

3 石油化学

3.1 日本の石油化学工業の現状と課題

石油や天然ガスを出発原料として合成樹脂，合成繊維原料，合成ゴムなど多種多様な化学製品を製造する工業を石油化学工業と呼ぶ。日本では，ナフサの分解によって工業原料であるエチレン，プロピレンなどのオレフィン類を生成する(2.4.2(6)，図3.1)。そのため，原料の流れに沿って石油精製工場，ナフサ分解工場を中心に，いろいろな石油化学誘導品工場が1つの場所に集まって効率的に分担する石油コンビナートが作られた。日本には9の地域(大分，周南，岩国・大竹，水島，大阪，四日市，川崎，千葉(市原・千葉・姉崎・袖ヶ浦)，鹿島)に15の石油化学コンビナートが設置されている。2012年の日本の主な石油化学製品の生産量を表3.1に示す。

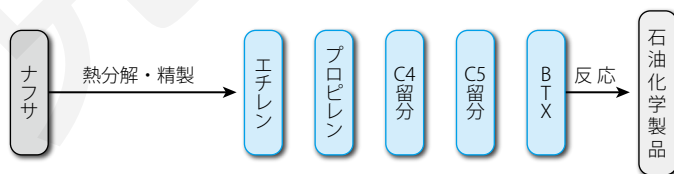


図3.1 石油化学工業の主な流れ

表3.1 日本の主な石油化学製品生産(2012年：千トン)

品目	数量	品目	数量	品目	数量
エチレン	6145	エチレンオキシド	846	低密度ポリエチレン	1477
プロピレン	5239	エチレングリコール	639	高密度ポリエチレン	928
ベンゼン(B)	4215	アクリロニトリル	554	ポリプロピレン	2390
トルエン(T)	1391	テレフタル酸	715	ポリスチレン	1168
キシレン(X)	5975	カプロラクタム	376	塩化ビニル樹脂	1331
パラキシレン(X)	3597	塩化ビニルモノマー	1879	合成ゴム(合計)	1625
アセトアルデヒド	133	スチレンモノマー	2392	フェノール	787
酢酸	416	MMAモノマー*	400	ビスフェノールA	456

* MMA=メタクリル酸メチル

経済産業省調査による

近年、北米、中東産油国では天然ガスや原油採取時の随伴ガスに含まれているエタンを主原料として使用するプロセスへの転換が進んでおり（シェールガス革命：第1章参照）、次々と大きなエチレンプラントが設計されている（表3.2）。このエタンの脱水素によるプロセスは非常に安価にエチレンを与える（ナフサのクラッキングの7分の1程度）。このため、ナフサクラッキングによるエチレン製造プロセスは海外での競争力を失いつつあり、日本でもナフサのクラッキングプロセスの整理統合が進められている。石炭から石油へ有機材料の原料が転換したように、石油から天然ガスへの転換が現在進行しつつあるのかもしれない。

表3.2 新設予定の主なエチレンプラント（千トン）

国名	中国	シンガポール	サウジアラビア	アメリカ	日本（生産量）
規模	1000	1000	1200～1300	1500	530

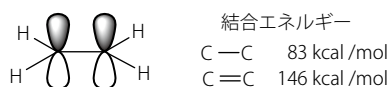
経済産業省調査による

一方で、シェールガス革命による新たな課題も発生している。ナフサから生産されていたプロピレンやブタジエン、芳香族化合物（BTX）などは、エタンから直接生産できず、これらの原料の供給力低下が懸念される。なお、プロピレンからは汎用プラスチックであるポリプロピレンなど、ブタジエンからは自動車タイヤなどに利用されるスチレンブタジエンゴムなど、ベンゼンからはプラスチックの原料であるスチレンなどが生成される。原料の転換による、新たな化学プロセスが要求されるとともに新たなビジネスチャンスもそこに生じているものと考えられ、各化学メーカーは、合成ガスやエチレン、アセチレンを原料とした新たな化学原料の合成プロセスの開発研究を進めている。

3.2 エチレンから製造される石油化学工業製品

3.2.1 エチレン

エチレンは sp^2 混成をもつ炭素同士が結合した化合物であり、 σ 結合と π 結合よりなる二重結合をもつ。 π 結合のエネルギーが高く、二重結合の結合エネルギー（146 kcal/mol）は σ 結合からなる通常の C-C 結合（83 kcal/mol）の二倍より小さい。そのため、大気下常温では安定な化合物であるが、多量化や酸化、求電子的な付加反応が進行しやすい。



また、金属とπ電子を供与した錯体を形成することで電子不足気味になり、求核剤の攻撃を受けやすくなる。エチレンより誘導される中間化合物と化学工業製品の生産系統図を示す（図3.2）。以下、反応の種類ごとに示す。

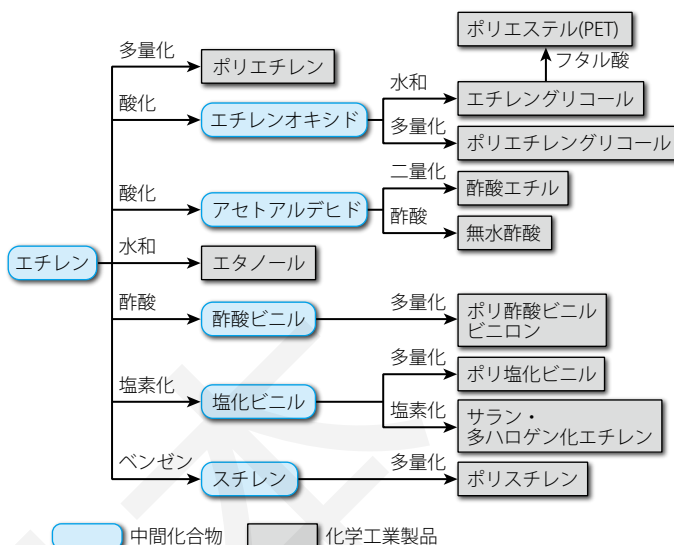


図 3.2 エチレンを原料とした主な石油化学工業製品の生産系統

3.2.2 多量化反応 (polymerization)

