第2章で述べた化学工学、計装制御、機器分析、プラスチック成形)分野も含めて、奔流となって日本に流れ込んだ。日本の化学産業関係者は、第2次世界大戦期の情報空白期間に欧米との大きな技術格差が生じていたことに衝撃を感じた。それとともに、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリエチレンなどの高分子の輸入も増加し始めた。外貨事情が苦しかった当時としては、大きな問題であった。このため日本に足りない石油化学技術やその関連技術を至急導入して、日本でもナフサの水蒸気分解を起点とする石油化学工業を起すことを官民挙げて図ることになった。表6.6に示すように、1950年代後半、日本で最初に始まった石油化学製品は圧倒的に技術導入によった。その後、1960年代にも欧米から多くの技術導入によって日本の石油化学工業がつくられたことから、日本の石油化学技術は技術導入ばかりという評価が日本社会に定着した。PPを開発したイタリアのモンテカッチーニ社には、多数の日本の化学会社が技術導入を希望して訪れたので、「モンテ詣り」と揶揄された。

しかし、第5章で述べたように、米国で生まれた石油化学技術は、1950年代に欧州に移転されると、すぐに欧州の化学技術と融合した。欧州でも多くの重要な石油化学技術が生まれ、逆に欧州から多くの技術が米国に技術輸出されるようになった。第2次大戦前と

表 6.6 日本で最初期の石油化学製品と技術

分類	製品	生産会社	生産開始	技術導入先
石油化学 基礎製品	芳香族炭化水素	三菱石油	1957	UOP
	エチレン	三井石油化学	1958	S&W
	ブタジエン	日本石油化学	1959	ERE(エッソ)
有機工業 薬品	イソプロピルアルコール	日本石油化学	1957	S&W
	メチルエチルケトン	丸善石油	1957	自社
	キュメン法フェノール	三井石油化学	1958	S&W
	エチレンオキシド	三井石油化学	1958	ハルコン
	スチレン	三菱油化	1959	BPM(シェル)
	オキシ法アルコール	三菱化成工業	1960	自社
高分子	ポリスチレン	旭ダウ モンサント化成	1957	ダウ・ケミカル モンサント
	高压法ポリエチレン	住友化学工業	1958	ICI
	低压法ポリエチレン	三井石油化学	1958	チーグラ
	中圧法ポリエチレン	日本ポリオレフィン	1959	フィリップス
	NBR	日本ゼオン	1959	ゲッドリッチ
	SBR	日本合成ゴム	1960	ゲッドイヤー

出典：参考文献5)

異なっており、1950年代以後、石油化学技術は国際的に流通するようになった。したがって、1950年代後半から1960年代前半の日本における技術導入ラッシュは、石油化学技術の国際的な流通の活発化の中で起こったことであり、いたずらに卑下する必要はない。自社開発による時間、費用、様々なリスクと技術導入との比較衡量から技術導入を選択したとみるべきである。その象徴的な例が東洋レーヨン（現在の東レ）によるナイロンの技術導入であった。東レは戦前からナイロンの研究を開始しており、表 6.5 に示すように自社開発技術によって1951年に生産を開始した。それ以前から、試作品段階で釣糸、漁網などで市場開発の成果を挙げ、戦後直後の東レの業績を支えていた。それでも大きな金額を投入して技術導入に踏み切った。それは、重合・紡糸などナイロン製造技術だけでなく、編織、染色など衣料用途の市場開発技術によって早期に市場を確保したいためであり、またデュポン社との特許紛争を避けることも一因であった。

ただし、石油化学技術には、それまでの日本にまったく基盤のなかった分野が存在した。それは、石油精製技術から生まれた水蒸気分解技術であった。これは、欧州でも同様であり、日本だけが技術導入に広く依存していたわけではない。ただし、この分野でさえ、欧州で原油分解やナフサの接触分解が試みられたように、日本でも呉羽化学や日本ゼオンによって、ナフサや原油の高温水蒸気分解が自社開発され、工業化された。アセチレンとエチレンを併産し、EDC法とアセチレン法の塩化ビニル生産を同時に行うことを狙った水蒸気分解技術であった。

技術導入一色の日本の石油化学初期において、1960年に自社技術開発によって三菱化成工業がオキシ法ア

ルコールを工業化していることは注目される。これは、大戦後、米国が戦時中のドイツ科学技術を調査し、公表したPBレポートを参考に研究を進めた成果であると言う。

表 6.7 に示すように、1950年代後半から1960年代前半において、欧米で技術は開発されたけれども、その工業化は世界の中で最初に、あるいはごく初期に日本で行われた例は多い。その中には、欧米の技術開発会社にとっても、工業技術の完成において日本の会社が果たした役割が非常に大きかった例がいくつもある。たとえば、三井石油化学のHDPE、三井化学工業のPP、旭化成のアクリロニトリルなどである。いずれも世界の石油化学の歴史の上では非常に重要な技術分野である。

表 6.7 石油化学技術の世界で最初またはごく初期の日本での工業化例

製品	技術	工業化会社	工業化年
低圧法ポリエチレン	チーグラ法	三井石油化学	1958
テレフタル酸	第1ベンケル法	川崎化成	1958
テレフタル酸	ミッドセンチュリー法	三井石油化学	1958
中圧法ポリエチレン	スタンダード法	古河化学	1959
ポリプロピレン	モンテジソン法	三井化学工業	1962
アクリロニトリル	ソハイオ法	旭化成工業	1962
ナフサ水蒸気分解	エッソ型炉	東燃石油化学	1962
テレフタル酸	第2ベンケル法	三菱化成工業	1963
アセトン	ワッカー法	大協和石油化学	1964
アルフィンゴム	溶液法SBR	日本アルフィンゴム	1970

出典：参考文献5)

さらに、表 6.8 に示すように、早くも1960年代半ばには重要な石油化学技術が多数日本で開発されている。その中には、日本ゼオンのGPB法のように欧米に輸出された技術も生まれている。GPB法は、現在までに世界19か国49プラントに技術輸出されている。

