

早稲田応用化学会報

30 卷 76 号

昭和 38 年 12 月 発行

石 油 特 集 号

巻頭言	石油化学と化学者の夢	山 本 研 一	(1)
時 評	石 油 雑 感	牧 親 彦	(2)
報 文	シリカ・アルミナ触媒のキシレン異性化—活性におよぼす水分の影響—	岩 崎 隆 久	(4)
	重油—水蒸気反応におよぼす水素の影響—	吉富末彦・細村省三・保坂弘毅 森田義郎・山本研一	(12)
	高温における炭化水素の分解	吉富末彦・森田義郎・山本研一	(17)
論 説	エネルギー革命と化学工業の構造をかえるもの	山 本 研 一	(21)
綜 説	石油類の接触燃焼	吉 富 末 彦	(31)
	炭化水素部分酸化用ニッケル系触媒の構造の活性	竹 村 安 弘	(36)
講 義	緩 和 現 象	福 島 健 重	(45)
雑記事			(51)

早 稲 田 応 用 化 学 会

東京都・新宿区・早稲田大学第一理工学部応用化学科教室内

電 話 (341) 2141 ~ 9・4141 ~ 9

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 30, Dec. 1963 No. 76.

Original Paper

- Effects of Water on Xylene Isomerization Activity of Silica-Alumina Catalyst..... Takahisa Iwasaki
- Effect of Hydrogen for Heavy Oil-Steam Reaction
.....Suehiko Yoshitomi, Shozo Hosomura, Koki Hozaka,
Yoshiro Morita and Kenichi Yamamoto
- Cracking of Hydrocarbons at High Temperature..... Suehiko Yoshitomi, Yoshiro Morita
and Kenichi Yamamoto

Published by the Waseda Applied Chemical Society
c/o Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University, Tokyo, Japan.

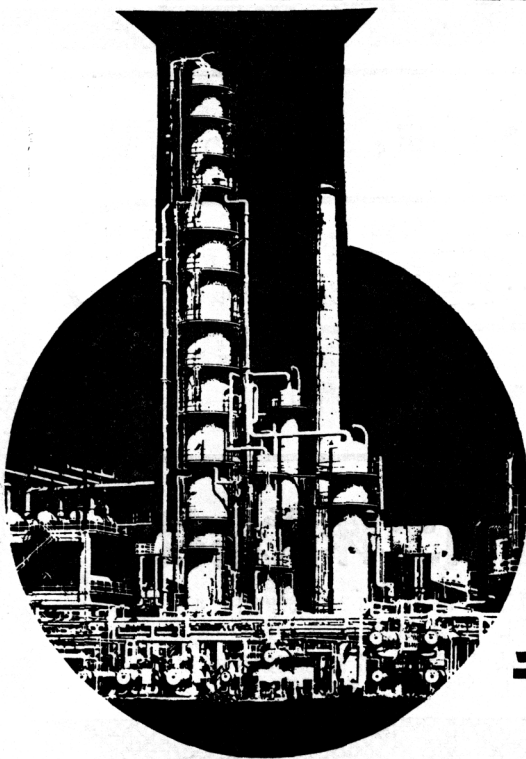
カーバイド，フェロシリコン，カルシウムシリコン
石灰窒素，配合肥料，酢酸，酢酸ビニール，ポバール
塩化ビニール，クロロプレン，ジシアンジアミド
メラミン，ホルマリン，ホルマール，アセチレン
ブラック，スチロール，苛性ソーダ，ポルトランド
セメント，アルミナセメント，無煙炭



電気化学工業株式会社

資本金 41億6,160万円

本社	東京都千代田区有楽町1-10（三信ビル）
	電話 東京（591）6451（代）
営業所	東京・大阪・福岡・名古屋・新潟
出張所	富山・長野・ニューヨーク
工場	青海・大牟田・本所・渋川・秋田（鋳業所）
研究所	東京都町田市・神奈川県鎌倉市



化学工場をつくる

最新の設備とすぐれた技術を誇る化学工場……ここから明日の新しい製品が生まれてゆきます。当社は、石油、石油化学、合成繊維から原子力まで、あらゆる化学工場をその企画から設計、製作、建設、試運転まで一貫して行なう現代の企業です。1,200名をこえる大技術陣は、人類の夢を実現させる工場を建設するために、力強い歩みを続けております。

総合化学プラント・メーカー



千代田化工建設

本 社 ● 東京赤坂田町 工 場 ● 川 崎

活 性 白 土.....石油、油脂の精製

ニ ッ カ ゲ ル L 親油性粘土、ペイント乳化安定剤
S 脱色、脱酸用シリカアルミナゲル

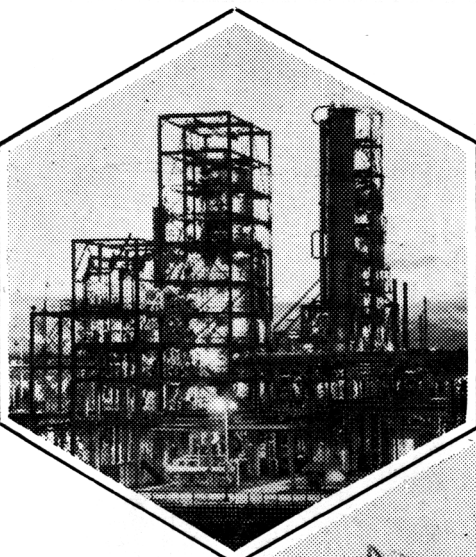
ニ ッ カ ペ レ ッ ト 油及び溶剤の微量水分吸着用
気体の吸湿乾燥用
水処理用



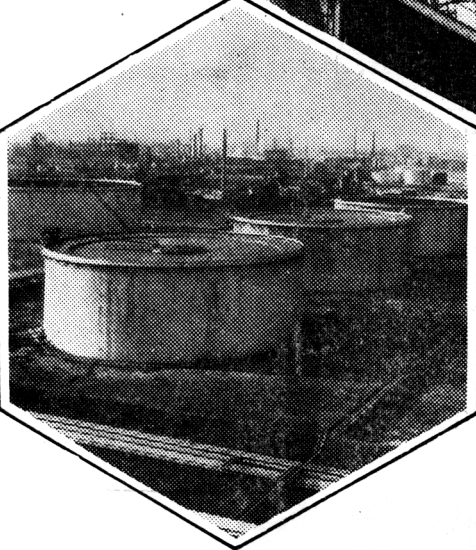
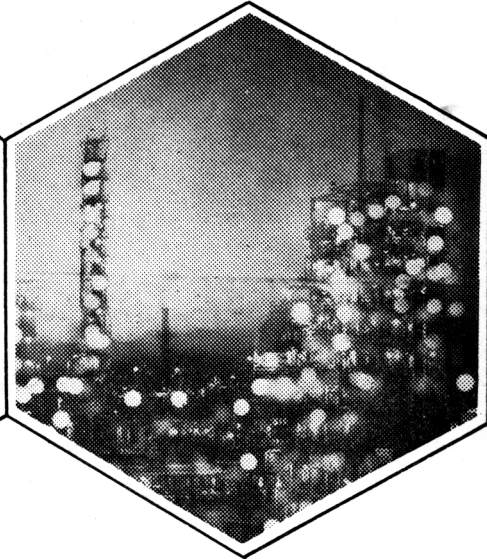
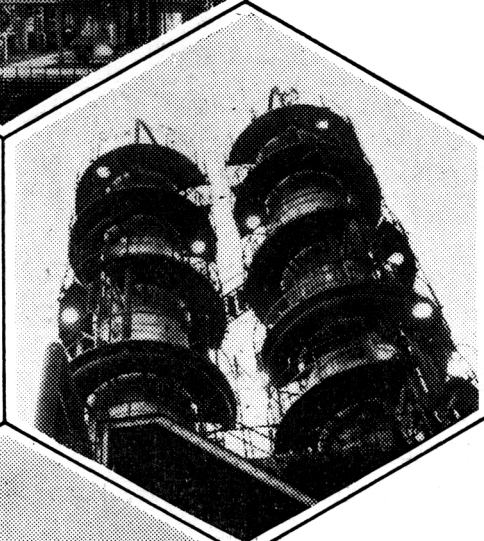
日本活性白土株式会社

本 社 東京都千代田区丸ノ内2の18(内外ビル)
TEL 東京 (281) 5516~8

青海工場 新潟県西頸城郡青海町字田海
TEL 青海 35番 351番



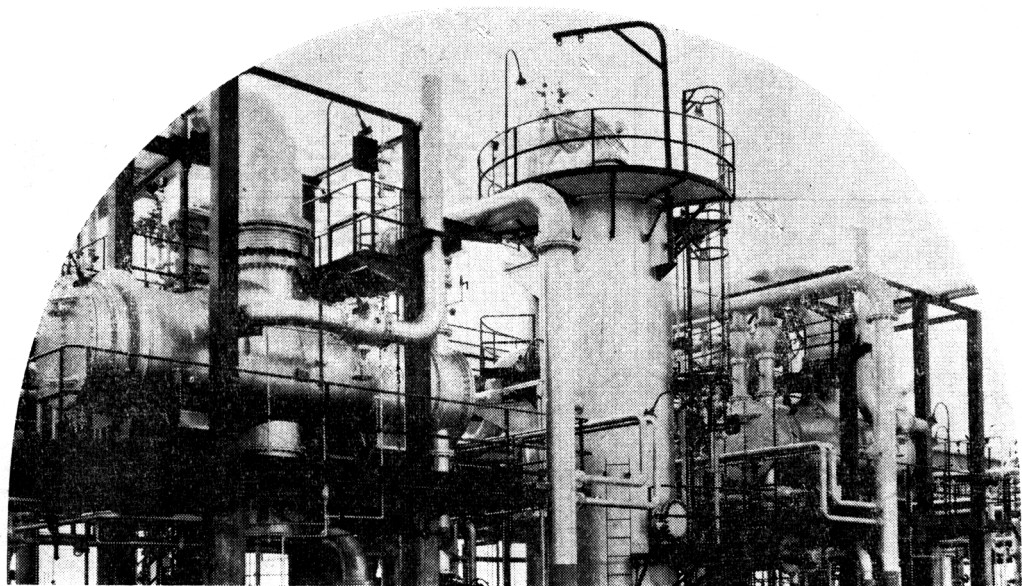
**躍進する若いエネルギー
伸びる昭和石油！**



はかり知れないほどの利用価値と、無限の可能性をもつ近代産業のにな手“石油” 石油は燃料や潤滑剤に使われるばかりではありません 薬品から衣類まで、私たちの常識をはるかに越えて広く活躍 日常生活のすみずみにまでゆきわたり、ますます重要視されています 昭和石油はこの強力なエネルギー源をあらゆる方面から研究 最新の設備と優秀な技術で最高の品質を作りだし、未来へ向って躍進をつづけています



昭和石油株式会社
昭和四日市石油株式会社



化学工場づくりなら……日本揮発油

—バルブの取替えから工場の全体計画まで—

新しい化学技術を工業化される時既——存の化学工場を改良される時——新しい化学工場を建設される時、日本揮発油をご活用下さい。

石油・石油化学からガス・石炭化学、油脂・食品工業までの凡ゆるプロセス工業分野において、日本揮発油が蓄積してきたプロセス開発・プラント設計・機器調達・プラント建設・メインテナンスの技術とノウ・ハウは貴社の工場づくりにきっと役立つでしょう。

ユニークなエンジニアリング会社



日本揮発油

本社 東京・新大手町ビル (211) 6441 (大代)

エンジニアリング事業所・横浜・研究所・横浜

石油化学と化学者の夢

山 本 研 一

物質は大きくわけると無機物質と有機物質とになるが、このうち有機物質は旧来、有機物により生成されるものと定義され、生物により生化学的方法以外の手段では人造困難とされてきたものである。しかし尿素合成以来、少しずつ人工的に有機化合物がつくられるようになり、それが最近では石油を原料とし石油化学という学術を基礎に、石油化学工業という新しい大産業が確立されて、ここに劃紀的に幾千種類におよぶ多数の人造有機化合物が経済的かつ大量に生産されるようになってきた。

少しオーバーな表現をすれば、昔、物を変えることを夢想した錬金術者以来の化学者の夢が、石油化学によって大規模に実現されることになったわけである。

衣食住など人間生活に不可欠の関係をもつ有機物質は綿花、羊毛などの天然繊維資源から米、麦、糖類などの天産炭水化合物や石炭、石油などの天産燃料資源に至るまで、多種多様であるが、いずれも有機物により生産された天然資源である。そしてこれらの天然有機資源の多くは今まで僅かに加工され、それも物理的の加工程度で使用されてきた。

しかしこれらの有機天然資源はいずれも有機物質であり、有機物質はこれを分類、単離してゆけば有機化合物となり、炭素、水素、酸素の3元素を主体とした有機化合物だけを考えてみても、その純粋化合物の個数は恐らく幾百万にものぼるであろう。したがって、逆に簡単な有機化合物を出発物質として、それをいろいろと反応させ、組合わせてゆけば多数の新しい有機化合物や有機物質を造ることが可能になる。例えばエチレンやプロピレンなどを出発物質として、数千種にのぼる有機化学製品の合成が可能となり、いわゆる石油化学工業という大きな新産業が誕生し、経済界や産業界の様相までも変革するようになった。

有機化合物はそれを単に調製するというだけならば、合成化学の原理に従えばよいわけであるが、経済的、工業的という条件がつくと、種々の制約を受ける。出発物質となる有機化合物としては、1)安価であること。2)多量に得られること。3)化学構造が簡単なこと。4)出発物質となる有機化合物が適度の

活性を持っていること、すなわち化学的に不活性で反応性に乏しくても、またあまり活性が強すぎて不飽和で、現在の学問や技術で処理しきれないのもでも、不適当である。5)工学的に取り扱いが簡単なものであること、などが主な必須条件となろう。そして1)、2)の要件に適する天然資源としては、燃料にする位であるから、石炭と石油が最適である。さらに3)以上の条件までも満足せしめるものとなると、石油化学工業の現在の出発物質になっているエチレン、プロピレンなどのオレフィン系炭化水素などの炭化水素ガスということになる。そしてこのようなオレフィン系炭化水素を得る天然資源としては、石炭は芳香族核を主体とした複雑な化学構造のもので、簡単にはオレフィン系炭化水素などに分解し難いので、結局、現在の所では石炭より石油のほうが原料資源として適格で、石油化学工業が開発されたわけである。

これに関連して、現在の所、有機化学製品の出発原料として、不適格と考えられている石炭の活用は如何にすれば良いであろうか。それについて筆者の一つの夢を述べてみよう。

天然石油は石炭に比し水素に富み、飽和の炭化水素を主体とするので安定ではあるが、化学的には不活性である。そこで石油を適度に脱水素して反応性を高め、利用度を増加せしめる反面、一方で得られる水素は水素源として、これを不飽和度の高い有機物質や石炭の水素添加に利用する。すなわち、この脱水素で得られた水素を石炭に付加し、同時に石炭を分解して適度の不飽和性と簡単な構造をもつ炭化水素がもし、仮りに造りうるとすれば、現在の石油化学工業に代り、同じ行き方で、新しい意味の石炭化学工業の開発もできるのではなからうか。すでに石油工業ではナフサの脱水素、改質反応を行なわせ、副産する水素は石油精製に利用されている。この副産水素の量も今後の石油工業の拡大発展とともに、一層大量になるであろうから、前述の構想のもとに石炭と石油はその長短両所を補い合い、両産業が別々に孤立して競争することをやめ、互に連れ合い発展してゆけないものかと夢想している次第である。(昭38. 12. 7 記)