(1) ポリエチレン (PE) $[-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-]$

ポリエチレンは原料値段が安く、成形しやすく多用途に向き、比重の違った製品が自由に作り出せるなどの利点があり、最も多く利用されているプラスチックである。製法によって低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE)、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) などが作られ、それぞれの性質によって用途も異なっている (表 3.3)。

* ICI (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ) 社は、1926年ドイツのイーゲー・ファルベン (IG) 社の設立に対抗して、イギリスの四大化学工業会社ブリティッシュ染料、プランナー・モンド社 (アンモニア、ソーダ)、ノーベル・インダストリーズ社 (火薬)、ユナイテッド・アルカリ社 (肥料、ソーダ) が合併して誕生した。その後、イギリス連邦全体の総合化学会社として発展し、低密度ポリエチレン、ポリエステル繊維 (テリレン) (日本での商標テトロン) などの画期的新製品を開発した。2008年にオランダの化学メーカー、アクゾ・ノーベルの傘下へ入った。

1) 高圧法低密度ポリエチレン

ポリエチレン自体はすでに知られていたが、ICI社*が高温高圧下で生成することを再発見し、1939年に工業化された。重合はラジカル連鎖反応で進行する (図 3.3)。反応中間体が活性なラジカルのため、主鎖の水素を引き抜く (back biting) などにより枝分かれができやすい。長さの異なる枝分かれをもつため、結晶化が阻害され、低密度で曲げ弾性率の低い、柔軟性のあるポリエチレンとなる。レーダー用の高周波信

表 3.3 各種ポリエチレンの製法と特徴

品名	生成条件	密度	性質
低密度ポリエチレン (LDPE)	高温高圧下(190℃程度, 100 ~ 400 MPa) ラジカル開始剤(BPO や AIBN*) を用いる	~ 0.92	分岐が多く結晶化度が低いため軟らかく透明性が高い
高密度ポリエチレン (HDPE)	重合触媒(Ziegler-Natta 触媒や Phillips 触媒)を温和な条件(60 ~ 90℃, 1 ~ 3 MPa)	0.94 ~ 0.965	結晶性が高い熱可塑性樹脂に属する合成樹脂
直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)	重合触媒を用いて上記の条件で、エチレンに1-ブテンや1-ヘキセンなどを共重合させる	0.910 ~ 0.925	LDPE と HDPE の中間の性質
超高密度ポリエチレン(UHMWPE)	均一系メタロセン重合触媒(カミンスキー触媒)を用いる。重量平均分子量が約 100 万以上	0.94	高い耐衝撃性, 耐磨耗性, 耐薬品性, 自己潤滑性に優れる

*BPO (benzoyl peroxide), AIBN (2,2'-Azodiisobutyronitrile) 加熱状態で分解しラジカルを生成する試薬。

号ケーブルの絶縁などに使用された。この高圧によるラジカル重合は、様々な共重合(エチレン・酢酸ビニルなど)にも用いられている。

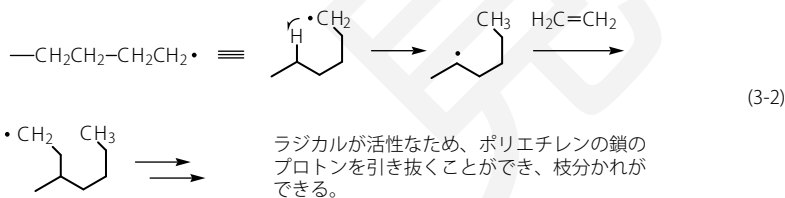
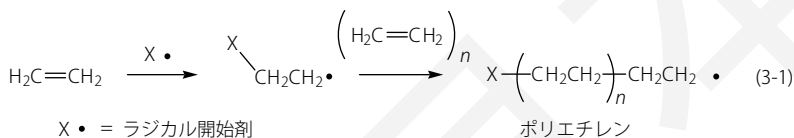


図 3.3 エチレンのラジカル重合の反応機構(3-1)と枝分かれを生じる機構の1つ“back biting”(3-2)。

2) チーグラー・ナツタ触媒^{*1}によるエチレンの重合とその発展

1953年, チーグラー^{*2}(独)らのグループは, より穏和な条件でのポリエチレンの合成を目的に様々な金属塩とトリエチルアルミニウムを混合する重合実験を検討した。その結果, チタンやジルコニウムの塩化物を用いたとき, 常温常圧という極めて穏やかな条件下で効率よくポリエチレンができることを見出した。生成したポリエチレンは枝分かれない高密度ポリエチレン(HDPE)であった(図3.4)。

チーグラーの触媒は, 四塩化チタン(TiCl₄)とトリエチルアルミニウム(Al(C₂H₅)₃)を混合することで調製する。ナツタ^{*3}(伊)はチー

*1 Ziegler-Natta

*2 K. Ziegler

*3 G. Natta