表 6.8 1950～1960年代に日本で開発された重要な石油化学技術

工業化年	製品	技術	開発会社
1957	メチルエチルケトン	FCC廃ガス利用	丸善石油
1959	エチレンオキシド	エチレン酸化法	日本触媒化学
1960	パラキシレン	循環処理法	丸善石油、資源技術試験所
1960	オキシアルコール	プロピレン・オキシ法	三菱化成工業
1963	カプロラクタム	PNC法	東洋レーヨン
1964	塩化ビニル	呉羽法ナフサ高温分解	呉羽化学、千代田化工
1964	フタロニトリル	アンモ酸化法	日本触媒化学
1965	ポリブタジエン	JSR法	日本合成ゴム、プリヂストン
1965	ブタジエン	GPB法	日本ゼオン
1966	塩化ビニル	オキシ塩素化法	東洋曹達工業
1967	n-パラフィン	尿素アダクト法	日本鉱業
1967	ベンゼン	MHC法脱アルキル	三菱油化
1967	塩化ビニル	GPA法	日本ゼオン
1968	混合キシレン	メタキシレンの抽出異性化法	日本瓦斯化学
1970	アクリル酸エステル	プロピレン酸化法	日本触媒化学
1970	塩化ビニル	呉羽法原油高温分解	呉羽化学

出典：参考文献5）、各社HPから作成

1960年代後半になると、表6.9に示すように、非常に多くのプラントが国産技術によってスタートしている。技術導入を中心に日本で石油化学が始まってから、まだ5～10年しか経っていないのに、石油化学の各製品分野で、多数の後発企業が、このように自社開発技術によって参入していることは驚くべきことである。この点からも、日本の石油化学製品市場への先発参入企業は、技術導入によって工業化を急ぎ、先に市場を押さえようとしたことが窺われる。

表 6.9 1960 年代後半の国産技術による工業化例

会社名	製品	生産開始
ダイセル化学	アルキルアミン	1965
電気化学	ポリスチレン	1965 *
昭和電工	イソフタロニトリル	1966
昭和電工	キシリレンジアミン	1966
三井東圧化学	ポリスチレン	1966
三井石油化学	ポリプロピレン	1967
ダイセル化学	アクロレイン	1967
徳山曹達	オキシ塩素化法塩化ビニル	1967
住友化学	メタ、パラクレゾール	1967
東洋曹達工業	エチレンアミン	1967
三菱化成工業	中圧法ポリエチレン	1968
ダイセル化学	ABS樹脂	1968
昭和電工	塩素化ポリエチレン	1968
三井東圧化学	オキシ塩素化法塩化ビニル	1968
出光石油化学	ポリカーボネート	1968
出光石油化学	ポリスチレン	1968
日本石油化学	石油樹脂	1968
ダイセル化学	合成グリセリン	1969
昭和電工	ポリプロピレン	1969
大日本インキ	ポリスチレン	1969 *
三菱油化	エチレン	1969 *
三菱化成工業	無水マレイン酸	1970
三井石油化学	EPR	1970
三井石油化学	メタ、パラクレゾール	1970
徳山曹達	ポリプロピレン	1970
徳山曹達	クロロメタン類	1970
住友化学	高圧法ポリエチレン	1970 *
旭化成	中低圧法ポリエチレン	1970
出光石油化学	スチレン	1970
電気化学	ABS樹脂	1970 *

注) * は技術の開発年

出典: 参考文献⑥)

しかしながら、この時代にも、まだ技術導入への依存度の高い分野は存在した。1920～1940年代の米国だけの石油化学工業時代に蓄積された技術分野（水蒸気分解、LDPE、スチレン、合成ゴム SBR）であった。これは、歴史的な技術蓄積の差であった。一方、1950年代の欧米技術融合時代に生まれた石油化学技術に関しては、国産技術が続々と開発されている。その分野は、HDPE、PP、スチレン系樹脂、オキシ塩素化法塩化ビニルなどである。

日本は石油化学のシュトルム・ウント・ドラングの時代の後半に参入したが、その時代の空気を吸うことに間に合った。しかも、単に欧米で完成した技術を受け取るだけの存在ではなく、シュトルム・ウント・ドラングの時代の一員として活動した。1970年代以後の多数の発展途上国での技術導入（脚注6）とは、まったく異なる時代に日本の石油化学がスタートできたことは幸運であった。

(3) 1970 年代 負の側面の顕在化への対応技術

1970年代に石油化学の大発展に伴い、大気汚染、水質汚濁をはじめとする負の側面が顕在化した。大気汚染、水質汚濁に関しては、もはや海外からの導入技術に頼ることなく、国産技術開発によって比較的短期間に対応できた。1960年代半ばに起こった合成洗剤の泡公害問題に対しても、直鎖高級アルコールを得る油脂高圧還元技術は大戦前からすでに日本で実用化されていたので、日本の化学会社の対応は早かった。灯油を原料に高級アルコールを得るための出発物質である n-パラフィンを抽出する技術を、1967年には日本鉱業が開発した（表6.8）。

このように、1970年代には欧米へのキャッチアップが完了したので、1970年代以後、5.5で述べた石油化学の負の側面の問題が何度か起こった際にも、PCB処理、クロロフルオロカーボン代替品開発、ナイロン原料製造過程から発生する亜酸化窒素処理、プラスチック廃棄物問題への対応などでは、欧米化学会社に遅れることなく技術開発が行われた。

(4) 1980 年代 日本化学会社の研究開発費増加

1980年代には、図6.31に示すように、日本の化学会社の研究開発が一段と活発になった。石油化学会社は、図6.31の「総合化学・化学繊維」に該当する。石油化学は売上高研究開発比率が医薬品工業などに比べて低いものの、1980年代には研究開発費が増加し、1990年代、2000年代を通じて売上高研究開発費比率は高原状態を保った。

石油化学会社の1980年代の研究開発は、プロピレン化学・ブチレン化学、高分子の構造材料への展開、省エネルギー技術開発、低公害型技術開発などに向けられた。それとともに、先進国において大量生産型石油化学市場の成熟化が明確となったことから機能化学へ

（脚注6）1970年代以後の発展途上国での技術導入では、十分に完成し、工業化実績のある技術を、プラントエンジニアリング会社が、設計、建設、試運転、場合によっては運転指導まで行うことが多い。

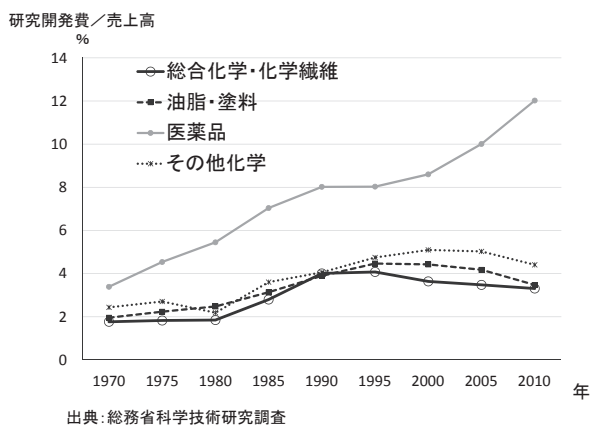


図 6.31 日本の化学会社の売上高・研究開発費比率の推移

の模索が始まった。その成果は、高分子技術を生かしたエンジニアリングプラスチックや半導体レジスト、印刷製版などの感光性樹脂の開発に早くも現れた。

(5) 1990 年代以後 機能化学の開花

1990 年代以後の日本の化学会社による機能化学への展開は、機能性高分子の開発を中核としながらも、従来の欧米が開発した石油化学のビジネスモデルとは違う方向に進んだ。それは、高分子加工との一体化による機能化学製品の開発であった。1980 年代の高分子の構造材料への展開では、耐熱性、強度を追求した