石 油 雑 感

牧 親 彦*

現代の文化は石油の波の上に浮ぶ不夜城である。エネルギー源として、また、衣食住に必要な物資の給源であるところの化学工業の原料として、石油の受持つ比重は大きい。近代以降の民族発展の跡をふり返ってみると、その歴史の裏には硝煙の残臭とともに、石油の臭気が漂っていることは否めない。恐らく将来も正義と人道の名のもとで、石油をめぐる激しい争奪が地球上の人類の間で行なわれる運命が宿されているという予感がする。

われわれの祖先が熱の発生方法を発見し、熱によって火をつくることを覚えたことによって、人類はホモサピエンスたる資格を確立した。道具を使う動物、 $\equiv$ 人 $\equiv$ は更に火を使うことによって文化を生み出し、地上の覇者たるの礎を固めた。

近世物理学の驚異的な発展によって、自然の最大の秘密であった原子の懐にとびこみ、そのエネルギーを開放し、更に核融合エネルギーの調整への歩みをつづけて永遠のエネルギーの獲得をめざしているが、少くとも現在の段階では熱エネルギーの直接の取得は可燃物の利用（酸素と特定物質との化学反応）が一般的であり、現在その主力をなすものが石油であることは異論があるまい。冒頭にも述べたように石油は熱源としてのみならず、化学工業原料として極めて重要になって来ており、今日のわれわれの生活を石油から切り離して考えることは出来ない。

近年における我が国の石油消費の増加は次のように目覚ましいものがある。

昭和25年	200万軒/年	昭和35年	2,677万軒/年
// 30年	1,000	// 37年	4,738

そして将来の見込は次のようである。

昭和40年 7,200万軒/年 昭和43年10,600万軒/年
即ち、5年後には昭和30年頃の10倍、そして現在の2倍にもなろうという伸びが期待されている。

次にエネルギー供給構造の変化を見てみよう。

	水力	石炭	石油	天然ガス	其他
昭和25年	32.7%	51.1%	6.3%	0.1%	9.8%
昭和30年	30.2	44.5	17.7	0.3	7.3
// 35年	22.3	39.1	34.1	0.7	3.8
// 37年	21.6	34.7	39.6	1.2	2.9

将来の予想として石油の占める構成比は、昭和40年には55%、昭和45年には65%となっており、いかに大きな変化が現在進みつつあるか、その一端を知ることが出来るよう。

また、石油化学向けに要求されるナフサは、

昭和32年	35千軒/年	昭和35年	853千軒/年
// 33年	268	// 36年	1,322
// 34年	635	// 37年	2,220

と、逐年著増を見ており、今後の見込は、昭和40年には約520万軒/年、昭和42年には約720万軒/年というような予想が立てられている。このような基盤に立って、産業構造調査会などにおいて、今後の化学工業の再編成の方向を決定するに当たり、石油化学を主軸として将来の秩序の確立を図ることを強く認めていることは、全化学工業の発展成長の進路を示すものである。全化学製品中、石油化学製品の占める割合は、昭和32年頃は0.3%位であったものが、38年現在では12.0%位にまで達している。米国では現在60~62%、英国では30%に達しているといわれており我が国も今後の発展は期して待つべきであろう。

エネルギー源として、又、化学工業原料として、石油が何故にこのように重要な地位を占めるに至ったかということは、此処に今、述べる必要はないと思う。とにかく、現今および将来の文明の根源を石油が握っていることは間違いない。

一面、いくつかの問題の影が、旺盛な石油需要の上に交錯して、時には本質を錯覚することもあることを反省する必要がある。

石油資源の開発は第二次大戦後極めて意慾的に行なわれ、且つ新しい探鉱技術の成果と合せて産油量は著増し、将来は石油など存在しないと考えられていたサ

* 日本石油KK常務取締役（昭和4年卒業）

ハラ砂漠のようなところにさえ、大規模な油田が発見されるなど、石油の生命は決して悲観すべきではない。しかしながら、資源の利用はあくまでその有効性と価値評価の適正を考えなければなるまい。

わが国は石油の貧産国で、原油の大部分は輸入に仰がざるを得ないにもかかわらず、消費については甚だ放漫な意識しかないように見受けられる。例えば原油生焚きの如きは、原始的資源利用形態への逆行であって、知性なき消費方式といわねばならない。自動車産業とガソリン消費の関連、またナフサ問題など、石油業界との微妙な関係はあるにせよ、合理化の道はない

ものであろうか。

また、最近の生産集団、いわゆるコンビナート形態の発展と共に、各方面の地域開発計画において、石油と石油化学、あるいは電力、鉄鋼とのコンビナート構想に基づく計画は実に多く目につく。これがこの儘に将来の生産パターンとして実行に移されるならば、憂慮すべき産業経済上の混乱が生じないとも限らない。高度成長を目指すわが国の産業に対し、種々の面で石油の占める役割は大きいだけに、適正な識見と合理性の上に立った総合的計画の確立を望むものである。

山本・森田両教授ら学会技術賞受賞

すでに学会誌などで御承知の方も多いと思いますが、本応用化学科の山本、森田両教授は石油より合成ガス、都市ガス製造を目的とした炭化水素の部分酸化反応の研究およびその新しい国産技術の確立に対して、昭和36年度燃料協会技術賞を、また日本化学会の化学技術賞を今年早稲田大学で開催された日化第16年会の席上において賞与された。この研究は山本・森田研究室、東大山口研究室、東京瓦斯KK中研、九州耐火煉瓦KK研究部の4者の共同により10年近くにわたり行なわれた、石油をガス化して都市ガスなどをつくる基礎から工業的な実装置にいたるまでの研究である。この研究をもとに現在、東京瓦斯の豊州工場に世界最大の規模を誇る接触式油ガス装置が稼働している。また開発された触媒は国内の多くの瓦斯会社で用いられている。

応化の卒業生である岩崎隆久氏も国産技術によるパラキシレン製造法確立のための基礎研究で昭和35年度の燃料協会技術賞を受けられた。これはキシレンの異性化によりテトロンの第1段階の原料であるパラキシレンを製造する方法で、石油化学工業において劃期的なものといわれ、これまた新しい国産技術で、すでに丸善石油化学において実装置が稼働している。



(昭和38年11月30日受理)

岩 崎 隆 久^{*}Effects of Water on Xylene Isomerization Activity of Silica-Alumina Catalyst
by Takahisa Iwasaki

〔Abstract〕

Effects of water on xylene isomerization activity of silica-alumina chrome bead catalyst grade 37 were studied.

The conclusions are as follows.

- (1) The decrease in water content of the catalyst reduces its ability to promote the isomerization.
- (2) This must mean that the water lost is associated with the active sites on the catalyst.
- (3) When dried to lower water content, the remaining water may exist largely as inactive SiOH.
- (4) Small quantities of fixedly adsorbed water can activate Lewis acid sites for the chemisorption of xylenes.

Fixedly adsorbed water is playing the same role as water, hydrogen halides and other co-catalysts in the case of aluminium halides.

- (5) Acid sites of silica-alumina catalyst are playing as Brønsted acids for the isomerization of xylenes.

1 緒 言

固体酸触媒の活性が、その酸性に起因すると考えられるとき、その触媒を固体酸触媒といっている。酸性を示す固体は多数知られているが、それに基づく活性を示すものとしてシリカ・アルミナ、シリカ・マグネシアおよびアルミナ・ボリアがよく知られている。それらの活性の原因となっている酸の種類が Brønsted 酸に属するか、あるいは Lewis 酸に属するかに関してすでにいくつかの研究が行われ、議論の対象となっているが、まだ決定的な解決を見るにはいたっていない。

この研究は、シリカ・アルミナ触媒について、キシレン異性化活性を測定し、これと触媒表面における水分の結合状態との対応を調べ、それに基づいてシリカ・アルミナ触媒の活性の原因となっている酸の種類について考察を加えたものである。

2 実験方法および実験結果

この研究で用いた試料触媒は、クロムビード G37 (Socony mobil Oil Co. 製) で、微量の酸化クロムを含むシリカ・アルミナ触媒である。

触媒表面における水分の結合状態と触媒活性との関係を検討するために次のような18種の試料を調製した。表1にそれら18種の試料の比表面積、細孔全容積、細孔平均半径の値を示した。

比表面積 (S_g) および細孔全容積 (V_g) の測定には等温吸着装置を用い、エチルエーテル蒸気を触媒に20°Cで吸着させ、その吸着量を石英製スプリングバランズを用いて重量法によって求めた。比表面積はB. E. T. 法によって算出し、また細孔全容積は各相対圧に対応するエチルエーテルの吸着量を外挿して得た飽和吸着量をエチルエーテルの密度で除して算出した。細孔平均半径 ($\bar{r}$) は次に示す関係式から算出した。

$$\bar{r} = 2V_g/S_g \quad (1)$$

都合のよいことには18種のいずれの試料ともほとんど同一の比表面積、細孔全容積、細孔平均半径を示していた。ビード粒子の平均半径もほぼ同一で、4.1 μm であった。

表2に、それら18種類の試料を用いて行ったキシレン異性化反応によって得られた生成物のガスクロマトグラフ分析 (ジノルマルオクタリフタレイトーセライ

* 工業技術院 資源技術試験所

触媒番号	触 媒 加 熱 処 理 条 件	比表面積 (m^2/g)	細 孔 容 積 (cc/g)	細 孔 平 均 半 径 ($\text{\AA}$)
1	未 処 理	168	0.417	49.8
2	室温真空処理	168	0.417	49.8
3	427°C 2 hr 乾燥気流中で加熱	168	0.417	49.7
4	500°C //	166	0.414	50.0
5	600°C //	162	0.410	50.5
6	700°C //	161	0.408	50.6
7	800°C //	160	0.406	50.6
8	800°C 2 hr 乾燥気流中加熱後再水和	160	0.406	50.6
9	800°C 2 hr 乾燥気流中加熱後再水和 さらに427°C 2 hr 乾燥気流中加熱	160	0.405	50.7
10	800°C 2 hr 乾燥気流中加熱後再水和 さらに600°C 2 hr 乾燥気流中加熱	159	0.402	50.7
11	未処理触媒に水和	168	0.417	49.8
12	427°C 2 hr エレマ炉中加熱	165	0.413	50.1
13	600°C //	162	0.409	50.6
14	800°C //	158	0.402	50.7
15	800°C 2 hr エレマ炉中加熱, 再水和, 427°C 2 hr 乾燥気流中加熱	158	0.402	50.7
16	800°C 2 hr エレマ炉中加熱, 再水和, 600°C 2 hr 乾燥気流中加熱	158	0.400	50.8
17	800°C 2 hr エレマ炉中加熱, 427°C 2 hr 乾燥気流中加熱	158	0.402	50.7
18	800°C 2 hr エレマ炉中加熱, 600°C 2 hr 乾燥気流中加熱	158	0.400	50.8

トカラム, 130°C) による組成分析結果 (mol%) を示した。

使用した反応装置は連続式常圧接触反応装置 (反応管は内径 27mm, 外径 35mm, 長さ 1,000 mm の石英管) で, みかけの触媒充填部容積は 120cc, 原料通油量は 60cc, 通油時間は 60min, 温度は 427°C, 圧力は常圧, 液空間速度は 0.5cc/cc/hr であった。原料は 3 度キシレンからスルホン化法によって分離した m-キシレンで, ガスクロマトグラフ分析および熱分析 (融点測定)¹⁾ によるその組成はエチルベンゼン 0.2mol%, m-キシレン 98.0mol%, p-キシレン 1.8mol% であった。

p-および m-キシレンの減少量すなわち o-キシレンの増加量から触媒充填層単位容積あたりの反応速度定数 k_v ($\times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$) を求め, 触媒充填層のみかけの密度 (g/cc), 触媒単位表面積あたりの反応速度定数 k ($\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{sec}$) すなわち触媒固有の活性など²⁾ と

ともに表 3 に示した。以下触媒活性というのは触媒単位表面積あたりの反応速度定数をさすことにする。

なお, すべての試料の n-ブチルアミン滴定法による全酸性度はいずれも 0.22meq/g であった。ただし, この値は, 微粉碎してから, 140°C で 2 hr 乾燥した触媒に対する値である。

表 1 ~ 3 の加熱処理条件のうちエレマ炉と書いたのは, エレマを発熱体とする炉を用いたもので, 普通の空気中で加熱および冷却を行った。乾燥空気と書いたものは, 反応管を用い, 乾燥空気中で加熱および冷却を行ったものである。

表 3 について水分子の結合状態と触媒固有の活性との関係を説明する。触媒 1 は未処理試料である。触媒 2 は未処理試料から物理吸着水を脱離させる目的で室温で真空排気した触媒で, 18 種の触媒中最も高い活性を示している。触媒 3 ~ 7 は乾燥空気中でそれぞれ, 427, 500, 600, 700, 800°C で各 2 hr 加熱処理した触

表

触 媒 番 号	1	2	3	4	5	6	7
触媒加熱処理条件	未 処 理	室 温 真 空 処 理	427°C 2 hr 乾 空 燥 気	500°C 2 hr 乾 空 燥 気	600°C 2 hr 乾 空 燥 気	700°C 2 hr 乾 空 燥 気	800°C 2 hr 乾 空 燥 気
反応生成物 mol%							
C ₆ ベ ゼ ン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.0
C ₇ ト ル エ ン	7.6	9.2	9.0	8.6	6.8	4.1	1.5
C ₉ {	1, 3, 5-トリメチルベンゼン	1.7	2.3	2.1	2.0	1.1	0.4
	1, 2, 4-トリメチルベンゼン	4.5	5.4	5.0	4.8	2.5	1.1
	1, 2, 3-トリメチルベンゼン	0.5	0.6	0.5	0.5	0.2	0.1
C ₁₀ 芳 香 族	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.0
C ₈ {	エ チ ル ベ ン ゼ ン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	p- お よ び m- キ シ レ ン	67.8	64.9	66.4	67.9	73.8	81.1
	o- キ シ レ ン	17.3	17.0	16.4	15.6	13.2	10.6
キシレン中の o- キシレンの割合	20.3	20.8	19.8	18.7	15.2	11.6	7.8

表

触 媒 番 号	1	2	3	4	5	6	7
触 媒 加 熱 処 理 条 件	未 処 理	室 温 真 空 処 理	427°C 2 hr 乾 空 燥 気	500°C 2 hr 乾 空 燥 気	600°C 2 hr 乾 空 燥 気	700°C 2 hr 乾 空 燥 気	800°C 2 hr 乾 空 燥 気
触媒充填層みかけの密度 (g/cc)	0.77	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
異 性 化 平 衡 到 達 率 (%)	83.2	85.1	81.1	76.6	62.3	47.5	32.0
単位容積あたりの反応速度定数 $k_v (\times 10^{-2} \text{sec}^{-1})$	11.6	12.4	10.8	9.4	6.3	4.2	2.5
拡 散 定 数 $D (\times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{sec}^{-1})$	1.24	1.24	1.24	1.25	1.26	1.26	1.26
無 次 元 の 変 数 h	0.55	0.59	0.54	0.51	0.41	0.33	0.25
表 面 利 用 率 f	0.91	0.90	0.91	0.92	0.95	0.97	0.98
単位表面積あたりの反応速度定数 $k (\times 10^{-8} \text{cm}/\text{sec})$	9.9	11.5	9.9	8.6	5.7	3.7	2.3

