

■ 展 望 ■

将来の化学原料を考える

Raw Chemical Materials in Future

井 本 稔*

Minoru Imoto

1 COの重要性

現在の技術からみて日本における化学工業原料で最も使いやすいものはナフサ以外にはない。しかし同時にナフサから離れて行く願いも大きいことは周知のとおりである。原油が少なくなったときの事としてオイルシェールやサンドオイルの事が言われるが、それらはいずれも重質油であり¹⁾、化学工業用原料として適しているとは言われていない。簡単に言って、ナフサ以外の化学工業原料は原油蒸留残渣を主とする重質油と天然ガス(メタン)であるが、それらは言い代えるとCOとH₂とからの合成ガスであるということになる。幸いにもいまC1(シーワン)化学とよばれる一連の反応の開発がすすみ、たとえば合成醋酸のように、エチレンからアセトアルデヒドを経由する従来法よりも、CO+H₂→CH₃OH+CO→CH₃COOH法の方が低コストであると言われ、工場も既に運転されている。合成ガスは上述のように重質油、メタンから、また石炭から製造され得るし、重質油からの製造も技術的に大きい進歩が既に見られている。

今後の化学原料がナフサからのエチレン、プロピレン、ブタジエンの主流、そして諸原料からの合成ガスの二本立てになって行くことは確かである。しかし、いずれにしても日本はすべて輸入をまたねばならぬ、それなら原油にしても石炭にしても、輸入したものを完全に使いこなすことにもっと力をいれるべきであろう。その最大の例としてBFG(高炉ガス)をとりあげてみようと思う。

2 高炉ガス

日本は1980年に粗鋼11,139×10⁴トン、銑鉄8,704×10⁴トンを製造した。BFGについてはいま手元に1977年度の数字があるので、1977年度で記したいが、そ

の時には

粗鋼10,240×10⁴トン、銑鉄8,589×10⁴トンであったから凡そ似ている。約89%の銑鉄が上位4社(他に2社)で製造された²⁾。通産省発行物によると、全国の

BFGの総量は1,225×10¹¹m³である(常温, 1気圧)。文献によると、あるBFGは次の性質であった³⁾。

発熱量868kcal/Nm³, 密度1.3kg/Nm³

成分: CO₂ 17.7, CO 25.5, H₂ 3.8, N₂ 53.0

CH₄, C₂H₄, C₄H₁₀ いずれも0(合計100.0)

いま仮にBFGを次のように一般づけしても大過はない筈である。

発熱量: 800kcal/Nm³ または 620kcal/kg

成分: CO₂ 17, CO 25, H₂ 3, N₂ 55

またCOの1Nm³はおよそ1.25kgであるから、1977年度のBFGは

$1.225 \times 10^{11} \times 0.25 \times 1.25 = 3.8 \times 10^{10}$ kg

すなわちCOの3,800万トンを含んでいたことになる。同時にCO₂の約4,000万トンを含有していた。

COがそのままCH₂になるとすれば、COの3,800万トンはCH₂の1,900万トンに相当する。統計によると⁴⁾、石油化学用ナフサは1979年度で1,885万klで、凡そ1,500万トンていどであった。

さてBFGは有毒であり、そのまま放出できない。しかし800kcal/Nm³という低カロリーのためにそのまま燃焼させることも困難である。そのためにコークス炉ガス(COG)と混焼してCOをCO₂として空気中に放出することもある⁵⁾。

1977年度の統計によると

製鉄用34%, 圧延など4%, 発電ボイラー用40%, そのほか1%, 合計79%

が製鉄関係に使用されている。たゞし全部が混焼されている。たとえば竹村らは³⁾LPG(液化石油ガス, 発熱量29,000kcal/Nm³)を混合させて、BFGとの合

* 大阪市立大学名誉教授

〒573 枚方市岡南町3-46 (自宅)

成ガスを燃焼させた研究をのべている。たとえば BFG 72.3%と LPG 27.7%とから発熱量 8,630kcal/Nm³, また BFG 96%と LPG 4%の混合で発熱量 1,993kcal/Nm³のものとしている。