エンジニアリングプラスチックや高吸水性樹脂のように、依然として素材、材料としての性能追求が技術開発の中心であった。しかし、1990 年代以後の日本の石油化学会社が指向したビジネスモデルでは、本研究の調査範囲である石油化学（石油化学基礎製品～有機工業薬品～高分子）に止まらず、高分子を加工した部品や製品の段階にまで踏み込むようになった。したがって、研究開発の範囲が、重合までに止まらず、高分子加工技術や部品、製品の評価技術まで含むようになり、ここで付加価値を生むようになった。表 6.10 には、1990 年代以後、日本の石油化学会社が注力した機能性高分子材料、機能化学製品を示す。その中でも、表 6.11 に示す機能性フィルムは、日本の化学会社が世界の先頭に立つ分野である。これらの機能化学製品を開発する技術の基盤には、石油化学技術、とりわけ高分子技術があることを見落としてはならない。

その一方で、本研究の調査範囲の石油化学においても、石油化学から撤退する欧米の会社が多い中で、日本の石油化学会社の活躍が目につくようになっている。アクリル酸やメタクリル酸の新しい合成技術では、多くの日本の会社が活躍している。これらは炭素数 3 以上のオレフィン化学、パラフィン化学である。またポストメタロセン触媒の開発において、日本の化学会社は世界のトップメンバーとなって活躍している。

表 6.10 1990 年代以後に発展している機能性高分子材料、加工製品

分野	具体例
情報・光学材料	光学用レンズ 眼鏡レンズ コンタクトレンズ 光ディスク 光ファイバー フラットパネルディスプレイ用フィルム
感光性材料	微細加工レジスト 感光性ポリイミド 印刷版用フォトリソマー プリント配線基板用フォトレジスト UVインキ・塗料・接着剤 光造形用樹脂材料
電気機能材料	導電性高分子 光導電性高分子 イオン伝導性高分子 圧電・焦電性高分子 コンデンサー材料 電池材料 エレクトロルミネッセンス材料 層間・絶縁膜材料
分離機能材料	限界濾過膜・精密濾過膜 気体分離膜 液体分離膜 液体クロマト充填材 イオン交換樹脂・膜 吸水・吸油樹脂 人工腎臓 海水淡水化装置
医用高分子材料	血液浄化材料 カテーテル材料 歯科・整形外科用材料 眼科用材料 高分子医薬材料 診断用材料 ディスポーザブル医療用具 細胞工学用材料
環境対応型材料	生分解性プラスチック

表 6.11 機能性フィルムとその利用分野

分類	品目名
フラットパネルディスプレイ	偏光板、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、反射防止フィルム、輝度向上フィルム、拡散フィルム、反射フィルム、プラスチックフィルム基板、離型フィルム、プロテクトフィルム、透明導電性フィルム、ハードコートフィルム、光学用透明粘着シート (OCA)、カバースheet、モスアイフィルム
半導体・実装	バックグラインドテープ、ダイシングテープ、ダイボンドフィルム、ドライフィルムレジスト、カバレイフィルム、FPC用離型フィルム、放熱シート
電池	太陽電池用封止フィルム、太陽電池用バックシート、太陽電池用プラスチック基板、LiB用セパレーター、LiB用ラミネートフィルム、LiB用ガスケット、燃料電池用電解質膜
バリアフィルム	PVDCコートフィルム、アルミ蒸着フィルム、透明蒸着フィルム、ONY系共押出フィルム、EVOH系共押出OPPフィルム、PVAコートOPPフィルム、ハイブリッドバリアフィルム、ナノコンポジットコートフィルム
自動車・産業用	フィルムコンデンサー用フィルム、加飾フィルム、転写フィルム、LED照明用光拡散・導光フィルム、モーター用絶縁フィルム (HV・EV)、セルフクリーニングフィルム (光触媒フィルム)、放射線遮蔽シート、防錆フィルム、ウィンドウフィルム、自己修復フィルム
包装・メディカル	脱酸素・酸素吸収フィルム、経皮吸収フィルム・基材、癌着防止フィルム・シート、イーージーピールフィルム、方向性フィルム、通気性フィルム、吸湿フィルム、バイオ・生分解性フィルム

6.4.2 世界に誇る日本発の石油化学技術

1950年代～1960年代に日本の化学会社が開発した石油化学技術を表6.7、表6.8に示した。1970年代以後は、日本の会社の自社開発技術非常に多くなるので、そのすべてを示すことはできない。そのような自社開発技術の中で世界に誇る日本発の石油化学技術を表6.12に示す。このうち、三菱化学のオキシ法（5.4.2 (2) 1))、日本ゼオンのブタジエン抽出法（6.4.1 (2)）、三井化学のPP用高活性触媒（6.1.3 (1) 4）、宇部興産のナイトライト技術（6.2.3）については、すでに述べたので、そのほかについて簡単に述べる。

表 6.12 世界に誇る日本発の石油化学技術

工業化年	会社	技術
1959	日本触媒	酸化エチレン製造技術
1960	三菱化学	オキシ反応技術
1962	東レ	光ニトロソ化法カプロラクタム製造技術
1965	日本ゼオン	ブタジエン抽出技術
1968	三菱ガス化学	メタキシレン分離、誘導品製造技術
1970	日本触媒	プロピレン直接酸化法アクリル酸製造技術
1977	三井化学	ポリプロピレン用高活性触媒技術
1978	三洋化成工業	高吸水性ポリアクリル酸樹脂製造技術
1982	三菱レイヨン、日本触媒	イソブチレン法メタアクリル酸メチル製造技術
1984	三菱レイヨン	バイオ法アクリルアミド製造技術
1992	宇部興産	酸化カルボニル化技術(ナイトライト技術)
2002	旭化成	二酸化炭素原料のポリカーボネート製造技術
2003	住友化学	硫安を副生しないカプロラクタム製造技術
2007	旭化成	プロパン法アクリロニトリル製造技術