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
800°C 2 hr 乾 燥 空 氣 再 水 和	800°C 2 hr 乾 燥 空 氣 再 水 和 427°C 2 hr 乾 燥 空 氣	800°C 2 hr 乾 燥 空 氣 再 水 和 600°C 2 hr 乾 燥 空 氣	未 処 理 水 和	427°C 2 hr エレマ炉	600°C 2 hr エレマ炉	800°C 2 hr エレマ炉	800°C 2 hr エレマ炉 再 水 和 427°C 2 hr 乾 燥 空 氣	800°C 2 hr エレマ炉 再 水 和 600°C 2 hr 乾 燥 空 氣	800°C 2 hr エレマ炉 427°C 2 hr 乾 燥 空 氣	800°C 2 hr エレマ炉 600°C 2 hr 乾 燥 空 氣
0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
4.2	7.9	5.0	5.7	9.9	7.9	4.9	7.6	6.6	4.8	4.7
1.0	1.7	1.1	1.3	2.3	1.7	1.1	1.6	1.5	1.0	1.0
2.4	4.4	2.8	3.0	5.6	4.8	2.6	4.1	3.5	2.6	2.5
0.2	0.5	0.3	0.3	0.6	0.5	0.2	0.4	0.3	0.2	0.2
0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
79.6	70.7	80.0	75.0	64.2	70.1	81.8	71.4	77.4	82.2	82.6
12.2	14.4	10.4	14.3	16.8	14.6	9.0	14.5	10.3	8.8	8.6
13.3	16.9	11.5	16.2	20.7	17.2	9.9	16.9	11.7	9.7	9.4

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
800°C 2 hr 乾 燥 空 氣 再 水 和	800°C 2 hr 乾 燥 空 氣 再 水 和 427°C 2 hr 乾 燥 空 氣	800°C 2 hr 乾 燥 空 氣 再 水 和 600°C 2 hr 乾 燥 空 氣	未 処 理 水 和	427°C 2 hr エレマ炉	600°C 2 hr エレマ炉	800°C 2 hr エレマ炉	800°C 2 hr エレマ炉 再 水 和 427°C 2 hr 乾 燥 空 氣	800°C 2 hr エレマ炉 再 水 和 600°C 2 hr 乾 燥 空 氣	800°C 2 hr エレマ炉 427°C 2 hr 乾 燥 空 氣	800°C 2 hr エレマ炉 600°C 2 hr 乾 燥 空 氣
0.84	0.73	0.73	0.84	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
54.5	69.3	47.1	66.4	84.3	70.5	40.6	69.3	48.0	39.8	38.5
5.1	7.7	4.1	7.1	12.3	7.9	3.4	7.7	4.3	3.3	3.2
1.26	1.26	1.26	1.24	1.25	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26
0.34	0.45	0.33	0.40	0.58	0.46	0.30	0.46	0.34	0.29	0.29
0.96	0.94	0.97	0.95	0.90	0.93	0.97	0.93	0.96	0.97	0.97
3.9	6.9	3.7	5.3	11.2	7.2	3.1	7.2	3.9	2.9	2.9

媒で図1からわかるように加熱処理温度が高くなるほど触媒固有の活性は低下している。これは酸性点における化学吸着水の脱離による活性低下であろうと一応解釈した。触媒3～7の中で最低の活性を示した触媒7すなわち800℃ 2hr乾燥空気中加熱処理触媒に室温で2昼夜飽和水蒸気を吸着させた(デシケーターの底に水を、皿の上に触媒をおいた)ものが触媒8で、その触媒をさらに427℃ 2hr乾燥空気中で加熱したものが触媒9、600℃ 2hr乾燥空気中で加熱したものが触媒10である。触媒8では、再水和によってある程度、活性が回復している。触媒9の結果は物理吸着水の脱離によって触媒8よりも活性が上ったことを示している。しかし触媒10のように第2次加熱処理温度が高すぎると化学吸着水の脱離によって活性が低下するものと考えられる。触媒9では、触媒活性がほぼ完全に回復するかも知れないと期待したのであるが、期待どおりには回復せず、触媒4と触媒5との中間の活性すなわち直接500～600℃で2hr乾燥空気中で加熱した触媒程度の活性を示した。これは室温で飽和水蒸気水を吸着させたので、化学吸着の速度がおそく化学吸着が十分に進行していなかったことによるものと考えられる。しかしとにかく再水和することによって触媒活性がある程度回復することがわかった。触媒11は未処理試料に水和させた触媒で未処理試料(触媒1)よりも活性が低いのであるが、これは、物理吸着水による活性低下を示すものと考えられる。触媒12～14はエレマ炉中で2hr加熱処理した触媒で、触媒3、5、7と似た傾向を示している。触媒15、16(再水和処理は8、9、10と同じ)は触媒9、10と同様な結果を与えている。触媒17、18の活性と触媒15、16の活性とを比較すれば、再水和によって触媒活性が回復することが明らかにわかる。

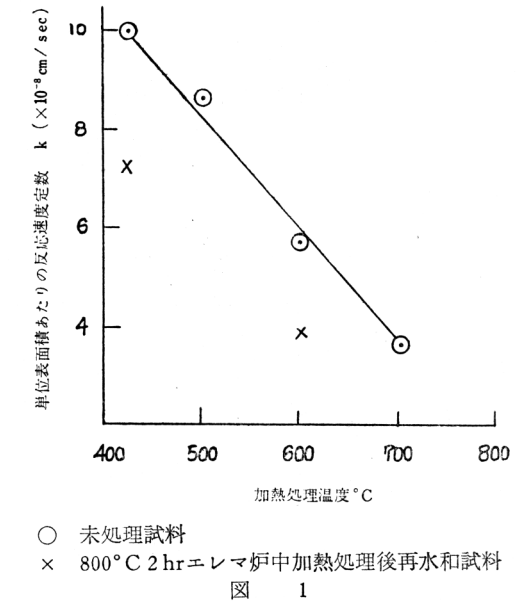
水分と触媒活性との関係をさらに明らかにするため、触媒の含水量すなわち灼熱減量と触媒固有の活性との関係を調べてみた。meq/gで表わした含水量は、石英製スプリングを用いて測定した。触媒を石英製の皿に入れてスプリングに吊し、空气中で温度を上昇させ(20℃/5min)、所定の温度たとえば427,500,600,700℃で各2hr加熱したのち、読取顕微鏡で測定し、ついで10⁻²mmHg程度の真空となし、800℃まで温度を上昇させて、そのときの減少量から所定の温度で各2hr乾燥空気中で加熱処理した触媒の灼熱減量を求めた。

実験試料は未処理触媒すなわち触媒1および800℃ 2hrエレマ炉中加熱処理後再水和触媒を用いた。その結果を表4、図1～3に示した。図においては未処理

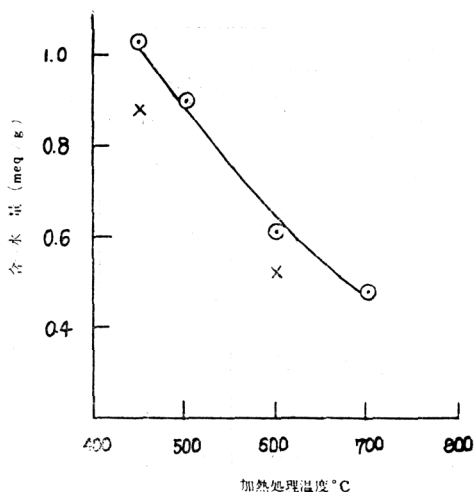
表 4
未 処 理 試 料

加 熱 処 理 件 温度 (°C)	時間 (hr)	含 水 量		触媒単位表面積あたりの反応速度定数 k (×10 ⁻⁸ cm/sec)	300℃におけるピリジン化学吸着量 (meq/g)
		(wt %)	(meq/g)		
427	2	1.86	1.03	9.9	0.12
500	2	1.62	0.90	8.6	0.11
600	2	1.11	0.61	5.7	0.09
700	2	0.87	0.48	3.7	0.08

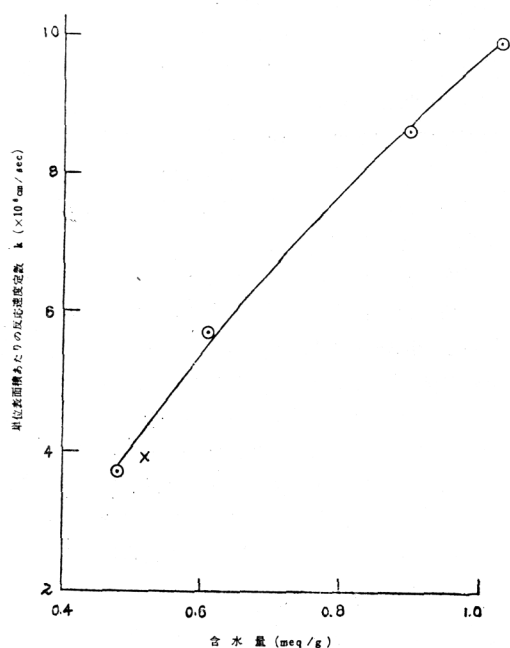
800℃ 2hrエレマ炉中加熱処理後再水和試料					
加 熱 処 理 件 温度 (°C)	時間 (hr)	含 水 量		触媒単位表面積あたりの反応速度定数 k (×10 ⁻⁸ cm/sec)	300℃におけるピリジン化学吸着量 (meq/g)
		(wt %)	(meq/g)		
427	2	1.59	0.88	7.2	0.10
600	2	0.93	0.52	3.9	0.08



試料を 427, 500, 600, 700℃で各2hr乾燥空気中で加熱処理した触媒の灼熱減量を○印で、800℃ 2hrエレマ炉中加熱処理後再水和試料を 427, 600℃で各2hr加熱処理した触媒の灼熱減量を×印で示した。これらの結合水は酸性点に強く吸着している水すなわち化学吸着水のほかに表面水酸基のかたちで結合している構造水を含んでいるものと考えられる。図2では横軸に加熱処理温度、縦軸に含水量をとった。図1と図2とを比較するために組合せたものが図3である。



○ 未処理試料
× 800°C 2hr エレマ炉中加熱処理後再水和試料
図 2



○ 未処理試料
× 800°C 2hr エレマ炉中加熱処理後再水和試料
図 3

図3では、横軸に含水量、縦軸に触媒固有の活性をとった。図3では、未処理試料に由来する触媒はほぼ同一曲線上にのっているが、800°C 2hr エレマ炉中加熱処理後再水和試料に由来する触媒はその曲線からはずれている。

表4および図2～3からわかるように未処理試料に由来する触媒はもとより再水和試料に由来する触媒の

含水量の値も後述する300°Cにおけるピリジン化学吸着量の値に比べればずっと大きな値である。先に、加熱処理温度が高くなるほど触媒固有の活性が低下するのは、化学吸着水の脱離による活性低下であろうと一応解釈したが、これが事実ならば、脱水触媒の触媒活性を回復させるのに必要な再水量は大体において酸性度の差に対応する程度の量の水で足りるはずである。そこで、実際にその程度の水で足りるかどうか検討を加えることにした。また、前述の室温再水和処理では、触媒活性を十分に回復させることができなかった。これは再水和日数が2日間だったので、化学吸着が十分に進行していなかったためと考えられる。そこで再水和日数を延長し、触媒活性がどの程度まで回復するか調べてみることにした。前述したように、クロムビード触媒G37は、加熱処理によって比表面積、細孔全容積などが、ほとんど変化しなかったから、反応生成物組成だけで異性化活性を表わしても実際上差支えはない。

そこで今度は、実験を簡単にするため、内容積194ccの日東高圧株式会社製の誘導回転式オートクレーブを使用して反応を行わせた。原料としてo-キシレン0.1molをとり、その10wt%の触媒、0.1molの水素とともにオートクレーブに詰め、温度350°C、時間1hr、回転数500～550r.p.m.で反応を行わせた。o-キシレンの減少量mol%すなわち生成油キシレン中のp-およびm-キシレンのmol%で触媒活性(キシレン異性化活性)を表わすことにした。実験結果を表5に示した。

ピリジン化学吸着量は、石英製スプリングバランスを用い、重量法で測定した。真空下、300°Cで加熱し、排気をやめてピリジン蒸気を吸着させたのち、その温度で真空排気し、重量変化が認められなくなったときの重量増加分を300°Cにおける化学吸着量とした。

再水量は、石英製スプリングバランスを用い、重量法で測定した。真空下、所定温度で加熱し、排気をやめて飽和水蒸気にさらしたのち、その温度で真空排気し、重量変化が認められなくなったときの触媒重量増加分を所定温度における再水量とした。

表5を見れば、800°C 2hr エレマ炉中加熱処理によって活性が低下した触媒も、53日の室温再水和処理(デシケーターの底に水を、目皿の上に触媒をおいた)によって直接427°Cで2hr エレマ炉中で加熱した触媒程度の活性にすなわちかなりの程度に回復したことがわかる。また、800°C 2hr エレマ炉中加熱処理触媒が100°C、150°Cにおける吸着および真空排気によ

触媒 番号	触媒加熱処理条件	触媒再水和条件	吸着温度 における 再水和量	反 応 生 成 物		300°Cにお けるビリジ ン化学吸着 量
				生成物中の C ₈ 芳香族	キシレン中の p-および m-キシレン	
2	室温 真空 排気		(meq/g)	(mol%)	(mol%)	(meq/g)
12	427°C 2 hr エレマ炉			80.2	54.7	0.12
13	600°C 2 hr エレマ炉			81.0	51.4	0.12
14	800°C 2 hr エレマ炉			86.4	39.2	0.10
	未 処 理			88.2	30.0	0.07
	800°C 2 hr エレマ炉	吸着, 室温, デシケーター中, 水の上53day, 真空排気		81.0	54.3	0.12
	800°C 2 hr エレマ炉	吸着, 室温, デシケーター中, 水の上53day, 真空排気		85.3	48.3	0.12
	800°C 2 hr エレマ炉	吸着 20°C 24hr, 真空排気 20°C	0.76	86.0	34.2	
	800°C 2 hr エレマ炉	吸着 100°C 1 hr, 真空排気 100°C	0.05	85.1	40.8	
	800°C 2 hr エレマ炉	吸着 150°C 1 hr, 真空排気 150°C	0.03	86.6	36.6	