仮に BFG 75%, LPG 25%とすると

CO₂ 含量13%, N₂ 41%

を含む合成ガスとなる。合計54%は不燃性ガスである。合成ガスと言っても、半ば以上のものを燃焼温度にまで高めることは大きい熱損失になる。

そういう苦勞をするよりも、BFGを化学工業原料として使用したい、というのが次の問題である。

3 CO原料としてのBFG

最近ではBFGはまず高炉頂上での発電に使用される。たとえば齊藤によれば⁶⁾高炉は「大型化と炉頂圧高圧化の一途をたどり、現在は内容積 4,000m³以上、炉頂圧も 2.5kg/cm²-Gの高炉が出現し、まだまだ大型化の傾向にある。したがって高炉送風機の容量も図-1に示す通り、著しく大型化され、60,000kW以上のものがすでに出来ている」。

その凡その系統図は図-1であると齊藤は示している。ベンチュリスクラバの後となるので、タービン入口のガス温度は50℃近くになっている。

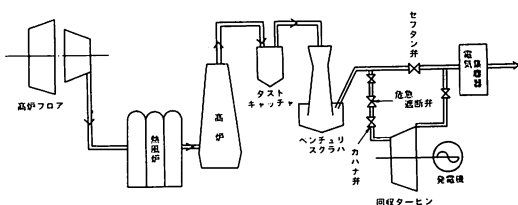


図-1 高炉炉頂発電のシステム (齊藤⁶⁾による)

炉頂発電のため粉塵を除いて、温度の低下した BFG を化学原料に使うということは、25%の CO を回収すること他に他ならない。もしも低コストで CO を回収することができるなら、CO の発熱量が 3,040 kcal/Nm³ である点からも、もちろん (N₂ や CO₂ を加熱する必要は無い) 熱源としても有用になる。

CO の回収は種々の方法で行なわれるが、ここには大飼によって⁷⁾ COSORB 法のみを述べておこう。それはアメリカの Tenneco 社の開発によるという。トルエンを溶媒とし、銅アルミニウム塩化物 (CuAlCl₄) を溶解させたものは CO を選択的に吸収し錯体をつくる。それは 135℃で CO を放出し、元に戻る。式(1)のごとくである。トルエンを ToI と書いてある。

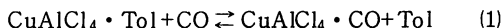


図-2が出ている。

供給ガスとして (vol%),

H₂ 71.53, N₂ 0.07, CO 24.77, CH₄ 3.63

を COSORB 法にかけ

H₂ 0.12, CO 99.83, CH₄ 0.05, N₂ 10⁻⁵

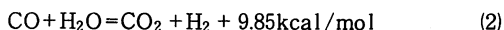
のものを回収率 99.5%で得たという。BFG への応用例はないが、当然役に立つであろう。

後に述べるように、もし CO₂ の利用を考えるなら、BFG から先に回収されるべきものは CO₂ であるかもしれない。

CO が回収されるなら、化学工業原料として大きい意味をもつ。もはや BFG に LPG を混合して燃やすなどということは意味をもたなくなる。

4 H₂ の製造

CO を化学原料にするためには H₂ の製造法の改良は不可欠である。式(2)の反応は弱い発熱反応である。



そして技術的にも問題は解決されているであろう。し

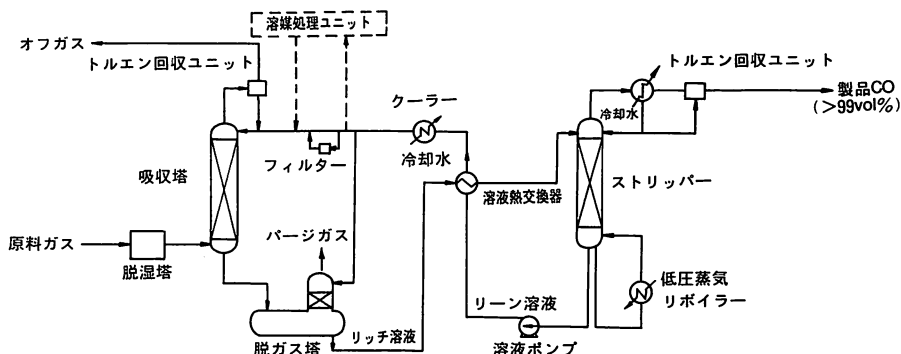


図-2 COSORB プロセス

しかし炭素を資源として使いこなすためには、H₂を水から、石炭や石油やCOを使用することなしに製造することが私たちの夢になる。

しかし念のため原油蒸留残渣からH₂製造の図-3を掲げておきたい。これは部分酸化法の標準の一つである。なおすこし古いのが1970年当時のコスト計算がSuppらによって記されているが⁸⁾、やはり天然ガスからの水蒸気法がもっとも低いコストでH₂をあたえている。