注) 会社名は、工業化時点ではなく、現時点

日本触媒は、第2次大戦前後、石炭化学の時代からナフタレンの酸化による無水フタル酸、ベンゼンの酸化による無水マレイン酸、アントラセンの酸化によるアントラキノンの工業化を達成してきた。1959年にはエチレンの直接酸化によるエチレンオキシドを自社開発し、川崎のコンビナートで工業化した。これは、三菱化成のオキシ法と並んで、日本の石油化学誕生期における大きな金字塔であった。同社は、1970年にプロピレンの直接酸化法アクリル酸、1982年にイソブチレンの直接酸化法 MMA の工業化を達成している。酸化技術の開発を追求し続けてきた。

日本触媒と同様に、自社開発技術によって、日本の石油化学会社の中でユニークな事業展開を行っている会社が三菱ガス化学である。前身の日本瓦斯化学は、1952年に天然ガスから合成ガス、メタノールの工業生産を行い、日本で最初の石油化学を始めた。三菱ガス化学は、超強酸 HF-BF₃ を使いこなして、1968年に混合キシレンから世界で初めて高純度のメタキシレンの分離を成功させた。さらにメタキシレンから高純度イソフタル酸（PETの変性用原料、メタ系アラミド繊維原料）、メタキシレンジアミン（脂肪族系ジオシアネート原料、MX ナイロン原料）など、世界で

もユニークな製品展開を行っている。

カプロラクタムの製造技術では、1962年東レの光ニトロソ化法、2003年住友化学による硫安を副生しない製法の完成（気相ベックマン転位技術の開発）の2つがある。いずれも世界のカプロラクタムの技術開発史上において特記される輝かしい技術である。技術の詳細は6.1.2 (4) に述べた。

東レの光ニトロソ化法は光反応を有機工業薬品の製造に使っている世界唯一の例である。同様に三菱レイヨン（開発当時は日東化学工業、1998年に吸収合併された）は、微生物を触媒としてアクリロニトリルの水和反応によってアクリルアミドを生産するバイオ法を開発した（3.4.3 (7) 参照）。三菱レイヨンに少し遅れて三井化学もバイオ法アクリルアミドの製法を開発し、韓国で工業化したほか、2013年にはフィンランドに技術輸出した。バイオ法は、アミノ酸、ビタミン、医薬品中間体、光学活性体など少量化学品の生産に使われているが、石油化学のような量産技術に使われる例は世界に他に例がない。

旭化成は二酸化炭素を原料としたノンホスゲン法ポリカーボネート製造技術を開発し、2002年に台湾の合弁会社で工業化した。その後、韓国、ロシア、サウジアラビアなどにも技術輸出している。この技術は、ホスゲンを使わないばかりか、二酸化炭素を高分子原料とするので、低公害型技術として、日本国内で多くの表彰を受けているばかりでなく、2014年にはアメリカ化学会からも表彰された。

同じく旭化成が開発し、韓国子会社で工業化したプロパン法アクリロニトリル生産技術については、6.2.4ですでに述べた。オレフィン化学を中心とした従来の石油化学技術の枠を破る可能性のある革新的な技術である。プロピレンのアンモ酸化によるアクリロニトリルの製法は、英国 BP 社が世界を制覇する技術を持ってきた。プロパン法アンモ酸化技術も BP 社が開発すると思われていたが、旭化成が先行し世界を驚かせた。6.3.2ではエポックメイキングな石油化学技術を9つ紹介した。旭化成のプロパン法アクリロニトリル生産技術は、パラフィン化学の展開という石油化学の新たな展開の可能性を拓く10番目に加えてもよい技術である。まだ歴史的な評価が定まっていないので6.3.2には加えなかった。

6.5 石油化学技術の系統化と考察

本稿に述べたことをまとめて、石油化学誕生以前に発展していた量産型化学工業の技術も含めて、石油化

学技術の系統化を図 6.32 にまとめた。

石油化学技術は、石油化学基礎製品、有機工業薬品、高分子の 3 つから成ることは、すでに何度も述べた。このうち有機工業薬品製造技術は、18 世紀に木材乾留工業がいち早く誕生したが、そのほかの有機薬品製造技術としては、コールタール化学が 19 世紀後半、カーバイド・アセチレン化学は 1910 年代、コークスを原料とする合成ガス化学は 1920 年代に誕生した。木材乾留工業は、カーバイド・アセチレン化学、合成ガス化学に押されて 1930 年代には消滅した。油脂化学は 1900 年代に誕生したが、後に石油化学工業と関係が深くなる高級アルコール製造技術（油脂の高圧水素還元技術）は 1920 年代であり、また最初の中性洗剤である高級アルコール硫酸エステル塩の製造技術は 1930 年代である。また発酵化学は 1920 年代に量産型化学工業として誕生した。一方、高分子製造技術も石油化学より早く、19 世紀末から 1920 年代に天然高分子を化学的に利用するセルロース化学（セルロイド、レーヨン、セロファン、アセテート）が誕生し、大発展した。また最初の合成高分子であるフェノール樹脂も石炭化学を背景として 1910 年代には技術が確立している。さらに 1920 年代から 1930 年代には、ラジカル重合による高分子が続々誕生し、その原料モノマーがアセチレン化学によって生産されるようになった。1940 年代には、ラジカル重合によって LDPE の工業生産が行われるようになった。LDPE の原料であるエチレンは、高純度が必要なことから発酵法エタノールの脱水法が主流であった。

これに対して米国で 1920 年代に石油化学基礎製品（重質油分解廃ガスによるプロピレン、エタンの水蒸気分解によるエチレン）から有機工業薬品（IPA、EG、エチレンオキシド）が生産されるようになった。石油化学の誕生である。その後、1930 年代までに石油化学による有機工業薬品は、各種アルコール、四エチル鉛などに拡大したが米国においてさえ、石油化学は石炭化学、発酵化学、油脂化学と並んで、それぞれの得意分野の技術によって有機工業薬品を提供していたに過ぎなかった。石油化学は、まだ高分子とは結びつかなかった。また、原料の制約から石油化学技術は米国以外には拡散しなかった。

1940 年代にブタジエンを原料として合成ゴム SBR の生産が、米国で国策によって強力に進められたことから石油化学と高分子が結びつくきっかけとなった。ブタジエンは、米国ではブチレンの脱水素で生産され、石油化学の新展開の芽が生まれた。しかし、米国でのブタジエンの生産は、発酵法エタノールからの方