って酸性度の差に対応する程度の再水和量で, 直接 600°C 2 hr エレマ炉中加熱処理触媒と同程度の活性に回復したことがわかる。

3 考 察

実験結果を補足する意味で, 他の研究報告から参考事項を二, 三あげてみる。

Basila³⁾ はシリカ・アルミナ触媒表面の赤外線吸収について研究し, 次のようなことを述べている。シリカ・アルミナの高度に脱水した試料では, OH 伸縮振動領域には吸収帯は一つしか見られない。このことは高度に脱水した試料では, 表面水酸基は, 試料に多く含まれているところの珪素原子に結合していることを意味している。高度に脱水したシリカ・アルミナと水との相互作用については, 強く吸着した水は酸性点に分子状で保持されており, 酸性点と表面水酸基とは充分にはなれているから強く吸着した水は表面水酸基と水素結合を起さないと論じている。その根拠は次のとおりである。高度に脱水したシリカ・アルミナを 150°C で 12mmHg の水蒸気に 1 hr さらに, 同じ温度で 1 hr 排気した。こうして水を強く吸着させたのであるが, 吸着後のスペクトルは 150°C で脱水した場合のそれと一見類似している。しかし, 吸着前後において SiOH (OH 伸縮振動) に基づく吸収の強さには変化を認めなかったのに対し, 高度に脱水した触媒と 150°C で脱水した触媒との間には SiOH に基づく吸収の強さに変化があった。

Hindin, Oblad および Mills⁴⁾, Haldeman および Emmett⁵⁾ は強く吸着した水の触媒活性におよぼす影

響について研究を行っている。

アルミナ触媒は, 高温, 真空排気することによって始めて酸性点を生じ, シリカ・アルミナ触媒とほぼ同程度の酸性度を示すにもかかわらず, 接触分解その他に対してはシリカ・アルミナ触媒と異なり活性を示さないということはすでに知られている。

Hirschler および Schneider⁶⁾ は, Benesi 法で pK_a の異なる種々の指示薬を用いて触媒表面の酸強度分布を測定し, 表 5 に示したような結果を得ている。表 5 を見れば, dry (脱水 500°C) のアルミナ触媒は強い酸性点を多量に持っているが, wet の状態 (脱水 500°C, 再水和, デシケーター中, Drierite 上, 4 日) ではアルミナ触媒はほとんど酸性を示さず, アルミナの酸性点は水との親和性がきわめて強いことがわかる。しかるにシリカ・アルミナ触媒では, 表 5 からわかるように再水和前後において, アルミナ触媒に見られたようないちじるしい差異は認められない。

表 6

表面酸の強さの分布 (meq/g)

触 媒	M-46 シリカ・アルミナ		F-10 アルミナ		白金・アルミナ 改質触媒	
酸の強さ H_0 関数	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet
3.3 ~ -3	0.05	0.025	0	0.02	0	0.45
-3 ~ -8.3	0.04	0.08	0.01	0	0.04	0
< -8.3	0.18	0.14	0.28	0	0.61	0
全酸性度, < 3.3	0.27	0.245	0.29	0.02	0.65	0.45

第 2 章で述べた実験結果に他の研究報告を合せて考察すると, シリカ・アルミナ触媒の酸性点は次のよう

なものと考えられる。水分子を吸着していないシリカ・アルミナ触媒の酸性点は図4に示すような Lewis

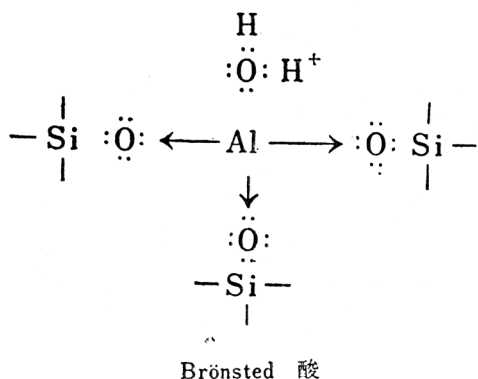
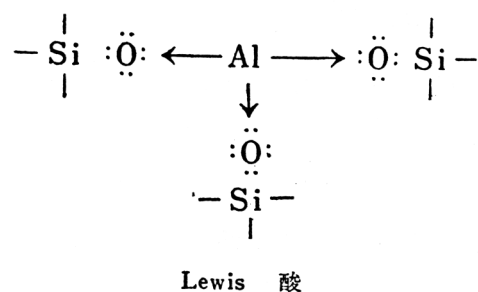


図 4

酸型の酸性点であり、これに水分子が強く吸着すると酸性点は活性化して、キシレン異性化能は増大する。Lewis 酸点に対する強く吸着した水分子の関係は、無水のハロゲン化アルミニウム触媒に対するハロゲン

化水素または水の関係と同様である。酸性点に強く吸着した水分子が活性なのに反し、表面水酸基つまり構造水は不活性である。

アルミナ触媒の Lewis 酸点は水分子と化学結合しても Brönsted 酸とならない（おそらく水酸基を生ずる）型の酸性点であるのに対し、シリカ・アルミナ触媒の Lewis 酸点は水分子と化学結合して Brönsted 酸となる型の酸性点であると考えられる。すなわちアルミナ触媒の酸性点は Brönsted 酸とならないから石油の接触分解やキシレンの異性化には役立たず、一方シリカ・アルミナ触媒の酸性点はキシレンの異性化、石油の接触分解のような反応においては Brönsted 酸として働くものと考えられる。

（昭和37年4月3日、日本化学会第15年会で講演）

文 献

- 1) 雨宮, 常富, 中沢, 燃料協会その他共催, 石油, コールタールに関する講演会 (1956年11月2日, 東京) 要旨集 p.31
- 2) 岩崎, 手島, 山形, 八田, 工化 63, 1980 (1960); 岩崎, 八田, 手島, 山形, 雨宮, コールタール, 13, 19 (1961)
- 3) M.R. Basila, J. Phys. Chem., 66, 2223 (1962)
- 4) S.G. Hindin, A.G. Oblad and G. A. Mills, J. Am. Chem. Soc., 77, 535 (1955)
- 5) R.G. Haldeman and P.H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 78, 2922 (1956)
- 6) A.E. Hirschler and A. Schneider, J. Chemical and Engineering Data, 6, 313 (1961)

ニ ュ ー ス

応用化学科教室の四先生欧米に出張される。本年は応用化学科としてはめずらしく多くの先生方が外国視察に出張された。

篠原功教授は6月～9月にかけて欧米を約4ヶ月視察され合成化学と化学教育関係をひろく視察された。

石川平七教授は9月～10月末にかけ54日間化学工業視察団長として生産研の岩崎教授と共に10名の一行で米国及び欧州の化学工業の近況を視察された。

森田義郎教授は7月上旬より8月末にかけて欧米の石油, 燃焼及び air pollution 対策について視察された。

村井資長教授は10月～11月上旬にかけて欧米の教育事情を各大学総長級の一行と共に視察され特に教育方法の改善, 大学の管理運営等について検討されるところがあった。

重油—水蒸気反応におよぼす水素の影響

(昭和38年11月25日受理)

吉 富 末 彦^{*}, 細 村 省 三^{*}
保 坂 弘 毅^{*}, 森 田 義 郎^{**}
山 本 研 一^{***}

Effect of Hydrogen for Heavy Oil-Steam Reaction
Suehiko Yoshitomi, Shozo Hosomura, Koki Hozaka,
by Yoshiro Morita and ken-ichi Yamamoto

〔Abstract〕

Heavy oil-steam reaction in the stream of hydrogen has been studied by using nickel catalysts. The feed was B type heavy oil which contained 84.25 wt % of C and 11.85 wt % of H. Four types of catalysts as follows were used ; $\text{NiO}(5)-\text{Al}_2\text{O}_3(95)$, $\text{NiO}(5)-\text{Cr}_2\text{O}_3(2)-\text{Al}_2\text{O}_3(93)$, $\text{NiO}(5)-\text{V}_2\text{O}_5(2)-\text{Al}_2\text{O}_3(93)$, and $\text{NiO}(5)-\text{MoO}_3(2)-\text{Al}_2\text{O}_3(93)$. The experimental conditions were as follows ; contact temperature $700\sim 900^\circ\text{C}$, volume ratio of steam/oil 1, LHSV for feed 2, and volume ratio of hydrogen/oil 0~2.

The carbon balance and heat yield increased with the ratio of H_2/oil . In the composition of gaseous products, CO and H_2 decreased, and the lower hydrocarbons as CH_4 increased with the ratio of H_2/oil . The heavy oil-steam reaction in hydrogen stream were superior to the heavy oil-steam reaction in the results. It seems that the hydrogen added reduced the polymerization of the cracked fragments and the deposition of carbeneous matters on the catalyst. V_2O_5 and Cr_2O_3 were effective as promoter for the nickel-alumina catalysts; the former was relatively effective at the small ratio of H_2/oil , while the latter showed much activity in the presence of large amounts of hydrogen.

1 緒 言

都市ガスや合成ガスなどを触媒による重油—水蒸気反応によって製造する場合には、炭素物質の析出による触媒活性の低下、生成するタール状物質の処理、その他操作が連続的に行えず、ブロー、ページ、メークの断続的操作になるなど種々の問題が生ずる。これらの欠点を解決するために、より活性の高い触媒の撰択使用、添加水蒸気量の増加、空気または酸素の反応系への添加などが試みられてきた。¹⁾²⁾ 上述の欠点は原料油の炭素/水素比が重質油であるため著しく大きいことにもその一因があると思われるので、反応系に水素を添加して炭素/水素比を相対的に小さくするのも一方法であろう。しかし、水蒸気反応への水素の添加は理論的には水蒸気反応を抑制する方向に働くため、

従来ほとんど研究が行なわれていないが、コークやタール物質の抑制との得失は不明である。そこで都市ガスをはじめとする燃料ガスを目的にした水素気流中の重油と水蒸気との反応の研究を行なったが、その結果について次に報告する。

2 実 験

実験は固定床式流通法で行なった。装置、操作方法およびガス分析法などは既報のとおりなので省略する³⁾。試料重油は Shell 石油KKのB重油で、その性状は次のとおりである。

比 重 d_4^{15}	0.9155
粘度 (レッドウッド)	85.8sec (50°C)
炭 素	84.25%wt
水 素	11.85%
炭素/水素	7.12
残留炭素	5.52%
硫 黄	1.9%

* 早稲田大学理工学部応用化学科

** 早稲田大学理工学部応用化学科教授

*** 早稲田大学理工学部応用化学科教授

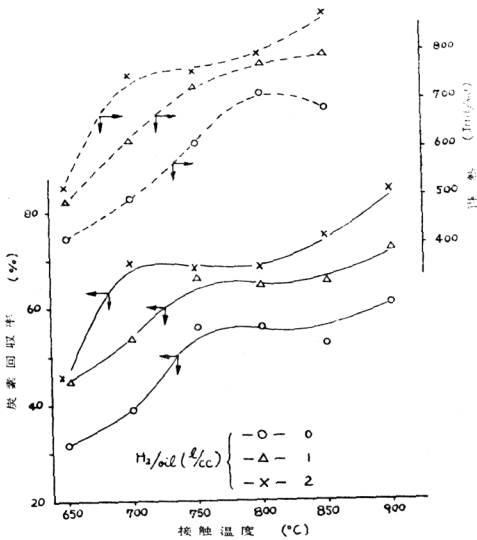
触媒は硝酸ニッケルおよび助触媒の塩の水溶液に担体アルミナを加え、加熱してペースト状にしたのち、径9mm、高さ約5mmに鋳剤機で成型する（湿式混合法）。成型後、エレマー電気炉で1000℃、2時間焼成した。触媒の種類と組成は次のとおりであり、（ ）内はその重量百分率を表わす。

- NiO(5)－Al₂O₃(95)
- NiO(5)－Cr₂O₃(2)－Al₂O₃(93)
- NiO(5)－V₂O₅(2)－Al₂O₃(93)
- NiO(5)－MoO₃(2)－Al₂O₃(93)

なお実験結果の表示法における生成ガス量と得熱は添加水素量を除いて算出したものである。得熱とは10⁴Kcalを1熱位（Japan Heat Unit）とし、1m³の原料油より生成するガスの発熱量を熱位で示したものである。

3 実験結果と考察

3.1 水素添加と添加量の影響



LHSV ÷ 2, 触媒NiO(5)－Al₂O₃(95),
H₂O/oil(cc/cc) ÷ 1.0
図1 水素添加の効果と添加量の影響

表 1 水素使用の効果と使用量の影響
H₂O/oil ÷ 1.0(cc/cc), LHSV ÷ 2.0

触媒	接触温度(°C)	水素/油 (1/cc)	生成ガス量 (cc/ccoil)	生成ガスの組成 (cc/cc oil)					炭 回 収 率 (%)	得 熱 (JHU/m ³)	発 熱 量 (Kcal/m ³)
				CO ₂	CmHn	CH ₄	CO	H ₂			
無 触 媒	800	0	550	4	199	176	12	129	45.1	576	10,440
		1	490	13	216	240	18	982	53.3	623	6,230
		2	420	5	227	308	17	1,776	59.1	651	5,230
	850	0	590	15	183	186	16	169	42.8	559	9,540
		1	520	14	246	280	22	972	55.8	653	6,260
		2	460	29	247	367	58	1,859	64.9	710	5,290
NiO(5)－Al ₂ O ₃ (95)	700	0	500	23	160	135	17	150	39.3	492	9,840
		1	380	13	214	177	6	1,021	53.9	617	6,550
		2	440	17	276	251	2	1,583	69.2	758	5,910
	750	0	660	34	189	184	20	209	65.9	610	9,320
		1.25	530	25	263	265	25	1,146	66.7	737	6,260
		2	530	18	241	260	23	1,826	65.8	723	5,260
	800	0	1,240	97	160	192	141	618	51.1	711	5,710
		0.85	910	54	230	266	88	1,094	64.2	775	5,900
		1.6	690	66	250	262	68	1,643	68.2	768	5,260
	850	0	1,130	79	156	219	127	516	52.1	675	5,950
		1	1,030	50	193	363	115	1,385	65.5	790	5,240
		2	1,050	57	253	336	148	2,189	75.5	877	4,890
	900	0	2,080	135	75	233	406	1,204	61.9	831	4,000
		0.5	1,940	122	171	262	326	1,438	74.6	880	4,520
		1	1,400	70	193	336	235	1,452	73.5	899	5,060

水素気流中で重油－水蒸気反応を行なった結果を図1、表1に示す。

これらの図表より、生成ガス量は添加した水素量を除いて算出すれば添加しない場合よりも減少しているが、炭素回収率や得熱は著しく良くなっており、無触媒、触媒を用いたときも水素添加の効果があることがわかる。触媒を使用したときは無触媒の場合と比較し、水素気流中での水蒸気反応の結果は一層すぐれている。ガス組成では水素使用による水素量の増加は当然としても、触媒を用いた場合には一酸化炭素の生成量は大体減少する傾向にあり、炭化水素類の生成量は逆に水素使用により著しく増加している。生成ガスの発熱量は水素添加量の増加とともに減少する傾向にあるが、水素を用いたときは大体 5,000～6,000Kcal/m³ の範囲内にある。

このように生成ガス中の有毒な一酸化炭素が減少し、炭化水素類の生成量増加で発熱量の低下がおこなわれ、得熱が向上することから、水素気流中での重油－水蒸気反応により油ガス、燃料ガスをつくることは