水の分解でH₂を製造することには諸種の方法がある。たとえば中根が⁹⁾くわしく解説している。高温に

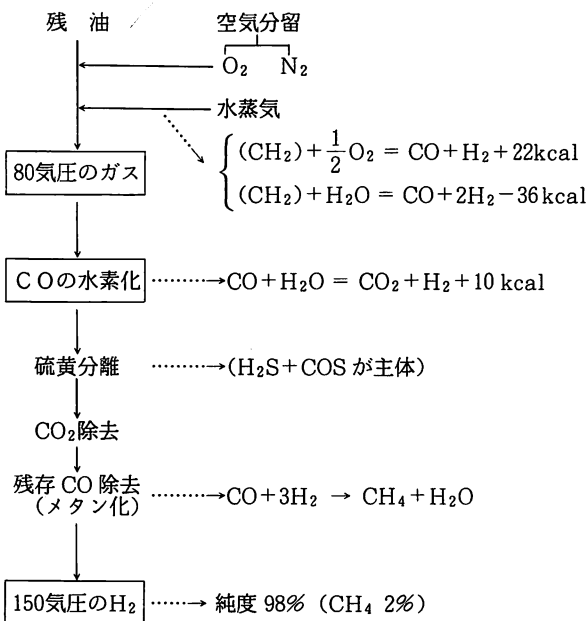
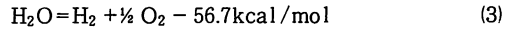


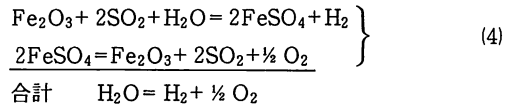
図-3 原油蒸留残渣からH₂の製造

よる水の分解は式(3)のように大きい吸熱反応で実用的でない。



サンシャイン計画のように高温高压での電解法が現在の研究主流になるわけである。1 m³のH₂を製造するのに電力原単位4 kWhと書いてある。

しかし理想となる水の分解によるH₂製造法は化学サイクル法(中根によれば熱化学法)のように思われる。例えば式(4)である。



この反応の第一段階は200~400°Cで行なわれるが、第二段階は800~900°Cを要する。化学サイクル法の有利さを強調するためには、できるだけ高温を使用しないことである。燃費を極少にすることが主眼となるべきであろう。その意味で(4)は適切ではない。後で若干の例をあげるが、化学サイクル法にはおそらく100種に近い提案が既になされているであろう。化学サイクル法の理想は工場廃熱の利用にある。製鉄所にはコークス炉から出たコークスの1,000°C以上、高炉から出るスラグの1,700°C、BFGの300°Cなどの大量の廃熱がある。また高温を使う化学工場、発電工場などがある。下川による図-4は例を示している¹⁰⁾。