がブチレンの脱水素よりも多く、まだブタジエンでさえも完全に石油化学技術は制覇できなかった。

第 2 次世界大戦が終了した 1940 年代後半に、米国では石油化学工業が急激に拡大発展した。その原動力は、高分子の民生需要の急拡大であった。アセチレン化学からの塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、コールタール化学からのナイロン、フェノール樹脂、合成ガス化学からのユリア樹脂と並んで、石油化学からの LDPE、ポリスチレンの生産が急速に増大した。高分子需要の急増は、1950 年代に欧州、さらに日本にも波及した。

1950 年代前半には欧州、後半には日本でナフサの水蒸気分解技術が移転されて石油化学基礎製品の生産が始まった。この背景には中東原油が世界中に輸出されるようになったことがある。

それとともに、1950 年代には 1920 年代以来米国で発展してきた石油化学技術が、欧州で発展してきた化学技術と融合した。この結果、1950 年代から 1960 年代は、有機工業薬品製造技術、高分子製造技術において、オレフィン化学、オレフィン重合技術が大きく発展した。それとともに、水蒸気分解法の技術改良と大型化が、この時期に急速に進んだ。オレフィンに加えて芳香族炭化水素の供給がコールタールからナフサの水蒸気分解による分解ガソリンとナフサの接触改質による改質油に代わった。また、有機工業薬品では、発酵化学、さらにはアセチレン化学のほとんどすべてが、オレフィン化学に置き換わった。高分子でもオレフィン系重合製品が伸びた上に、従来、アセチレン化学、コールタール化学によるモノマーからつくられていたラジカル重合や逐次重合の高分子がほとんどすべて石油化学原料に切り替わった。この結果、モノマーが安価になったので、ラジカル重合や逐次重合による高分子の需要も著しく増加した。逆に、合成高分子に押されて、セルロース化学はこの時期に急速に縮小した。

1950 年代から 1960 年代の動きを整理してみると、アセチレン化学はオレフィン化学によってほぼ消滅し、芳香族化学は、原料の芳香族炭化水素の供給がコールタールから石油にほぼ完全に置き換わったことによって石油化学技術に吸収された。コークス原料の合成ガス化学も、天然ガスや石油原料の合成ガスにほぼ完全に置き換わったことによって、石油化学技術に吸収された。油脂化学は、石油化学技術による有機工業薬品（界面活性剤）によって圧倒された。セルロース化学も、石油化学技術による高分子によって圧倒され、大きく縮小した。発酵化学のうち、アセトン・ブ

タノール発酵は石油化学技術に代替されて消滅し、エタノール発酵も大幅に縮小し、発酵法製品のみに需要が限定される分野（食用酢原料、食品防腐剤など）で生き残れた。

こうして1970年代には、石油化学以前からの有機工業薬品、高分子の石油化学による代替はすべて終了した。その一方で、1970年代には日米欧の高度経済成長時代が終了し、高分子の急速な需要増加も終わった。石油化学技術についても、1950年代、1960年代のような革新技術の続出が終わった。しかし、高分子需要の爆発的増加、石油化学の国産化の動きは、1970年代以後、中進国から中東資源国、さらにアジア・中南米各国に拡大していったので、世界の石油化学工業が停滞したわけではなかった。また、資源エネルギー問題、環境公害問題や先進国での新需要への対応（プロピレン需要の急拡大、機能化学化）が新たな技術課題となった。そのような課題に应运、1970年代以後も技術開発は続いた。それとともに、メタノールのカルボニル化法酢酸、メタセシス反応、メタロセン触媒、ポストメタロセン触媒のようなシーズ先行型の石油化学技術も着実に生まれている。さらに従来のオレフィン中心の石油化学技術に対して、パラフィン化学の芽も生まれてきたことは注目される。

1970年代にはプロピレン四量体を使った生分解性の悪い合成洗剤によって公害問題が起きたことから、油脂からの高級アルコールを使った合成洗剤がつくられるようになった。油脂化学が復活し、石油化学と共存するようになった。2000年代には、油脂とメタノールからつくられるバイオディーゼル油の生産量が急速に増大した。バイオディーゼル油の生産においても、油脂化学と石油化学は共存している。一方、米国では、2000年代に農産物を原料とする発酵法エタノールの生産が急増した。地下水汚染問題から規制されたガソリン添加物MTBEの代替である。その生産規模は、米国のエチレン生産量に匹敵する規模になるほど

巨大なものである。発酵化学は、地球環境問題への対応として石油化学の一角を押しつけて復活した。このように、環境問題には様々な側面があるので、石油化学への影響は一様でない。しかし、石油化学は今後も様々な環境問題、化学物質安全問題、資源エネルギー問題を乗り越えていくものと期待される。

1980年代以来、日本をはじめとする先進国では機能化学が追求されてきた。30年以上経過した現在、日本では機能化学技術の本質が従来の石油化学の範囲を超え、高分子成形加工技術にまで及ぶことが明らかになった。石油化学は従来の枠を超えて、一段と大きく変わりつつある。

参考文献

- 1) 高橋武雄「化学工業史」産業図書（1973）
- 2) K.Weissmehl, H.J.Arpe「工業有機化学」東京化学同人（第5版、2004）
- 3) Industrial Organic Chemicals, by H.A.Wittcoff, B.G.Reuben, J.S.Plotkin, Wiley, New York (Third Edition, 2013)
- 4) 緒方郁映「石油工業化学」講談社（1980）
- 5) 石油化学工業協会編「石油化学工業10年史」石油化学工業協会（1971）
- 6) 石油化学工業協会編「石油化学工業20年史」石油化学工業協会（1981）
- 7) 石油化学工業協会編「石油化学工業30年のあゆみ」石油化学工業協会（1989）
- 8) 石油化学工業協会広報委員会編「石油化学の50年－年表でつづる半世紀」石油化学工業協会（2008）
- 9) P.Spitz、「The Chemical Industry at the Millennium」、Chemical Heritage Foundation（2003）
- 10) E.P.ムーアJr、「ポリプロピレンハンドブック」、工業調査会（1998）

7 | 終りに

日本で石油化学工業が誕生してから60年になる。しかし、日本の石油化学工業の「正史」は、第6章参考文献5)、6)に掲げた「10年史」「20年史」があるに過ぎない。参考文献7)の「30年のあゆみ」は著しく簡略なものになり、参考文献8)の「50年」はもはや年表だけで終わっている。

日本の石油化学工業に「正史」が途絶えた原因は、1980年代以後、この産業が成長から停滞へと推移し、産業として魅力がなくなってきたことにあるのだろう。さらに大きな原因は、石油化学が時代とともに変化し、「石油化学とは何か」が関係者一同に分からなくなってきたことにあると思われる。2013年に石油化学工業協会は、「石油化学」に代わる新名称を公募した。それほど「石油化学とは何か」が分からなくなっているのが現状である。