低廉な水素を得ることが出来る場合には有利な方法であろう。本実験の最良の結果と市販都市ガスとを比較すれば表2のようになる。

表中のガスCは実験結果であるが、水素の含有量がきわめて高く、比重も小さく、燃焼性は良い。また一酸化炭素の量も市販都市ガスの約半分で、毒性も著しく低く、発熱量も 5,000 Cal よりやや高く、そのまま燃料ガスとして使用できるものと思われる。しかし比重が小さく、やや軽すぎる感じがする。また使用水素のコストから考えて、空気や天然ガスなどを適当に混合し、熱量をあまりかえることなく比重も調節することが望ましい。表2のガスDはガスC 100容に空気52容とメタンガス48容を混合して調整したものである。熱量を 5,000 Cal にして、比重の調節が可能である。

水素使用量の影響は図1から明らかなように水素/油比 (1/cc) が大きくなるにつれ、重油－水蒸気反応の結果は良くなっている。とくに水素/油比が増加すると触媒の活性が出はじめる温度が低いほうに移動し

表 2 都 市 ガ ス と の 比 較

ガスの種類	ガスの組成 (Vol%)							発熱量 (Kcal/m ³)	比重 (空気 = 1)
	H ₂	CO	CH ₄	CmHn*	CO ₂	N ₂	O ₂		
都市ガス A	25.7	3.4	31.6	4.5	7.9	23.8	3.10	5,000	0.66
都市ガス B	27.2	3.5	30.4	5.2	7.0	23.5	3.20	5,000	0.65
生成ガス C	71.8	3.0	11.4	10.9	2.9	—	—	5,460	0.33
調製ガス D**	35.8	1.5	29.7	5.4	1.5	20.5	5.5	5,000	0.56

* CmHn は C₂～C₄ までの混合物

** 調製ガスD = 生成ガス (100容) + メタン (48容) + 空気 (52容)

表 3 水素気流中における重油の高温接触分解

H₂/oil = 0, LHSV ≒ 2.0, 触媒NiO(5)－MoO₃(2)－Al₂O₃(93)

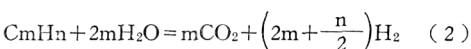
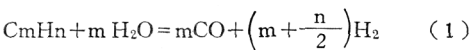
接触温度 (°C)	水素/油 (l/cc)	生成ガス量 (cc/ccoil)	生成ガスの組成 (cc/ccoil)					炭素回収率 (%)	得熱 (JHU/m ³)
			CO ₂	CmHn	CH ₄	CO	H ₂		
700	0	420	12	149	183	11	69	39.4	488
	1	310	5	167	190	17	903	44.0	505
	2	360	0	197	230	11	1,798	52.4	571
750	0	480	9	144	220	13	82	39.4	502
	1	440	6	241	296	23	851	64.4	733
	2	360	12	254	333	14	1,747	68.4	739
800	0	580	8	148	276	9	132	41.8	560
	1	460	9	248	346	20	844	62.7	716
	2	400	17	273	443	5	1,669	73.1	796

ている。水素／油比≒ 2.0 のときと同程度の炭素回収率と得熱を得るためには、水素／油比≒ 1.0 の場合には約 50°C 高い接触温度を要する。このように水素使用量が多くなるにつれ炭素質物質の析出防止効果は著しくなるが、原料水素の価格や目的とする生成ガスの組成などから最適水素使用量は当然制約を受ける筈である。

次に添加された水素の作用をみるため、水素気流中における炭化水素のみの接触分解を行なった。その結果の一例を示せば表 3 のとおりである。

表 3 から各接触温度とも水素添加により、炭素回収率や得熱は向上しており、温度が高くなるほどその効果は大きいことがわかる。生成ガスの組成では炭化水素類の量が増加している。これらの傾向は水蒸気反応に水素を使用したときのそれと一致している。

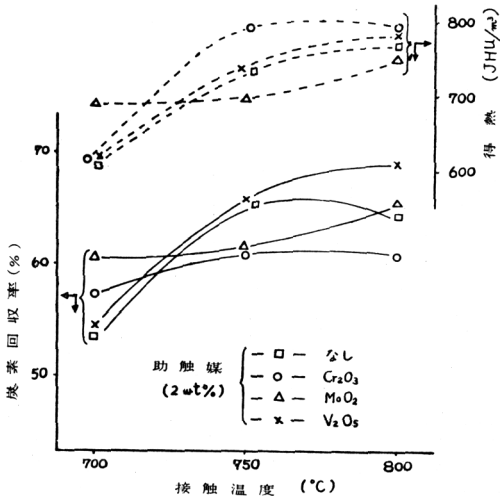
重油 (CmHn) と水蒸気との反応は一般に次式で表わされる。



これらの反応は水素の生成する反応であるから、この反応系に水素を加えれば上式の反応を抑制することになり、水素使用は不利な筈である。しかし実際の実験では表 1、図 1 に示すように炭素回収率や得熱などは改良されており、これらの結果は表 3 の接触分解の傾向と一致している。とくに生成ガス中の炭化水素類の生成量が増加し、炭素回収率が著しく良くなることから、使用された水素は反応中に重質油の脱水素、重合を防ぎ、タールの生成を抑制し、また分解により生じたラジカル類の重合をおさえる働きがあるものと思われる。すなわち、NiO-Al₂O₃ 系触媒は高温で著しく脱水素反応を促進する働きがあり⁴⁾、炭化水素-水蒸気反応の初期段階では炭化水素の分解反応が優先するとされているため⁵⁾、終局的に反応 (1)、(2) で表わされる重油-水蒸気反応の最初期にはとくに炭素質物質ができやすい状態にあると考えられる。そこに水素が添加されると NiO-Al₂O₃ 系触媒による重質油の急激な脱水素反応が抑制され、急速な炭素質物質への移行が妨げられたり、また分解で生ずる炭化水素の分解切片への水素附加などが起り、分解切片の重合、タール化などが防げられるものと思われる。その他、水添脱硫などから類推すれば、硫黄化合物などが存在する場合には、それらと反応し硫黄化合物が触媒毒となることも防止するのではなかろうか。

3.2 助触媒効果

ニッケル系触媒による灯油や重質油の水蒸気反応においては V₂O₅、Fe₂O₃、MgO などの酸化物が助触媒としてすぐれていることが明らかにされている⁶⁾。水素気流中における重油-水蒸気反応においても、これら化合物が同じような助触媒効果を示すかどうかを実験した。その結果を図 2、表 4 に示す。図 2 は水素／油比≒ 1.0、表 4 は水素／油比 2.0 のときの結果である。



H₂O/oil ≒ 1.0(cc/cc), H₂/oil ≒ 1(1/cc), LHSV ≒ 2.0

図 2 助触媒の影響

水素／油比の小さいときには図 2 のように、各接触温度にわたって平均して助触媒効果を示すのは V₂O₅ で、添加しない場合よりも常に炭素回収率、得熱がよくなっている。MoO₃ は接触温度 700°C 以外は添加しない場合よりも大体結果は悪くなっており、MoO₃ は低温側で有効な触媒ではないかと思われる。Cr₂O₃ は接触温度の高い方で若干得熱を向上せしめているが、炭素回収率は悪い。

水素使用量が増加して、水素／油比が約 2.0(1/cc) になると、表 4 のように V₂O₅ の助触媒効果はあまりなく、重油-水蒸気反応の結果は V₂O₅ を添加しない場合よりも悪くなっている。これから V₂O₅ は使用水素量の少ない場合に有効な助触媒といえる。また MoO₃ は水素／油比≒ 1.0 のときと同様に大体低温側で助触媒の作用を示している。一方、Cr₂O₃ は水素／油比≒ 1.0 のときよりも 2.0 の場合のほうが助触効果がすぐれており、V₂O₅ のときと逆の関係になっている。これら助触媒の作用の差異が何に起因しているか

表 4 助 触 媒 効 果

$H_2/oil \div 2.0(1/cc)$, $H_2O/oil \div 1.0(cc/cc)$, $LHSV \div 2.0$

触媒 $NiO(5) - Al_2O_3(93) - 助触媒(2)$

助触媒	接触温度 (°C)	生成ガス量 (cc/ccoil)	生成ガスの組成(cc/ccoil)					炭素回収率 (%)	得 熱 (JHU/m ³)	発 熱 量 (Kcal/m ³)
			CO ₂	CmHn	CH ₄	CO	H ₂			
な し	700	440	17	276	251	2	1,583	69.2	758	5,910
	750	530	18	241	360	33	1,826	65.8	723	5,260
	800	690	66	250	262	68	1,646	68.2	768	5,260
Cr ₂ O ₃	700	450	12	288	371	7	1,665	76.3	844	6,040
	750	510	17	305	339	26	1,655	77.0	841	5,930
V ₂ O ₅	700	380	12	232	238	9	1,879	60.5	675	5,390
	750	410	12	255	294	36	1,785	66.5	717	5,520
	800	520	15	244	306	43	1,874	64.3	703	5,200
MoO ₂	700	400	5	222	270	15	1,902	59.3	640	5,130
	750	450	19	311	337	51	1,658	68.4	724	5,910
	800	470	17	241	320	35	1,836	62.9	687	5,230

については、現在のところ十分明らかでない。

4 結 論

以上の結果を総括して結論を述べる。

1) ニッケル系触媒による重油—水蒸気反応を水素気流中で行なった。理論的には水素添加は水蒸気反応を抑制する方向に働くものであるが、実験結果はかなり良好で、とくに炭素回収率および得熱は著しく向上する。無触媒の水素添加水蒸気反応でも同様な傾向が認められた。触媒を使用した場合、一酸化炭素の生成量は使用水素量とともに減少する傾向にあり、炭化水素類の生成量は増加する。

2) 水素気流中における重油のみの接触分解でも、水素使用の効果が認められ、炭化水素類の生成量が増し、炭素回収率や得熱も向上する。これらの傾向は水素添加水蒸気反応のそれと全く一致する。

3) 使用水素量(水素/油比)が増すと、水蒸気反応における炭素回収率や得熱はよくなる。そして水素/油比とともに、同一の結果をうるために必要な接触温度は低くなり、大体水素/油比 $\div 1.0$ で50°Cの差がある。

4) 水素気流中における重油—水蒸気反応に対し、

V₂O₅ と Cr₂O₃ は助触媒効果を示し、V₂O₅ は使用水素量の少ない場合には良好な結果を与える。Cr₂O₃ は逆に水素使用量の多いほうで炭素回収率や得熱を著しく向上せしめる。

5) 使用水素の働きは原料重油の急激な脱水素多環化や炭化水素の分解切片の重合などを防せぎ、炭素質物質の析出を抑制するものと推定した。水素気流中における重油—水蒸気反応は燃料ガスをつくる方法として興味ある方法である。

文 献

- 1) Y. Morita, K. Yamamoto, Bull. Japan. Pet. Inst., **2**, 19 (1960)
- 2) 森田, 曾布川, 吉富, 山本, 早大理工研報, No.21, 44 (1962)
- 3) 吉富, 森田, 山本, 石油誌, **3**, (11), 892 (1960)
- 4) 吉富, 森田, 山本, 工化, **63**, (12), 2134 (1960)
- 5) 山本, 森田, 川上, 小沢, 工化, **63**, (8), 1372 (1960)
- 6) 森田, 山本, 工化, **64**, (2), 291 (1961)

吉富末彦^{*}, 森田義郎^{**}, 山本研一^{***}Cracking of Hydrocarbons at High Temperature
by Suehiko Yoshitomi, Yoshiro Morita
and Ken-ichi Yamamoto

〔Abstract〕

The thermal and catalytic cracking of hydrocarbons at high temperature has been investigated. The hydrocarbon used was n-hexane, and two types of catalysts containing 5 % NiO were used ; one of these catalysts was supported with high alumina carrier (Catalyst 1), and the other was supported with dolomite-alumina carrier (Catalyst 2). Experimental conditions were as follows : Preheater temperature 400°C, contact temperature 750~950°C, and LHSV for hexane 1.

The composition of products at thermal cracking were mainly hydrogen and methane. The amount of hydrogen increased and the hydrocarbons above C₂ decreased with the rise of contact temperature. The amount of methane was hardly affected by temperature. When the catalyst 1 was used, hydrogen was produced in large quantities, and the amount of hydrocarbons as CH₄ was small. On the other hand, for catalyst 2, hydrocarbons and hydrogen were produced in the same proportion. The ratio of hydrogenation to dealkylation on catalyst 1 was larger than 1, and on catalyst 2 and on thermal cracking were 0.6~1.2. Carbon balance on catalyst 1 was smaller than on catalyst 2. From the experimental results, it seems that catalyst 1 was more effective for the fission of C-H bond than for the cracking of C-C bond, and catalyst 2 promoted the breaking of C-H bond and of C-C bond.

1 緒 言

都市ガスや合成ガスを目的とした石油類の高温における部分酸化反応には担体付ニッケル触媒が常用されており、その反応過程は炭化水素の熱的あるいは接触的な分解により開始される¹⁾²⁾。しかし、この前段階に起る分解反応は反応温度が非常に高いために、従来のガソリンを目的とした低温における炭化水素の熱分解やシリカ・アルミナなどの酸性触媒を中心とした接触分解反応とかなり様子が異なるものと思われる。そこで炭化水素の部分酸化を目的とした高温領域(750~950°C)での熱分解やニッケル系触媒による接触分解を行ない、低温における分解反応との差異を検討した。次にその結果を報告する。

2 実 験

実験は固定床式流通法で行なった。装置の詳細、操作法および生成物の分析法などは既報のとおりなので省略する³⁾。

触媒は高アルミナ質担体付ニッケル触媒(触媒1)とその担体のみのものおよびドロマイト・アルミナ担体付ニッケル触媒(触媒2)の3種を用いた。それらの組成は表1のとおりである。

表1 触 媒 の 組 成

触媒 成分(wt%)	高アルミナ質 担 体	触媒1	触 媒 2
SiO ₂	29.0	27.7	13.6
Al ₂ O ₃	67.1	64.0	26.8
Fe ₂ O ₃	3.8	3.6	3.2
CaO	—	—	25.1
MgO	—	—	26.3
NiO	—	4.8	4.8

試料炭化水素は正ヘキサン (d₄²⁰ 0.6612, n_D²⁰ 1.3802) を使用した。なお生成ガス中の各成分ガスの絶対

* 早稲田大学理工学研究所嘱託

** 早稲田大学理工学部応用化学科教授

*** 早稲田大学理工学部応用化学科教授

表2 ヘキサンの高温分解

予熱温度400°C, 触媒量30cc

触 媒	触 媒 な し			触 媒 1 の 担 体			触 媒 1				触 媒 2
接 触 温 度 (°C)	750	800	850	750	800	850	750	800	850	950	900
接 触 時 間	10秒	9秒	8秒	LHSV≒1.0			LHSV≒1.0				LHSV≒1.0
生 成 ガ ス 量 (cc/cc 試料)	610	670	690	560	630	669	99.0	970	970	970	680
炭 素 回 収 率 (%)	40	33	29	48	41	36	22	22	21	19	46.9
生 成 ガ ス 組 成 (mol/100mol 試料)	345.0	377.5	387.6	313.3	354.5	370.4	559.3	543.6	543.2	545.8	493
CH ₄	149.4	152.1	155.8	146.0	162.4	158.1	76.5	96.2	92.9	62.8	186
C ₂ H ₄	32.8	18.9	6.2	52.0	34.7	21.9	5.6	3.3	1.1	2.2	28
C ₃ H ₆ ・nC ₄ H ₈	2.8	2.3	0.4	7.2	3.5	1.9	2.8	1.1	—	—	3
i C ₄ H ₈	0.7	—	0.8	2.5	—	1.1	0.6	—	—	—	3
C _n H _{2n+2}	4.5	0.8	—	1.9	—	0.4	—	—	—	—	2
H ₂	154.8	203.4	224.4	103.7	153.9	187.0	349.8	417.5	419.3	432.2	159