将来に於て工場の廃熱を利用してH₂が製造されるようになるといいと思うが、それには化学サイクルの低温化の研究が先決の問題である。

中根の総説⁹⁾には日本で考えられ研究されている方

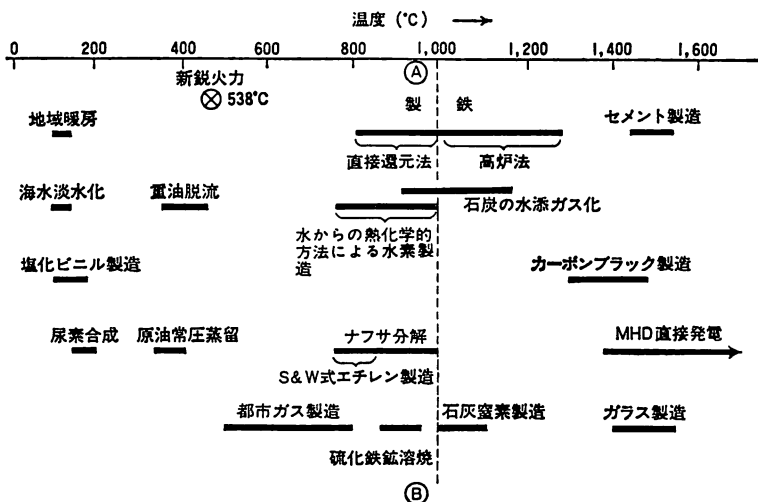


図-4 各種産業において必要とされる温度領域

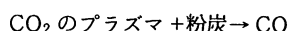
法がまとめられているので、転載させて頂く（詳しくは原文を見られたい）、表1である。

表1をみて願うことは使用温度がさらに低下して400℃以下で操作が可能となることである。そのときに図-4と結びつくことになろう。

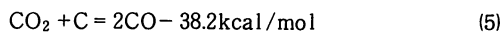
5 CO₂の利用

BFGからのCO₂の分離はCOよりさらに簡単であり上述のように年間4,000万トンの大量と考えられる（念のために言っておきたいが、空気中のCO₂がいかに無限量であり、大気中のCO₂含量の増大が地球の将来に危険きわまりないものであっても、化学原料には絶対にならない）。しかしCO₂は有機化合物の中で最も安定なものであり、現在の技術で有効に使用できる

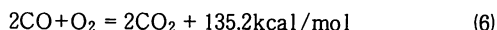
ことはまことに少ない。NH₃による尿素の合成、若干の有機合成への利用のていどであり、将来も大きい期待をもつことは困難である。たゞ



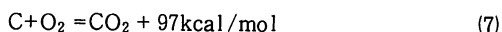
が化学原料のために可能か否かは興味がある。



式(5)を式(6)と比べると、



石炭を使用することで97kcalのプラスになる。しかし、これはむろん

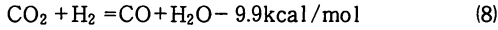


の裏返しで、操作を考えると熱量的には損失にまわっている。H₂が廃熱から製造されて、大へん安価になるときのみ

表1 熱化学サイクルの例

ヨウ素系 サイクル* (化技研)	$1. 6\text{MgO} + 6\text{I}_2 \xrightarrow{100\sim 150^\circ\text{C}} \text{Mg}(\text{IO}_3)_2 + 5\text{MgI}_2$ $2. \text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{MgO} + \text{I}_2 + 2.5\text{O}_2$ $3. 5\text{MgI}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{400^\circ\text{C}} 5\text{MgO} + 10\text{HI}$ $4. 10\text{HI} \xrightarrow{300\sim 700^\circ\text{C}} 5\text{H}_2 + 5\text{I}_2$
硫黄系 サイクル* (化技研)	$1. \text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{常温}]{\text{電池反応}} \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ $2. \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow[\text{Fe}_2\text{O}_3]{850^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2$ $3. 2\text{HI} \xrightarrow[\text{SiO}_2]{700^\circ\text{C}} \text{H}_2 + \text{I}_2$
鉄-臭素系 サイクル* (大工試)	$1. 3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{650^\circ\text{C}} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HBr} + \text{H}_2$ $2. \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HBr} \xrightarrow{\sim 200^\circ\text{C}} 3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$ $3. \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\sim 80^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$ $4. \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{850^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2$
光-熱-電気 ハイブリッド サイクル* (横国大)	$1. 2\text{FeSO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{光}} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{HI}$ $2. 2\text{HI} \xrightarrow{400\sim 450^\circ\text{C}} \text{H}_2 + \text{I}_2$ $3. \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{電解}} 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{O}_2$
UT-3 (東京大学)	$1. \text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{750^\circ\text{C}} \text{CaO} + 2\text{HBr}$ $2. \text{CaO} + \text{Br}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{CaBr}_2 + 1/2\text{O}_2$ $3. \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HBr} \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$ $4. 3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{650^\circ\text{C}} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HBr} + \text{H}_2$

(* サンシャイン計画)