したがって、本調査に取り組むに当たっては、まず石油化学の定義をどうするか、さらに調査期間の制約も考慮して調査対象をどのように絞り込むかに大いに迷った。しかし、石油化学の一分野（たとえばエチレン製造技術）に調査対象を絞り込んだのでは石油化学の全体像がとらえられないと考え、あえて絞り込まないで調査を始めた。しかも、調査の視点を日本だけに限定せず、できる限り世界に広げ、その中から日本の位置づけを考えることにした。その結果、1990年代以後の日本の石油化学の方向としては、筆者が大風呂敷を広げた石油化学の範囲をさらに超え、高分子成形加工までも含むことになった。それは日本の石油化学会社が石油化学に軸足を残しながら、機能化学を追求してつくり上げた道であり、海外の石油化学に範をとったものではなかった。

欧米の名門化学会社では石油化学から撤退する動きが続いている。英国のICI社は、1930年代にメタクリル酸メチル MMA、LDPE、1940年代にはポリエステル繊維、1960年代、1970年代にはエンジニアリングプラスチックのPEEK、PESを開発した。その後も技術開発力は衰えず、1980年代にはいち早く生分解性プラスチックを開発し、1990年代にはクロロフルオロカーボン代替品も開発した。このような輝かしい会社でも、1990年代に石油化学事業から撤退を始めると、企業アイデンティティを急速に失い、事業売却を繰り返すうちに2008年に吸収合併されて栄光ある会社名そのものが消えてしまった。ヘキス

ト・ワッカー法やHDPE、各種のエンジニアリングプラスチックの開発で有名なドイツのヘキスト社も同じ道をたどった。安易に脱石油化学を唱えて基幹事業を捨てると、技術の中心となる軸が失われ、会社自体が存立できなくなる。同じように石油化学事業を捨てた欧米の大手化学会社は、そのほかにも数社ある。その多くは、1970年代以後急速に発展しているバイオテクノロジーを新たな技術の軸として、先進国で需要が伸びている医薬品事業、アグリ事業への展開を図ろうとしている。しかし、その後の推移を見ると、かつての会社の活力、発展力がなくなったように思える例が多い。むしろ、石油化学の軸を残しながら、新しい技術の軸を模索している会社の方が着実に成果を挙げている。

日本の石油化学会社は、欧米の石油化学会社のようなダイナミックな経営をしていないとしばしば批判される。しかし、石油化学の軸を捨てることなく、そこから機能化学に展開していった日本の石油化学会社の経営は、派手さはないが堅実である。

本調査では、機能化学にまで深入りすることは避け、石油化学基礎製品、有機工業薬品、高分子までの石油化学に、改めて調査範囲を戻した。しかし、その範囲でも石油化学技術に新しい動きが1990年代以後たくさん出ていることを興味深く思った。1970年代に言われたような石油化学技術の停滞は一段落し、次のステージに入りつつあるのではないかと感じた。しかも、そのような動きの中において日本の石油化学会社が大いに活躍していることは注目に値する。

日本の石油化学工業の「正史」が長らく途絶えているので、歴史が書かれていない。したがって、本調査報告は日本の石油化学業界の総意を斟酌してまとめたものではない。筆者個人が自由に書いた「外史」(野史)に過ぎない。「石油化学とは何か」にすら合意がない現状では、筆者の提起する「外史」に多くの反論があるのは当然である。しかし、それは各人が改めて石油化学の歴史を考えていただく契機となる。歴史は単に過去の記録で終わるものでなく、将来への指針である。本調査報告がそのような役割の一端を担うことを期待している。

最後に本調査の機会を与えていただいた方々や本調査に協力いただいた多くの方々、調査過程で貴重なご意見をいただいた方々に厚く感謝申し上げます。

石油化学 産業技術史資料 所在確認

(石油化学誕生以前の量産型化学製品資料も含む)

番号	名称	形態	所在等	所在地	製造年	製作者	選定理由
1	旧米沢高等工業学校レーヨン研究資料(試作品、ガラスノズル、木製機器)	展示中	旧米沢高等工業学校本館秦逸三教授記念展示室	山形県米沢市山形大学工学部	1913年	秦逸三教授	秦逸三は日本で最初にレーヨンの試作に成功した。この技術をもって米沢市内でレーヨン工場が建設され、それが現在の帝人につながった。1965年に旧研究棟の取り壊しの際に発見された。
2	レーヨン糸、レーヨンプンストロー	展示中	旧米沢高等工業学校本館秦逸三教授記念展示室	山形県米沢市山形大学工学部	1924年～1930年	帝国人造絹糸株式会社	帝国人造絹糸・米沢工場(1916年～1934年)の安定操業期に製作されたレーヨン糸、レーヨンプンストローである。初期の量産品が保存されている数少ない例である。
3	高圧法メタノール合成触媒KMA	保管中	クラリアント触媒株式会社富山工場	富山県富山市	1989年	東洋シーアイ株式会社	メタノール合成の研究は1925年に臨時窒素肥料研究所で開始された。1927年に触媒製造法が特許となり、1933年に山口県下関市で合成工業株式会社によりメタノール合成の工業化が成功した。その後、本触媒は、日本の他社にも販売され、1989年まで同じ組成、形状で使われてきた。
4	セルロイド圧縮試験機	保管中	株式会社ダイセル炬路製造所網干工場	兵庫県姫路市	1954年	大日本セルロイド株式会社	セルロイド圧縮工程は、硝化綿と樟脳を混和後、ブロックに仕上げる工程である。ドイツ製の第1,2号機は1919年に購入されたが、本試験機は第3号機として導入され、初めての国産機である。
5	発酵法エタノールもろみ塔	保管中	日本アルコール産業株式会社出水工場	鹿児島県出水市	1938年	国営出水アルコール工場	日本で2番目に操業を開始した国営アルコール工場のもろみ塔である。1945年8月の空襲で破壊されたが、再建され、1997年まで使用された。
6	発酵法エタノール蒸留塔棚段	保管中	日本アルコール産業株式会社磐田工場	静岡県磐田市	1939年	国営磐田アルコール工場	磐田工場は、13か所建設された国営アルコール工場のうち6番目に操業を開始した。もろみ塔の棚段の一部と精留塔または脱水塔の棚段である。
7	フィッシャー・トロプシュ法人造石油合成触媒、試作品	保管中	京都大学化学研究所	京都府宇治市	1927年～1938年	京都大学化学研究所	ドイツでF T法が発見された翌1927年から京都大学喜多源逸研究室で合成ガスからの人造石油合成の研究が始まった。従来のコバルト系触媒に代わる鉄系触媒が1937年に発見された。触媒と試製品である。
8	フィッシャー・トロプシュ法人造石油工業化製品資料	保管中	滝川市郷土館	北海道滝川市	1942年～1945年	北海道人造石油株式会社	国策により大規模に建設されたF T法人造石油工場をつくられた人造石油製品である。
9	日本初のエチレンプラントの原料フィードポンプ	保管中	三井化学株式会社岩国大竹工場	山口県岩国市	1958年	三井石油化学工業株式会社	日本で最初に操業を開始したナフサの水蒸気分解法エチレンプラントの原料フィードポンプ。1958年から1971年まで稼働した。
10	エチレンプラント ガスエンジン駆動コンプレッサ・パワーピストン	保管中	三井化学株式会社岩国大竹工場	山口県岩国市	1962年	三井石油化学工業株式会社	岩国工場の第2エチレンプラントの心臓部言うべきガスエンジン駆動コンプレッサのパワーピストンである。広範囲の負荷と燃料ガス組成に対応できる当時の新鋭機として採用された。
11	日本初の低圧法高密度ポリエチレン重合器	保管中	三井化学株式会社岩国大竹工場	山口県岩国市	1958年	三井石油化学工業株式会社	ドイツのチーグラー教授が1955年に発明した低圧法ポリエチレンの世界でも最初期の国産重合器で1958年から1989年まで稼働した。
12	高圧法低密度ポリエチレンのパイロット試験資料	保管中	京都大学化学研究所	京都府宇治市	1951年～1954年	京都大学化学研究所	第2次大戦中の小規模試験を踏まえて、大戦後、行われた高圧法ポリエチレンのパイロット試験の設計図、写真、実験ノート、内部報告書である。
13	日本初の高圧法低密度ポリエチレン最初の製品	展示中	住友化学株式会社愛媛工場歴史資料館	愛媛県新居浜市	1958年	住友化学工業株式会社	英国ICI社からの技術導入により、日本で最初に本格的に工業生産された高圧法ポリエチレンである。