量 (mol/mol試料) は次式により計算した。

$$\text{絶対量(mol/mol)} = \frac{\text{生成ガス中の各成分の含量(\%)}}{\text{試料の比重} \times \frac{\times \text{生成ガス量(1/cc)} \times \text{試料分子重}}{22.41 \times 100}}$$

3 実験結果と考察

高温におけるヘキサンの分解結果は表2のとおりである。

表2より次のようなことがわかる。

1) 無触媒の場合, 反応温度が高くなるにつれ, 生成ガス中の水素量が著しく増加し, エチレンなどのC₂以上の炭化水素の量は逆に減少する傾向にある。メタンの生成量にはあまり差がない。

2) 触媒1の担体を用いて接触分解を行なったときは, 無触媒の場合に比較して水素の量が少なく, エチレンの生成量がやや多くなっている。メタンの生成量は無触媒のときとあまり変らない。接触温度の生成ガス組成におよぼす影響は無触媒の場合と同じである。

3) 触媒1を使用した場合には, 各温度とも生成ガス量や生成ガス組成にはあまり差がない。ガス組成では水素の生成量が非常に多く, 炭化水素の量は水素の約 $\frac{3}{4}$ 〜 $\frac{1}{2}$ 位でかなり少ない。

4) 触媒2による接触分解の結果では炭化水素類の生成量が多く, 水素の量は逆に少なく, 触媒1を使用した場合と非常に異なっている。

5) 炭素回収率はいずれの実験によってもかなり悪いが, とくに触媒1を使用した場合は他の実験グループより悪い。

低温における熱分解との比較。従来の低温 (400〜

650°C) での熱分解反応は Rice らの遊離基機構で進行し⁴⁾⁵⁾, 一方シリカ・アルミナなど酸性触媒による分解はカルボニウム・イオン機構により説明される⁶⁾。これらの機構が高温における分解反応にそのまま適用できるとは考えられないが, 一応本実験で最も反応温度の低い場合について, Rice らの機構にもとずいて計算した分解生成物の分布と実験値とを比較すれば図1のようになる。この図より高温で図の分解反応生成

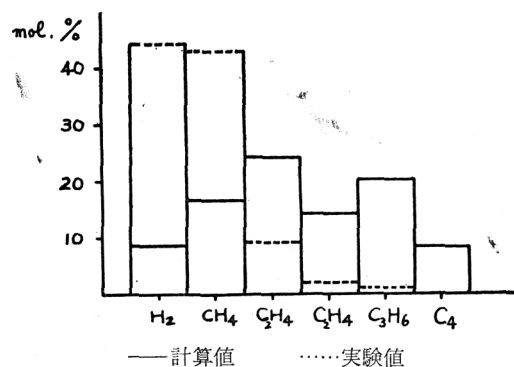


図1 750°Cにおける分解生成物

物の分布はメタンと水素に片寄っており, 計算結果と大きな相異がある。高温分解におけるこの計算値よりのずれは遊離基機構以外に Hinshelwood らも述べている非連鎖機構の要素も非常に多くなるためと思われる⁷⁾⁸⁾。これらの要素としては炭化水素自体の熱安定性, 炭化水素の直接裂断, その他複雑な二次反応などが考えられる。さらに Rice らの機構においては転化率が低く原料炭化水素がかなり残っていることも高温分解の結果と異なる一因であろう。また普通遊離基

機構は第1級C—C結合とC—H結合の結合エネルギーの差よりC—C結合の均等的分解により始まるとされているが、部分酸化を目的としたような高温条件下では供給される熱エネルギーから考えて、これら解離のいずれが優先するかということはいちがいに言えなくなり、連鎖開始の初期にすでに一部ずれが生ずるのではなかろうか。

次に正ヘキサン分解反応としては(1)~(4)の反応が考えられる。

1 脱水素 (水素+オレフィン)⁹⁾

$$\Delta F^\circ = 30870 + 55n - 31.06T - 0.68nT$$
$$\Delta F^\circ = 0, \quad T = 887^\circ\text{K} \quad (614^\circ\text{C})$$

2 脱アルキル (オレフィン+パラフィン)¹⁰⁾

$$\Delta F^\circ = 20321 + 55n - 32.26T - 0.68nT$$
$$\Delta F^\circ = 0, \quad T = 580^\circ\text{K} \quad (307^\circ\text{C})$$

3 脱メタン (メタン+オレフィン)⁹⁾

$$\Delta F^\circ = 17650 + 55n - 32T - 0.68nT$$
$$\Delta F^\circ = 0, \quad T = 498^\circ\text{K} \quad (225^\circ\text{C})$$

4 両元素への分解 (水素+炭素)

$$\Delta F^\circ = 10,550 + 5890n - 25.2nT + 2.2T$$
$$\Delta F^\circ = 0, \quad T = 307^\circ\text{K} \quad (34^\circ\text{C})$$

$n = 6$ としていずれも計算

これらの反応は本実験の最低温度でいずれも起りうる可能性があり、それは温度とともに大となる。これ

表3 触媒1, 触媒2の作用特性

触 媒	触 媒 な し			触 媒 1				触 媒 2
接 触 温 度 (°C)	750	800	850	750	800	850	950	800
脱 水 素 率 (%)	22.1	29.0	32.1	62.7	59.7	59.9	61.8	22.7
脱 アルキル 率 (%)	32.5	29.1	27.3	14.2	16.7	15.6	10.8	37.0
脱水素率/脱アルキル率	0.68	1.0	1.2	4.3	3.6	3.8	5.7	0.61

表4 高温における接触分解の結果
接触温度900°C, L.H.S.V.=1.0, 試料炭化水素4 cc

媒触	炭化水素の種類	生成ガス量 (cc/cc (試料))	生成ガスの組成 (vol %)					炭素回収率 (%)	H ₂ /CH ₄ (mol/mol)
			CO ₂	C _m H _n	CO	CH ₄	H ₂		
触媒1	n—ヘキサン	935	0.1	2.0	4.2	15.8	77.8	22.2	4.9
	n—ヘプタン	956	0.4	1.4	3.9	16.8	77.2	22.2	4.6
	イソオクタン	880	0.2	0.5	3.3	17.9	77.0	18.5	4.3
	セタン	636	0.2	8.6	4.7	46.5	39.3	36.8	0.9
	シクロヘキサン	1050	0.3	5.7	3.9	17.3	72.6	29.7	4.2
	メチルシクロヘキサン	946	0.1	0.6	2.7	17.4	79.1	14.9	4.5
	デカリン	922	0.0	2.3	2.3	18.7	76.7	16.9	4.1
	トルエン	659	0.1	1.2	3.3	12.7	82.4	7.6	6.4
	キシレン	693	0.4	1.2	2.8	20.0	75.5	12.9	3.8
	エチルベンゼン	694	0.1	1.9	3.5	15.8	78.3	11.7	4.9
触媒2	イソプロピルベンゼン	706	0.3	2.5	3.1	22.4	71.3	16.6	3.2
	ドデシルベンゼン	884	0.0	1.7	2.5	20.8	74.8	17.4	3.6
	n—ヘキサン	675	0.2	9.2	2.9	47.2	40.5	46.9	0.9
	n—ヘプタン	676	0.3	9.2	0.6	44.2	45.5	41.8	1.0
	イソオクタン	707	0.0	8.0	3.7	38.3	49.7	39.1	1.3
	セタン	746	0.0	6.4	1.5	43.5	48.5	35.9	1.1
	シクロヘキサン	800	0.2	8.6	5.0	40.1	45.5	42.1	1.1
	メチルシクロヘキサン	705	0.3	8.0	4.2	43.1	44.4	30.1	1.0
	デカリン	681	0.3	4.8	3.3	41.1	50.3	26.0	1.0
	エチルベンゼン	469	0.3	4.0	3.5	37.2	54.9	19.9	1.5
触媒2	イソプロピルベンゼン	647	0.0	2.5	5.6	38.1	53.5	26.1	1.4
	ドデシルベンゼン	808	0.0	5.5	8.7	40.1	45.6	35.2	1.1

らの反応が起れば、水素、メタン、オレフィン、小分子量のパラフィン、炭素性が生成する。小分子量のパラフィンやオレフィン類はさらに分解または水素を遊離しながら重縮合するものと推定される。その結果、表2に示されるように生成ガス組成ではメタンと水素が主体をなし、炭素回収率もきわめて悪くなるものと思われる。これらの事は Cambron の 962°C におけるブタンの熱分解反応では脱メタン反応と水素生成反応が主体をなすということや¹¹⁾、Wheeler らのプロペンの高温熱分解でメタンや水素が多いのは炭素、水素、メタンへの完全分解によるもので、その際多量のコークの生成をともうという実験結果¹²⁾などよりある程度推察できる。

ニッケル系触媒による分解の特色。前述のように高温における熱分解反応では Rice らの機構からの著しい片寄りが認められたが、ニッケル系触媒による接触分解反応においては表2の実験結果より明らかなように、高アルミナ質担体触媒(触媒1)とドロマイト・アルミナ担体触媒(触媒2)でその作用に本質的な差があるように思われる。そして、ニッケルを含まない担体のみによる接触分解の結果が無触媒の場合のそれとあまり変わらないことから、これら二つの触媒の差異は担体物質とニッケルとの組合わせにより生ずるものと考えられる。触媒作用の差をみるためには各素反応の速度定数の比(反応の撰択率)を求めればよいわけであるが、分解生成物が複雑であり、速度定数を求めることが困難なので一応の目安として表2より脱水素率と脱アルキル率および両者の比を求めると表3のようになる。

これらの値から触媒1を用いた場合は脱水素率がきわめて高く、触媒2のときは脱水素率と脱アルキル率が大体等しいが、やや脱アルキル率のほうが大きいことがわかる。またそれらの比をとれば触媒1では4~6、触媒2では0.6~1位の値である。これらの結果から高アルミナ質担体触媒は脱水素反応を撰択的に促進し、ドロマイト・アルミナ担体触媒は脱水素反応と脱アルキル反応を同程度に促進するものと思われる。これらの推定がヘキサン以外の各種炭化水素にも同様に適用できるかどうかを示せば表4のようになる。

この表でも H_2/CH_4 比が触媒1を用いたときはかなり大きく、触媒2の場合には大体1位であり、触媒1が脱水素反応を著しく促進するという前述の推定はヘキサン以外の炭化水素についても適用できるものと考えられる。

4 結 論

以上の結果を総括して結論を述べる。

- 1) 高温(750~950°C)における炭化水素の熱分解反応の生成物は水素、メタンが主体をなし、かつ炭素回収率は非常に悪く、遊離基機構をもとに計算した生成物分布と非常に異なる。分解温度の影響は温度が高くなるにつれ水素の生成量が増し、 C_2 以上の炭化水素類は減少してゆく傾向にある。炭素回収率もそれに比例して減少する。メタンの生成量は温度によりあまり変化しない。
- 2) 部分酸化反応に用いられる高アルミナ質担体付ニッケル触媒とドロマイト・アルミナ質担体付ニッケル触媒による接触分解の結果では、前者では水素の生成量が非常に多く炭化水素類の数倍になっており、炭素回収率は他の実験グループに比較してかなり悪い。後者を使用した場合には水素と炭化水素類が同程度に生成している。
- 3) 高アルミナ質担体触媒は高温において炭化水素の脱水素反応を著しく促進する作用をもっており、ドロマイト・アルミナ担体触媒は炭化水素の脱アルキル反応と脱水素反応を同程度に促進する作用を有している。これらの触媒作用は担体物質とニッケルの組合せにより生ずるものと推定される。

文 献

- 1) 山本, 森田, 川上, 小沢, 工化, **63**, (8), 1372 (1960)
- 2) 森田, 石油誌, **4**, (11), 830 (1961)
- 3) 吉富, 森田, 山本, 石油誌, **3**, (11), 892 (1960)
- 4) F. O. Rice, J. Am. Chem. Soc., **53**, 590 (1943)
- 5) A. Kossiakoff and F. O. Rice, *ibid*, **65**, 590 (1943)
- 6) Brooks, et al, "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons," vol 2, p.137 (1955). その他
- 7) M. G. Peard, E. E. Stuffs and C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., **A 214**, 471 (1952)
- 8) E. E. Stuffs and C. N. Hinshelwood, *ibid* **A 200**, 458 (1950)
- 9) 鹿島, 原訳, "石油コンバージョン" p 8 (1942)
- 10) C. L. Thomas, G. Egloff, and T. C. Morrill, Ind. Eng. Chem., **29**, 1260 (1937)
- 11) Cambron, Can. J. Res., **7**, 646 (1932)
- 12) Wheeler, J. Chem. Soc., **54**, 1819 (1930)

エネルギー革命と化学工業の 構造をかえるもの*

—石油と石油化学—

山 本 研

**

まえおき

昭和37年度の早稲田祭で担当する理工学部展の「出し物」の内、応用化学科の学生の「受け持ち」は「石油と石油化学」だそうである。それで私にも何かその「裏づけ」になるような話をせよ、ということである。

しかし「石油と石油化学」に関しては、学問的な事柄や細かい技術的な問題から、広い工業の問題、大きな経済的、政策的な問題にいたるまで、沢山の問題がある。応化の学生にはそのうち、学問的、技術的な事柄は授業として講義したから、その講義の補足の意味もあり、その「サワリ」のところの——エネルギー革命と化学工業の構造をかえるもの——それは石油と石油化学である。ということについて話す次第である。

こういうテーマの問題の実態をつかむためには、やっぱりだが正確な統計を集め、統計を基礎として論議していくことが偏見に走らないことだと考えて、数字ばかりで面白くないが、あとで参考になるよう一括して、またできるだけ覚え易いように単位を大きくして、3桁位の概算(Round No.)で示した。

I エネルギー革命について

革命などというとおどやかでなく、少しオーバーな表現だが、事実、この1～2年の新聞、雑誌やテレビに表われた北九州の筑豊炭坑地域の悲惨な有様を見聞きするたびに、昔の英国の産業革命の話を思い出さずにはいられない。つい10年位前までは、わが国の多額納税ベスト・テンの中に数名も炭坑業者が名をつらね戦中戦後を通じて隆盛を誇っていたこととひどく違ってしまったのは一体どういうことであろうか。わが国の貧弱な天然資源の内では比較的恵まれているといわれる150億トンの埋蔵量を誇る石炭資源を支配して安心してきた三井、三菱などの大財閥は一体何をしていたのだろうか。なぜこんなことになったのだろうか。

これに対する解答が以下、述べることである。

まず、表1を参照されたい。昔からの詳しい統計をごく簡略してみたものである。

表1 日本の一次エネルギー供給構造比率(%)