が生きてくるであろう。CO₂の化学原料への利用は考え難い。CO₂の利用は尿素のような化学製品の直接製造のみが現在のところ考えられる。

しかしクロレラやスピルリナの藻類の製造にCO₂を利用することである。それらは例えば、

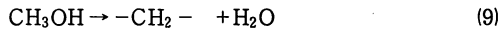
炭水化物 10~30%, タンパク質 40~50%

脂質 10~30%, 灰分 6~10%

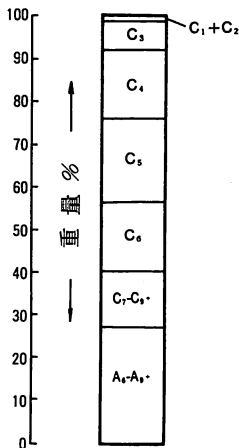
から成り、いまは人のための薬用的食品として使用されている。これらは高等植物にくらべて太陽エネルギーの利用率が大へん高い。栽培植物の2%でいどに対し、5~10%、空気中のCO₂濃度を高めると、ときには30%にもなる、という。安価に製造すれば食用動物の飼料となる。それにはCO₂をもつ工場とジョイントし、栽培法を工場化しなければならぬ。野菜の多段式工場栽培が考えられている現在では不可能な提案として笑い去るにはおよばないだろう。

6 メタノールからのガソリンと SCP

COとH₂とからまず製造されるのはメタノールである。メタノールからガソリンの製造は一段で行なわれる。



触媒は主に合成ゼオライト系ですでに多数の特許や報文があるが、例えば Meisel らの総説¹¹⁾もでている。それによると生成物は図-5である。総じてC₁₁以上のものはできない。メタンやエタンは合せて2%で



(+はそれ以上を少量含むことを示す)
Cは鎖状化合物
Aは芳香族化合物

図-5 メタノールから合成ゼオライトにより生じた生成物の組成

いどであり、C₅以上を液体とすると、ガス状部分は重量で45%である。リード蒸気圧(Reid vapor pressure, 100°Fのボンベ中で、ボンド圧で測定したガソリンの蒸気圧)が9のものはC₄を若干ふくんで、それ以上の約78%収量にあたるものであるが、その性情は次のようだと記されている。

オクタン価94(加鉛101), 比重0.720

分子量93 ASTMの分留(10%が116°F, 30%が147°F, 50%が202°F, 90%が318°F)

大へん軽い。318°Fは159°Cにすぎない。

SCP(single cell protein), いわゆる合成蛋白は動物飼料として重要な意味をもっている。従来は直鎖状のパラフィン、つまり石油を原料としたが、次第にメタノールから出発する方がコスト的にもすぐれているとされるにいたっている。たとえば外村の総説がある¹²⁾。そこに図-6が出ている。

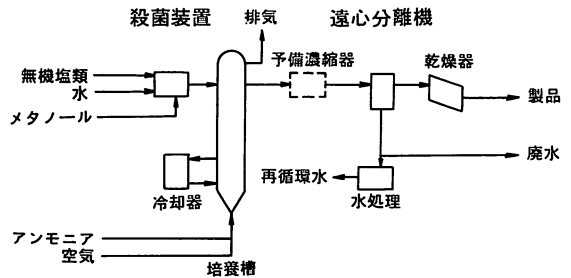


図-6 メタノール SCP の生産工程

(加藤清昭, 化学と工業, 28, 105(1975)による)

SCPの成分はたとえば重量で

水分 5%, 粗タンパク 68%, 脂質 1~2%

灰分 8%, 炭水化物 15%, そのほか

である。

7 C1 化学

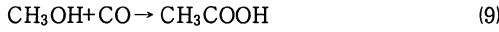
石川によると¹³⁾アメリカで1977年度の化学原料は次のごとくであった。

合成ガス	3,200万トン	ベンゼン	500万トン
エチレン	1,100	ブタジエン	140
プロピレン	600	p-キシレン	140

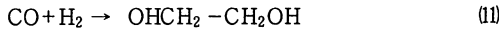
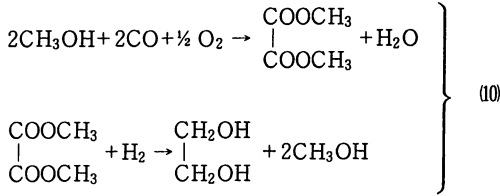
日本と事情は同じでは無いにしても、この6原料計5,680万トンのうち、合成ガスは56%を占めている。言うまでもなく合成ガスから出発するものは所謂C1化学に他ならない。現在新しい技術方向として喧伝されるC1化学は主として下に並べる諸反応であることはよく知られているが、上表のように合成ガスの化学原料とし