本報告書で使っている製品名略号一覧

略号	英語名称	名称	内容説明
2,4-D	2,4-dichlorophenoxy-acetic acid	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸	除草剤（農薬）
ABS 樹脂	Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Resin	アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂	準汎用的なプラスチック
ACH	Acetone Cyanohydrin	アセトンシアノヒドリン	有機中間体
AE	Alkylethoxylate, Alcohol Ethoxylate	アルキルエトキシレート、アルコールエトキシレート	非イオン界面活性剤
AES	Alkyl Ether Sulfates	ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩	アニオン界面活性剤
AOS	Alpha Olefin Sulfonate	α -オレフィンスルホン酸塩	アニオン界面活性剤
AS	Alkyl Sulfonate	アルキル硫酸エステル塩	アニオン界面活性剤
AS 樹脂	Acrylonitrile-Styrene Resin	アクリロニトリルスチレン樹脂	準汎用的なプラスチック
BHC	Benzene Hexachloride	ベンゼンヘキサクロリド	殺虫剤（農薬）
BPA	Bisphenol A	ビスフェノール A	モノマー
BR	Butadiene Rubber, Polybutadiene	ブタジエンゴム	汎用合成ゴム
CMC	Carboxymethyl Cellulose	カルボキシメチルセルロース	食品分散安定剤、バインダー、乳化剤
COP	Cyclic Olefin Polymer	環状ポリオレフィン	光学用に優れたプラスチック
CPP フィルム	Cast Polypropylene Film	無延伸ポリプロピレンフィルム	透明包装用フィルム
CR	Chloroprene Rubber, Polychloroprene	クロロプレングム	耐候性に優れた合成ゴム
DBP	Dibutyl Phthalate	フタル酸ジブチル	可塑剤
DDT	Dichlorodiphenyl-trichloroethane	ジクロロジフェニルトリクロロエタン	殺虫剤（農薬、公衆衛生薬）
DMF	N,N-dimethylformamide	N,N-ジメチルホルムアミド	極性溶剤
DMSO	Dimethyl Sulfoxide	ジメチルスルホキシド	極性溶剤
DMT	Dimethyl Terephthalate	テレフタル酸ジメチル	モノマー
DOP	Diocetyl phthalate	フタル酸ジオクチル	可塑剤
EDC	Ethylene Dichloride	二塩化エチレン	有機中間体
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic Acid	エチレンジアミン四酢酸	キレート剤
EG	Ethylene Glycol	エチレングリコール	モノマー、不凍液
EPDM	Ethylene Propylene Diene Rubber	エチレンプロピレンジエンゴム	合成ゴム
EPR	Ethylene Propylene Rubber	エチレンプロピレンゴム	合成ゴム
EVA	Ethylene Vinyl-acetate copolymer, poly (ethylene-vinyl- acetate)	エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン酢酸ビニル樹脂	プラスチック、接着剤
HDPE	High Density Polyethylene	高密度ポリエチレン	汎用プラスチック
HIPS	High Impact Polystyrene	耐衝撃性ポリスチレン	汎用プラスチック

略号	英語名称	名称	内容説明
HNBR	Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber	水素化ニトリルゴム	特殊合成ゴム
IIR	Butyl Rubber, Isobutylene Isoprene Rubber	ブチルゴム	特殊合成ゴム
IPA	Isopropyl Alcohol	イソプロピルアルコール	溶剤
IR	Isoprene Rubber, cis-1,4 polyisoprene	イソプレングム	汎用合成ゴム
LAS	Linear Alkylbenzene Sulfonate	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩	アニオン界面活性剤
LDPE	Low Density Polyethylene	低密度ポリエチレン	汎用プラスチック
L-LDPE	Linear -Low Density Polyethylene	直鎖状低密度ポリエチレン	汎用プラスチック
MAO	Methylaluminoxane	メチルアルモキサシ	重合触媒の成分
MDI	Methylene Diphenyl Diisocyanate	ジフェニルメタンジイソシアネート	モノマー
MEK	Methyl Ethyl Ketone	メチルエチルケトン	溶剤
MMA	Methyl Methacrylate	メタクリル酸メチル	モノマー
MTBE	Methyl tert-Butyl Ether	メチルターシャールブチルエーテル	ガソリン添加剤
MVA	Monovinylacetylene	モノビニルアセチレン	有機中間体
NBR	Nitrile Rubber, Nitrile Butadiene Rubber	ニトリルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム	特殊合成ゴム
OPP フィルム	Oriented Polypropylene Film	二軸延伸ポリプロピレンフィルム	透明包装用フィルム
PBT	Polybutylene Terephthalate	ポリブチレンテレフタレート	汎用エンジニアリングプラスチック
PCB	Polychlorinated Biphenyl	ポリ塩化ビフェニル	熱媒、溶剤、絶縁油
PCP	Pentachlorophenol	ペンタクロロフェノール	除草剤、殺菌剤
PEEK	Polyether Ether Ketone	ポリエーテルエーテルケトン	特殊エンジニアリングプラスチック
PES	Polyethersulfone	ポリエーテルスルホン	特殊エンジニアリングプラスチック
PET	Polyethylene-terephthalate	ポリエチレンテレフタレート	プラスチック、合成繊維
PP	Polypropylene	ポリプロピレン	汎用プラスチック
PPE	Modified Polyphenylene Ether	変性ポリフェニレンエーテル	汎用エンジニアリングプラスチック
PPO	Poly (phenylene oxide)	ポリフェニレンオキサイド	汎用エンジニアリングプラスチック
PPS	Poly (phenylene sulfide)	ポリフェニレンサルファイド	特殊エンジニアリングプラスチック
PTA	Purified Terephthalic Acid	高純度テレフタル酸	モノマー
PTFE	Polytetrafluoro-ethylene	ポリテトラフルオロエチレン、テフロン	プラスチック