	1935 (昭. 10)	1955 (昭. 30)	1960 (昭. 35)	1970 (昭. 45)
水 力	18.3%	30.5	22.7	19.5%
石 炭	61.7	44.7	38.6	28.8
石 油	10.3	17.9	34.7	49.6
天 然 ガ ス	0.1	0.3	0.7	0.8
薪	9.6	6.6	3.3	1.3
計	100.0	100.0	100.0	100.0
エネルギー総量 (100万 t) (7,000 cal/kg)	62.8	95.5	154.4	283.2
石炭換算指数	100	152	246	450

これで見ると、石油が次第に石炭をおさえてきているのが良くわかる。昭和10年頃——日本の経済の一番盛んな頃の——1935年には石油の10%に対して石炭は約60%であった。それに対して、戦後日本の経済が正常になった昭和30年になると、その差が少なくなってきて、昭和35年になるとほとんど同じになっている。今年はかなり石油の方が増してきている。こういうように、エネルギーの消費構造が違ってきている。これが昭和45年になると表1に示してあるように、石油の方が遥かに消費率が高くなってくる。なお表の下の方にもあるように、エネルギー総量として、昭和45年には2億8千万トンも使うことになる。この事実が明らかに示しているように、石油の消費率はますます増加し、石炭とその位置を入れかえてきている。

さらに、この関係を先進国の米国についてみると、

表2 米国の1次エネルギー消費構成(%)

	石 油	天然ガス	計	固体燃料	水力
	%				
1956年	40.0	28.0	68.0	30.7	1.9
1957年	39.8	29.6	69.4	29.3	2.0
1958年	41.2	31.3	72.5	26.1	2.1
1959年	41.2	32.6	73.8	24.8	2.0

表2のようになる。(表には最近数年間だけの比較を示した。)米国の石炭の埋蔵量は3兆トンと考えられているが、石炭を最も多く使ったときの生産量は6億

* 昭和37年11月24日早稲田祭講演

** 早稲田大学理工学部応用化学科教授

トンであったので、石炭の寿命が今後5,000年もあることになる。表2から、米国においても、石油、天然ガスの流体燃料は、断然石炭をおさえてきている。英、仏、独、ソといった各国別にみると各国の国策やその国情で必ずしも米、日のようにはいっていないが、世界的にも、この傾向は認められる。

それではなぜ、石油（天然ガスも含めて）が石炭に代ってきたのであろうか。

その第1の理由は表3に示すように、何よりも経済の原則で、値段の高かった石油が石炭より安くなってきたからである。

表3 石炭、石油および天然ガスの価格

	石炭 (1958)	原油 (国際価格1958)	天然ガス (1960)
日	6.2~7.0円 /1万Cal (1962)	5.8円/1万Cal (1962) (1961年末)	4.8円/1万 Cal (1962)
米	3.1	7.8	1.4
英	6.2	7.5	22.9
西独	7.8~8.0	7.3	15.0
仏	7.6	7.3	3.8
伊	-	6.0	7.5
加	-	-	7.3

原油：比重=0.868, 10,000Cal/kg として換算,
天然ガス：精製後, 10,000Cal/m³ として換算

価格の比較はエネルギーとして比較するので、熱量（カロリー）で示した値段の比較である。石油の方はこの表に示してあるように、国際価格で取引している。世界各国はそれぞれの政策を加味しているので、かなり違ってくる。この表でみると、日本の石炭は、アメリカの約2倍である。今まで安いことが唯一の〃とりえ〃だったが、それが値段の面でもかなわなくなった。これではエネルギーとして、石炭に石油が代るのは当然であろう。

第2の理由は、資源として量的には石炭にくらべて世界的にも、遥かに少ないが、表4に示すように、資源として安定してきた。1930年には埋蔵量は僅か40億kl（キロ・リットル）が1960年には実に400億klと増大している。日本の場合では、埋蔵量は40年も前に、もうなくなると騒がれたが、相変らず出てきている。この頃ではかえって増してきており、これは学問、技術の進歩、特に物理探鉱の進歩や採掘技術の進歩にともなって、陸地の埋蔵量より遥かに多いという大陸棚の海底油田の開発などで埋蔵量が増してきたからである。最近のR/P値（石油の寿命を表わす）は減少してきたとする説もあるが、多くの学者は寿命の増大説を支持している。Levy, W（ドイツ工業連盟の委嘱で調査）などは、1975年にはR/P値は50になると考えている。

表4 世界の石油（確認）埋蔵量、生産量と寿命*（寿命=R/P）

地域別および国別		確 認 埋 蔵 量		生 産 量		寿命 = $\frac{R}{P}$
		1961年末現在 (R)	同対世界比率%	1961年数量(P)	同対世界比率%	
		億kl		百万kl		
北	米	61.0	13.9	469.0	36.2	13.0
中	南	33.4	7.6	209.6	16.2	15.9
西	欧	2.5	0.6	16.5	1.3	14.8
東	欧	1.9	0.4	18.2	1.4	1.3
ソ	連	37.4	8.5	191.5	14.8	19.5
ア	フ	15.3	3.4	28.5	2.2	86.6
中	東	273.8	62.1	326.6	25.2	83.8
極	東	1.7	0.4	4.5	0.3	21.6
日	本	0.1	-	0.7	0.1	13.2
世界合計	1961年	440.3	100.0	12.9	100.0	34.0
〃	1930年	41.0		2.2		18.3
〃	1960年	423.4		12.2		34.7
〃	1955年	245.7		8.0		30.8
〃	1951年	151.4		6.0		25.2

* 石油連盟：石油資料月報 8, 590, '62
(World Oil. Aug. 15. '62) Oil and Gas J.; World Oil Int. Outlook Issue.

現在、中東にもなお未開発油田が多く残され、またサハラ砂漠やリビア、ソ連などで新油田が続々開発されているので、現在はむしろ世界的に原油はダブつき気味で、この傾向は当然続きそうである。なお、わが国に輸入される海外原油量を参考として表5に示す。昭和36年度の輸入原油量は3,800万klに、昭和37年度は約5,000万klに達した。これに対し昭和36年度の国産原油の産出量は、わずか70万kl（2%）であった。戦前の原油産出量は30～40万トンで、使用量は昭和10年が350万klであり、驚異的な需要増大である。昭和45年には、消費量は1億klに達するだろうと考えられている。

なお、同様に世界の天然ガスの生産量も、近年、著しい増加を示している（表6）。

表5 わが国に輸入される地域別原油輸入量
(昭. 36)

原 油 産 地	輸入量 (百万kl)	比 率 %
サ ラ ジ ・ ア ラ ビ ア	7.5	19.6
ク ウ エ イ ト	13.3	35.0
ク ラ フ	1.4	3.8
カ タ ー ル	0.4	1.0
カ フ ジ	1.4	3.6
イ ラ ン	3.1	8.1
イ ラ ク	3.3	8.8
中 東 合 計	30.4	79.9
セリヤ（ボルネオ）	0.5	1.4
ス マ ト ラ	4.4	11.6
クラモノ（ニューギニア）	0.1	0.3
南 方 合 計	5.0	13.3
米 国	0.05	0.2
ソ 連	2.5	6.6
総 計	38.0	100.0
国産原油生産量	0.7	

石油連盟：石油統計月報

表6 主要各国天然ガス生産量（億 m^3 ）

	1958 年	1959 年	1960 年
米	3,121	3,409	3,765
加	108	141	154
西 独	3.4	3.9	4.5
仏	6.8	16.5	28.5
伊	51.8	61.2	64.0
日 本	3.7	5.1	7.0

石油が石炭に優る第3の理由は、流体燃料であるから工業操作、ことに自動操作が容易で、大量輸送に有利で、13万トンという世界一のマンモス・タンカーを生みだした、日本の造船技術によって運賃も安くなってきた。また燃料として燃焼させる場合にも石炭と異なり、煤煙の問題、灰の問題も起らず、熱効率も高いというような数字では示せない幾多の長所をもち、特に内燃機関燃料としては他に類のない存在である。また発電機も近頃は大型化し、30～60万kwといった大きな水力ダム相当の容量のものとなり、わが国の電力事情も今迄の水主火従から、現在、既に火力発電量が水力を追い越してきている。これも安い燃料重油の攻勢のためである。

さらに、今日の経済活動の規模はますます大きくなり、それに応じて使用するエネルギーもまた巨大化している。したがって、経済の競争上、エネルギーの使用効率、経済性ということが特に重要になってきた。このことは国家間の競争にも、企業間の競争にも同様に適要されることである。この経済性の追求が、石油や天然ガスを石炭より強く必要としているのである。

以上がエネルギー革命の起りつつある真相である。

結論として、エネルギーは産業の血液であり、産業を動かす基幹物資である。したがって高いエネルギーを使用する産業は、企業の出発点から高い原価を負わされる。人件費やその他の費用を合理化しても、米国の石炭価格の2倍もする。わが国の石炭の価格では、貿易の自由化されたいま、石炭産業以外の日本産業界に及ぼす影響は大きく、わが国の石炭産業は重大な曲り角にきて、合理化に精力を傾けている。さらに石油の国際価格は下り気味で、わが国の石油業者自身が困っている現在、このエネルギー革命を、一時的な、その場かぎりの政策で、政治的に解決しようとするものないように要望するものである。

つぎに、参考までに石油産業の現在と将来についてふれてみよう。

II わが国の石油産業の展望（現在と将来）

以上のようなエネルギー革命の世界的な大波を受けたのは、なにも石炭産業ばかりでなく、それ以前に、今から10年以上も前から、この大波を直接かぶったのは日本の石油産業それ自体であった。わが国の石油産業（石油精製工業）は、昭和10年代に石油産業の先進国である米国の石油技術によりやく追いついたのであるが、戦中、戦後10年間の空白で、また非常に格差がついてしまった。典型的な装置産業である石油工業では、戦前の旧式な石油精製装置はいずれもほとんど時代遅れとなってしまった。しかも石油の需要は加速度

的に増大し、戦前、昭和10年の石油需要が僅か 350 万 kL であったのが、表 7 に示すように昭和 30 年には約 1,000 万 kL、昭和35年には昭和30年の3.3倍の3,300 万 kL になり、今後ますます増加して、昭和45年には、実に 1 億kL以上と推定されている。

表 7 わが国の石油消費の現在及び将来
(100万kL)

	昭30年度	昭35年度	昭45年度	45年 ／35年
ガソリン	2.7	6.3	18.6	3.0
ナフサ	—	1.0	10.0	10.0
ジェット燃料	0.08	0.4	0.9	2.5
灯油	0.5	2.1	5.4	2.5
軽油	0.8	2.4	6.3	2.6
重油	5.8	20.5	62.8	3.1
計	9.9	32.6	103.9	3.2

この表の中で、ナフサが石油化学原料として、わが国では重要な石油製品となってくることに注目させられる。重油は、昭和45年には全体の62.8%，すなわち約6,300 万 kL となるが、その44%は発電用に用いられると推定されている。

この需要に対するための量産化と、前述の戦前設備の改革のため、石油産業では戦後の石油産業再開の昭和24年以来、装置の合理化、近代化のために、大手の石油会社ではいずれも外資導入、技術導入を行い、そのため今迄に投入され、なお今後引続いて投資される設備資金は、表 8 に示すように 1 兆 2000 億円の巨額に達するものと推定されている。装置の合理化、量産化、近代化のための設備費であるが、昭和35年までに約 2,700 億円投資されており、昭和35年から昭和40年には 1 兆円の投資がなされる予定で、これによって、今後必要とされている約 1 億kLの石油の需要をまかなわねばならないのである。

表 8 石油、設備投資額

	生産設備 億円	流通設備	その他	計
昭24～35年	1,754	686	259	2,699
35～40年	6,270	3,000	350	9,520

石炭業界を圧迫した石油業界としても、莫大な負債を負ってでも、これだけの多額の設備投資をして、近代化を急ぎ、国際競争に耐えて、このエネルギー革命を乗り切ろうとしているのである。

Ⅲ 世界の石油産業界における日本の地位

自由世界の石油消費量は、この 3 年間で 7 %前後の伸びを示している。なかでも日本の消費量は著しく、

昭和36年には自由世界の第 3 位にランクされ、また石油精製能力においても、次の表 9 に示すように、昭和36年には自由世界の第 2 位に躍進した。世界における日本の石油産業の地位を石油精製能力の比較で表 9 に示した。このうちで蒸留装置というのは、原油をそのまま蒸留して、ただ物理的に分離するだけの装置である。それが今までの石油工業であって、石油精製工業ともいわれているが、石油工業会社ではさらに化学的にいろいろ処理して分解、改質を行い、本当の意味の製造工業に変わってきたわけである。表 9 に各国の能力は 10,000kL/day で示してある。

表 9 主要各国精製能力 (1961年)
単位：万kL/day

	工場 数	蒸留装置	1工場 当り	分解装置	改質装置
米	296	168.0	0.6	112.2	34.0
加	45	16.1	0.4	8.7	2.8
西独	27	13.9	0.5	2.0	2.4
仏	15	14.5	1.0	1.9	2.5
伊	34	13.5	0.4	1.1	2.4
英	15	16.9	1.1	203	2.3
日本	27	17.4	0.6	0.9	1.2
自由世界(計)	617	373.4	0.6	15.7	57.1

Oil and Gas J. Dec. 25. 1961

わが国の石油産業がこれほど生長した事実に対して、たとえ外国資本の「ひもつき」など色々な批判があっても、過去に政策上、政府の保護の厚かった石炭産業や都市ガス産業と比較して、日本の石油産業が戦前から払ってきた努力と実績は認めるべきであろう。

Ⅳ 石油と石油化学——化学工業の構造をかえるもの——

つぎに、石油と石油化学は化学工業の構造をかえつつあるといわれている。エネルギー革命を推進した「張本人」が石油であるように、石油はまた、石油化学を通して化学工業の様相を変える主役となっている。換言すれば、石油は石油化学を通して化学工業の体質を——構造を変えつつあるのである。なぜそのようなことになるのか考えてみよう。

このような現象の第 1 の原因は、石油が安価で用いられるようになったことで、燃料や動力源のエネルギーとしてでさえ、石炭は石油に圧迫されている。まして燃料より遥かに価格の高い化学工業用の原料として安い石油が石炭にかわるのは当然であろう。また今まで、化学工業用原料の主体であった石炭にかわって石油が使用されてくれば、化学工業の様相をかえるのも

当然であろう。

第2の原因は、石油は石炭、油脂、繊維、炭水化物、ゴムなどの天然資源にくらべ安価で、生産量も石炭について多く、組成成分も石炭にくら遥かに簡単で、単体に分離しやすく、元素的にも石炭に比し炭素以外に水素を多く含み、酸素その他の元素が少なく、また灰分や水分もほとんどない流体であるということである。また石油は化学的構造が複雑で化学研究の難しい石炭にくらべ、研究もかなりしやすく、1930年頃から石油の主成分である炭化水素の基礎研究が欧米の石油化学者によって積み重ねられ、その物理化学的性質、分離、分析などの進歩が、今日の石油化学の基礎を築きあげたのである。