での重要性は今世紀のはじめから認められてきていた。新しいC1化学の方向だけを念のため簡単に列記しておきたい。

7.1 醋酸の合成, すでに日本で工業化されている

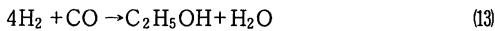
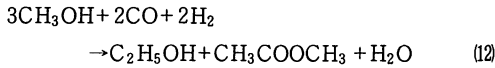


7.2 エチレングリコールの合成



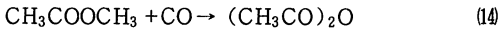
日本はいま年間エチレングリコールを60万トンくらい製造している。式(10)の宇部法が式(11)の直接法よりも現在のところ有利と言う人もいる。

7.3 エタノールの合成

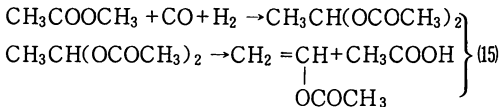


現在では式(12)の方の収率が大きいらしい。

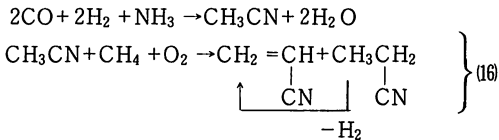
7.4 無水醋酸



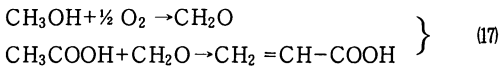
7.5 醋酸ビニル



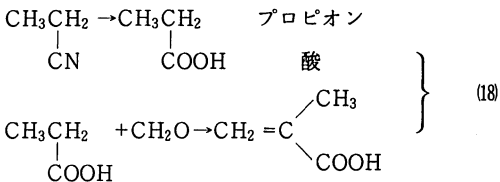
7.6 アクリロニトリル



7.7 アクリル酸

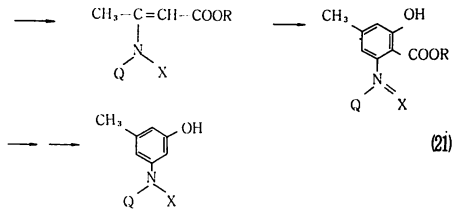
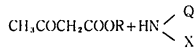
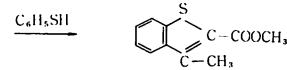
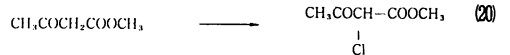
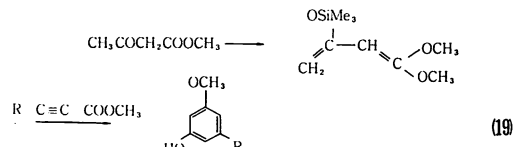


7.8 メタクリル酸



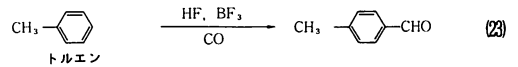
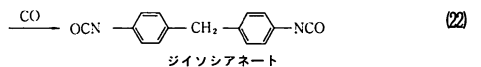
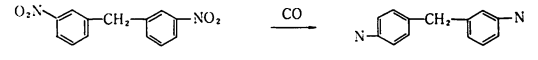
その他に多くの反応が提出されている。おそらく式(15)~(18)はなお工業的技術は完成していないのであろう。文献をみられたい¹⁴⁾。

C1化学の第2のプロジェクトは特定の構造をもつ複雑な化合物を合成することである。小田教授が書いておられる^{14, 15)}。数例をあげるにとどめる。



莫大な知識が集積されている。

C1化学の第3の問題はCOを利用して、従来からの化合物を合成することで、例えば式(22)、(23)のごとくである。



式(23)には藤山の報告がある¹⁶⁾。空気酸化でテレフタル酸になる。

そのほか、C1化学は基礎的な触媒化学と有機合成化学にまさしく基いている。幸いに日本は今や基礎化学の研究を重要として進めうる経済力をもつと言ってよい時代になっている。C1化学はそういう性格のものであることを考えたいと思う。