略号	英語名称	名称	内容説明
PTMG	Poly (tetramethylene ether) glycol	ポリテトラメチレンエーテルグリコール	モノマー
SAN	Styrene Acrylonitrile resin	AS 樹脂と同じ	汎用プラスチック
SBR	Styrene Butadiene Rubber	スチレンブタジエンゴム	汎用合成ゴム
SBS	Poly (styrene-butadiene-styrene)	スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体	熱可塑性エラストマー
SIS	Poly (styrene- isoprene-styrene)	スチレンイソプレンスチレンブロック共重合体	熱可塑性エラストマー
TDI	Toluene Diisocyanate	トルエンジイソシアネート	モノマー
THF	Tetrahydrofuran	テトラヒドロフラン	溶剤、モノマー
ULDPE	Ultra Low Density Polyethylene	超低密度ポリエチレン	プラスチック
VLDPE	Very Low Density Polyethylene	超低密度ポリエチレン	プラスチック

注：名称は化学業界でよく使われる呼称。IUPAC 命名法による正式名称ではない。

石油化学技術の系統化調査 正誤表

ページ	段落	行	技術の系統化調査報告 第23集 2016年3月 (誤)	全文PDF版 2016年10月 (正)
116	Abstract	34,40	since 1990s	since the 1990s
117	左	8	原油化学工業	石油化学工業
117	左	15	学製品工業(医薬品、	学品工業(医薬品、
123	表2.3		成形材料	成形加工品
123	表2.3		高機能材料	高機能製品
126	図2.6表題		支える関連技	支える関連技術
126	左	35	前半、日本の多くの	前半、多くの
130	右	21	エタン系製品	エチレン系製品
135	右	5	石油改質油	接触改質油
138	左	10	1932年	1933年
139	左	8～11	分子量1000～れる。一方、	削除
139	図3.7		ポリオキシエチレングリコール	ポリオキシエチレン
140	左	6,7,8	ポリオキシエチレングリコール	ポリオキシエチレン
140	左	42	シェル	シェル社
145	左	17	ポリオキシエチレングリコール	ポリエチレングリコール
145	左	17	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	グリコールエーテル
145	右	9	エチレングリコールエーテル	グリコールエーテル
147	右	16	(6.1.2(2)4参照	(6.1.2(2)4)参照
149	右	12	ポリテトラメチレンエーテルグリコール	ポリテトラメチレングリコール
162	表4.1		ゼラニオール	ゲラニオール
163	右	4	すでに1933年	1933年
164	左	39	アロパス	アロスパス
171	左	21,26	藤沢	藤山
174	左	5	4,500t	45,000t
174	左	30	1,3-ジメチルブタジエン	2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン
174	左	33	1,3-ジメチルブタジエン	ジメチルブタジエン
177	図4.20		DDT (殺虫剤)	DDT (殺虫剤)
183	右	22,24,27	36) 37) 38)	37) 38) 39)
185	左	20	エタンの熱分解	エタンの水蒸気分解
185	右	2	18世紀	19世紀
186	左	24	セロハン	セロファン
191	左	10	Caterole	Catarole
195	左	4	セロハン	セロファン

204	左	16	化学物質管理法	化学物質排出把握管理促進法
206	左	25	プロパンと	プロパン、ブタンと
211	参考文献1)		ギュリエール	ギュリエルモ
218	右	2	触媒による水反応	触媒による水との反応
220	左	31	エチレンシアンヒドリン	エチレンシアノヒドリン
220	右	23	量論反応	触媒存在下で反応
220	右	31～32	しかし、～いない。	削除
223	右	5	エチレンシアンヒドリン	エチレンシアノヒドリン
224	左	32,34	アセトンシアンヒドリン	アセトンシアノヒドリン
227	右	26,29	アセトンシアンヒドリン	アセトンシアノヒドリン
232	右	35	メタ位	パラ位
237	右	17	石油化学製品	石油化学基礎製品
237	右	32	中東にナフサの	中国にナフサの
239	エチレン	1950年代	追加	ナフサの様々な分解法
239	ブチレン	1940年代	ナフサの水蒸気分解分解ガソリン	ナフサの管式水蒸気分解
239	高級レフィン	1970年代	n-オレフィン	n-パラフィン
241	左	20	石油化学技術に代わった	石炭化学技術に取って代わった
242	(酸化重合)	1900年以前	追加	乾性油塗料
245	表6.6	スチレン1959	シェルI	シェル
246	表6.9 製品	9	オキシ法塩化ビニル	オキシ塩素化法塩化ビニル
246	表6.9 製品	15	オキシ法塩化ビニル	オキシ塩素化法塩化ビニル
246	表6.9 生産開始	28	1970 (高压法 ^{ポリエチレン})	1970* (高压法 ^{ポリエチレン})
250	基礎製品	1920年代	コークスの水性ガス反応による	コークスからの
253	表題の副題		量産化学品	量産型化学製品
254	名称	4	アセトンシアンヒドリン	アセトンシアノヒドリン
254	英語名称	26	Ethylene Propylene Diene Monomer	Ethylene Propylene Diene Rubber
255	英語名称	24	Polyphenyleneether	Modified Polyphenylene Ether

なお、化学品用語でsec-ブタノール、t-ブタノールなどの俗称（IUPAC名でも、慣用名でもない）を一部に混用している点がある。業界用語としてご容赦を願いたい。