8 終りに

エネルギー資源を全くもたない日本にとって最も重要なことは、その資源を確保することがまず第一である。そのためには世界から尊敬される文化的平和国家でなければならぬ(軍備化の道はその逆でしかなか

ろう)。第二には入手した資源を巧妙に使いつくすことで、例えば価値のあるCOを棄て去るまえに使えるか使えないかを研究しなおすようなことである。本稿はそのことを書いた。

最後に一つの夢を書きたい。それは人間の生活にとって公害的要素の多い低分子の塩素化合物の製造が次第に少くなっている事実を考えることである。化学兵器も含めて、塩素を含む低分子有機化合物の製造を無くするとすれば、塩素の使用先を考えなおさねばならぬ。NaOHが必要な限り、Cl₂は発生する。そのために、



の反応の触媒を発見してほしい。この反応が自由エネルギー的には可能であることは計算済である。塩化ビニルは重合物のプラスチックとして有用であり、また単量体としても種々の合成化学の原料たりうる¹⁷⁾。

〔付記〕日本化学会誌 1982年2月号はp155～326の全誌にわたって「C1の化学」を特集していて、28論文が印刷されている。新しい知見がもられていて貴重である。

文 献

- 1) T. N., 現代化学, 1982 (2), 40
- 2) 矢野一郎監集; "日本国勢図会" 1981年版, p 281
- 3) 竹村頼二他 5人; 製鉄研究, 1978 (No.293), 86
- 4) 文献 (2), p 385
- 5) 畑明郎, 吉田文和, 加藤邦興; 日本の科学者, 10, 323 (1975)
- 6) 齊藤昭平; 燃料及燃焼, 42 (1), 42 (1975)
- 7) 犬飼恒彦; 石油学, 20, 317 (1977)
- 8) E. Supp, H. Jockel, Erdölu. Kohle, 29, 117 (1976)
- 9) 中根正典; 化学, 36, 916 (1981)
- 10) 下川純一; 化学と工業, 28, 401 (1975)
- 11) S. L. Meisel et al, Chemtech, 1976 (2), 86
- 12) 外村健三; 石油学会誌, 19, 270 (1976)
- 13) 石川矯, 化学工場, 24, (10), 18 (1980)
- 14) 小田良平, 化学, 36, 29 (1981)
- 15) 小田良平, 化学, 36, 416 (1981)
- 16) 藤山進, Petrotech, 3, 532 (1980)
- 17) 須賀恭一他, 有合成, 29, 810 (1971); 香料 No. 116, 49 (1976)

話の泉

第2回シミュレーション・テクノロジー・コンファレンス

シミュレーション・テクノロジーは、理工学・産業の多くの専門分野において、技術の共通の根幹として重要な役割を果たしています。

日本シミュレーション学会は、シミュレーションの学理と技術に関する研究討論と情報交換を行う学術団体として昭和56年6月に新発足し、大規模システムの分析とシミュレーション、信号処理技術とアナログ・ハイブリッド計算技術、有限要素法とその新しい野心的な展開——計算力学——などをテーマに活動を行っています。

当学会の発足に当って開催された「シミュレーション技術研究会20周年記念シミュレーション・テクノロジー・コンファレンス」の成功を基礎として、その内容をさらに充実し、斯界の交流とより一層の研究の発展をはかることを目的に第2回のコンファレンスを開催いたします。

〔日 時〕昭和57年6月14日(月), 15日(火) 10:00~15:45

〔会 場〕学士会館〔主 催〕日本シミュレーション学会

〔協 賛〕エネルギー・資源研究会他18団体

〔発表件数〕56件

〔参加料〕会員, 協賛団体会員は6,000円, 一般12,000円

申込みおよび ☎ 151 東京都渋谷区千駄ヶ谷5-10-11

問 合 せ 先

財団法人 日本科学技術連盟内

日本シミュレーション学会

電話 (03) 352-2231 内線 561 (担当・土屋)