第3の原因として、化学工業は元来、化学的方法によって付加価値の高い物質を加工、合成する工業であるが、今までの化学工業は、その発達の歴史から、多くは石炭産業の基盤又は系列下で発展してきたのである。特にわが国の化学工業は、戦中、戦後の食料増産のための硫酸アンモニア肥料用の水素を石炭資源に求めて、化学肥料のいわゆる傾斜増産を行い、戦時中に食料供出を強制された責任もあって、戦後は農業保護のため、いまだに苦しい経営が続けているのである。またいまだで化学的研究の難しい石炭を原料として依存してきたので、大きな発展が期待できないできたわが国の肥料以外の化学工業も安価な石油を原料とし、石油化学の進歩した技術が導入されてきて、化学工業界はここに初めて明るい発展の段階に入ってきたということである。

第4の原因としては、合成繊維、合成樹脂、合成ゴムなどの広汎な近代的な大衆向の化学製品を合成する部門でも、石油以外の資源に原料を求めていた間は、それ程大した発展もしなかったが、これらの部門や、さらに金属、木材、建築材料その他、日常生活に不可欠な消費物質生産部門でも、安い石油を原料とし、石油化学の技術で大躍進してきたことである。

第5の原因として、石油工業は特に米国で進歩発達した関係で、マスプロ、オートメの最尖端をゆく装置工業であるが、これに原料を依存する石油化学工業も同様に量産、自動化の、極めて小人数で行なえる製造工業、装置工業である。

化学工業が石油を原料として再出発するとすれば、いままでの化学工業は量産化されて、いわゆる「石油化学化」されるのは当然である。このようにして石油を原料として再出発せざるを得なくなった化学工業は、石油工業、石油化学工業と密接に連れ合いをとりコンビナートを形成するか、石油化学化されて、その構

造を変化せざるを得なくなりつつあるのである。

つぎに、この事実として、いままでの化学工業製品で原料が石油に変わったもの、すなわち、石油化学化された化学工業の分野を実績で示すと表10があげられる。これは米国の主要化学製品の石油化学化の割合である。

表10 米国における石油化学製品の生産割合

有機製品	1955* 石油を原料とする生産割合(%)	1959** 〃	従来の原料
アルコール	80	93	糖密、澱粉
アセトン	84	83	糖 密
ブタノール	52	70	〃
メタノール	80	99	コークス
ホルマリン	100	96	〃
酢 酸	96	98	カーバイド
グリセリン	50	50	油 脂
トルエン	78	89	石炭タール
ベンゼン	35	60	〃
アンモニア	85	96	石 炭

* Ref. No. 12, 110, 1955

** Ref. No. 1, 162, 1961

アルコールの93%が石油を原料としてできている。従来の原料は、糖密とか澱粉関係であった。メタノール、ホルマリン、酢酸、——グリセリンを際いて——いずれも、前にはコークスや石炭タールなどを原料としていたものである。ある学者の計算によれば、1955年までに合成された石油化学製品の種類は7,000種にのぼったが、その場合でも、量的には全石油製品の生産量の僅か1%程度にすぎなかったという。

つぎに、わが国のいままでの主な化学製品の石油化学化の割合は表11に示すとおりである。

表11 わが国、従来の主要有機化学製品の石油化学方式による生産比率(%)

製 品 名	昭33	35	37	38	従来の生産方式
アセトアルデヒド	0	0	12	55	カーバイド法
酢 酸	0	0	12	27	〃
アセトン	39	58	63	63	発 酵 法
ブタノール	21	27	33	35	〃 カーバイド法
オクタノール	0	17	28	32	〃 〃
アクリロニトリル	0	0	46	63	青 酸 法
ベンゼン	8	11	17	19	石炭タール蒸留
トルエン	42	57	68	65	〃
キシレン	75	82	88	89	〃
メタノール	62	77	94	95	コークス
フェノール	5	28	32	38	硫酸化法
無水フタル酸	0	23	51	54	ナフタリン法
アンモニア	32	60	73	74	コークス

わが国の石油化学工業がスタートして間もない昭和33年頃とそれから昭和37年、昭和38年を比較してみれば、その比率が非常に増加してきたのがわかる。これは石油化学化の実績であるがさらにポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレンなど石油化学でなければできなかった有機化学製品も数多く合成され、また今後も新しく生みだされてゆくであろう。このようにして化学工業は石油を原料として、いや石油化学のため化学工業の範囲と規模は著しく拡大強化されたのである。

さらに今後、化学工業はその内に石油化学を包含することにより石油化学工業を発展させた高分子化学の技術などの進歩発達で、いままでも石油以外の資源からでは得られなかった新しく、すばらしい化学製品が現れることにより、どのように大きく体質が改革されるか、構造が変えられるか、興味深いものがある、その一端は既に新しい共重合の学術の進歩により、全く新しい型の合成繊維、合成樹脂などとして続々紹介されている。

以上がこの主題に対する私見であるが、なお参考として化学工業の構造をかえ、さらに一般産業に直接、間接の影響を及ぼす石油化学工業について、その現在と将来について展望したところを次に要約してみた。

V 石油化学工業の展望（その現在と将来）

(1) 石油化学工業の始まりと現在の生産方式

石油化学工業の始まりは自動車の発達で多量のガソリンが要求され、天然原油中からのガソリン分だけでは応じきれなくなり、1910年代に石油の熱分解工業が起り、ついで航空機の発達で高オクタン価ガソリンが要求されて、接触分解時代となり、ガソリンの需要量の大きい米国で、これらの副産する分解ガスの利用から石油化学工業が始ったと考えられている。現在でも石油精製工場から副産する製油所ガスを米国では石油化学工業の原料として多量に用いている。

しかし、石油工場の副産石油ガスの少ないわが国では西欧と同様に比較的需要の少ない重質ガソリンのナフサを石油化学の原料としている。その場合の簡単な生産系統図は表12に示したとおりである。表12は、全体としては石油会社の副産ガスも一緒にした方式になっている。表12中のナフサから出発した部分が石油化学工場で行っているナフサ分解法または広義の改質法である。ナフサから出発して、エチレン、プロピレン、ブチレンを第一目的にして熱分解する。そして原油からの分解ガスと共に石油化学工業の原料として用いる。ナフサから出発した場合には、石油化学の第一次製品は（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）の三大一次製品に分けるこ

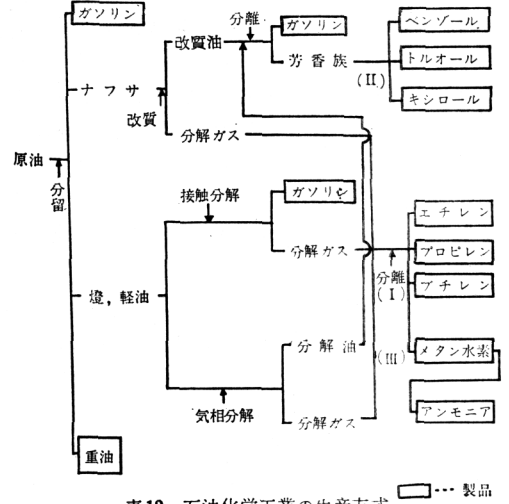


表12 石油化学工業の生産方式

とができる。（Ⅰ）のオレフィン・ガスは一番重要なもので、石油化学工業の出発後間もない現在としては、これを第一目的として、ことにその中でエチレンを第一の目的として石油化学工業を進めているのである。なお、表12に説明を加えると

（Ⅰ）のエチレン、プロピレン、ブチレンなどのオレフィン系炭化水素が石油化学の一番主要な第1次製品である。

（Ⅱ）はベンゾール、トルオール、キシロールなどのB.T.Xの芳香族製品。

（Ⅲ）は化学的に一番安定なメタンと水素などである。

（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）はこれらを出発原料として色々な化学的操作を行って多くの石油化学の中間製品や最終製品を作るわけで、その方の詳しい話はここでは省略する。この（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）の3群の一次製品のうち、現在最も重要なのは（Ⅰ）のエチレン、プロピレン、ブチレンなどのオレフィン系の炭化水素ガスで、そのうちでもエチレンが石油化学の最も重要な一次製品になっており、エチレンの生産量で石油化学工業の規模がきまると考えられるほどである。

(2) わが国の石油化学工業の現況

わが国の石油化学工業は昭和30年、1955年頃から出発して第1期計画として、4つの石油化学センター（ナフサ分解センター、東燃石油化学は後で参加）を中心とするそれぞれのコンビナートが形成され、合計14社の企業計画が進められてきた。これにより表15にも示すようにポリエチレン、エチレンオキッドなどエチレン系誘導製品と、B.T.X.などの芳香族製品や、C₄留分（ブチレン系）からは合成ゴムなどの生

表13 石油化学センターおよびナフサ供給関係

	石油化学センター	場 所	エチレン能力 (千 t /year)	装 置 名	ナフサ受入量 (kl/d)	ナフサ供 給 者
稼 動 中	三井石油化学	岩 国	80.0	S. W.	1906.1	興 亜 石 油
	三 菱 油 化	四 日 市	82.0	S. W.	1953.9	大協石油, 昭和四日市石油
	住 友 化 学	新 居 浜	55.0	S. W., S. B. A.	1318.5	出光興産(徳山より海送)
	日 石 化 学	川 崎	50.0	S. W.	1191.4	日本石油精製
	東燃石油化学	川 崎	40.0	E. R. E.	953.1	東 亜 燃 料
計 画 中	丸 善 石 油 化 学	五 井	44.0	Lurugi	-	丸 善 石 油
	大協和石油化学	四 日 市	40.0	S. W.	-	大 協 石 油
	出 光 興 産	徳 山	100.0	U. O. P.	-	出 光 興 産
	三 菱 化 成	水 島	43.1	S. W.	-	三 菱 石 油

産を中心として設備投資が行われ、昭和35年に一応完成したものである。

この第1期計画の進行につれ、石油化学製品に対する需要が増大し、設備規模の拡大のためとエチレン以外の未利用の留分の処理のため、特に第2期計画の新增設計画が政府に認められ、昭和37~38年の需要に対処することになったのである。

第2期計画では、第1期計画のセンターの生産規模がエチレン換算で5~8万t/年に拡大された。そしてポリプロピレン、アルキルベンゼン、アクリロニトリルなどプロピレン系誘導体の生産計画が進められた。

またこれまでカーバイドからのアセトアルデヒドおよびその誘導体の酢酸エステル、オクタノール、また発酵法で造られていたアセトン、ブタノールなどが従来、その生産を担当していた会社によって石油化学方式に転換された。

第2期計画では、新しく表13にある東燃石油化学、丸善石油化学、大協和石油化学の3つのセンターの追加が認められ、さらに昭和36年には三菱化成、出光興産の2センターが追加されて、石油化学センターは9ヶ所になった。これらのセンターに投下された投資額

表14 石油化学工業設備資金投資額概要

年 度	投 入 額
昭、31 年	80億円
32	240
33	230
34	290
35	380
36	730
37	700~800 (予想)
36年迄の合計	1,950

を表14に示す。

石油化学の出発から昭和36年度までの生産額は表15に示してあるように840億円となり、化学工業全体に占めに割合は約8%と、年々高まってきている。また昭和37年度の実生産額は1,300億円、昭和32年から昭和37年までの生産額合計は約3,000億円、昭和32年から昭和37年までに石油化学製品の輸入をおさえるために要した金額は約8億ドルになる。

石油化学製品の生産実績の非常に詳しい統計が通産省軽工業局から発表されているが、それを簡単にして表15に示した。この表で、左側の品目にあるのは、エチレンオキシド、エチレングリコール、ポリエチレン、グリコール、スチレンモノマー、ポリスチレン、ポリエチレンといったエチレン系の第2次製品である。これで合計が昭和36年度は840億円、日本の化学工業全体の生産額の1兆円に対してまだ8%を占めるにすぎない。

第2期計画の設備投資は既設センターの大型化、新規センターの追加、各種ナフサ留分の総合利用、いままでの化学生産方式の石油化学方式への転換をめざして進められている。第2期計画が完成すればエチレン規模で、現在の14万トンから昭和38年に約40万トンの能力となる。参考として石油化学製品の価格を表16に示した。

石油化学製品の輸入は、はじめから原則として自由化されてきた。関税はほぼ20%で、合成ゴムは無税である。もちろん、これは国際競争力に耐えさせ、将来の輸出をねらったためである。石油化学製品の価格は海外からの影響を強くうけるため生産規模の拡大、合理化などを進めてコストの低下をしてきた。表で明らかのように、第1期計画設定当時からみると、価格低下が著しい。国際価格と比較するとお高く、関税、運賃などの格差で、やっと輸入品と競争できる状態

表15 石油化学製品生産実績 (単位 生産数量千トン, 生産金額百万円)

品 目	昭 和 32 年		昭 和 34 年		昭 和 36 年	
	数 量	金 額	数 量	金 額	数 量	金 額
エチレンオキシド			7.1	1,749	22.7	3,831
エチレングリコール			7.5	1,393	20.4	3,100
ポリエチレングリコール					1.6	403
スチレンモノマー			9.7	1,340	47.2	7,034
ポリスチレン	4.6	1,231	13.8	3,631	28.5	7,357
ポリエチレン			21.3	6,810	58.2	15,957
プロピレンオキシド					6.7	1,013
プロピレングリコール			0.3	56	6.4	1,025
イソプロパノール	0.8	98	3.4	413	5.5	597
アセトン	1.2	195	8.2	815	13.8	1,216
合成ブタノール	1.2	190	5.9	828	10.2	1,278
オクタノール					6.2	1,488
メチルエチルケトン	0.1	23	3.1	483	4.6	545
ベンゼン			10.9	665	25.9	1,323
トルエン			27.8	1,472	55.1	1,708
キシレン			16.3	882	42.2	1,434
テレフタル酸			7.2	2,280	27.8	7,865
アルキルフェノール			0.2	44	2.9	631
合成ゴム			1.2	445	52.1	10,804
ブタジエン			1.2	5,407	35.2	14,231
合成フェノール						
エチレン			43.7		107.2	
芳香族溶剤			19.4	816	35.3	
合 計				29,529		84,067
化学工業全体				746,490		(840億)
石油化学工業の比率(%)				4.0		1,044,919(1兆)
						8.0

表16 主要石油化学品目の国内価格および海外市価 (円/kg)

国 内 価 格	第1期計画設定当時 (31年5月)	34. 10	35. 10	36. 10
ポリエチレン	440	323	317	257 (220~230)
ポリスチレン	320	260	254	251 (210~220)
アクリロニトリル		300	280	200 (165~170)
S B R		208 (35.4)	198	198 (180~190)
ベンゼン	75	57	56	54 (45~50)
アセトン	140	95	97	90 (80~90)
海 外 (米 国) 価 格		34. 10	35. 10	36. 10
ポリエチレン		250	218	175
ポリスチレン		184	176	152
アクリロニトリル		210	182	115
S B R		193	193	185
ベンゼン		34	34	30
アセトン		68	64	56

* (注1) 上記国内価格は、化学工業統計月報 (SBRは# 1,500の建値) によるものであるが、実勢は
かなり、これを下廻るものが多い。 () 内は実勢価格の推定。

(注2) ヨーロッパの価格はアメリカより若干高いと推定される。

ある。

(3) 石油化学工業の将来

紙数の関係で以下要約すれば、化学肥料の輸出という限られた面からだけ問題にされがちであったわが国の化学工業の国際競争力の問題は、石油化学が化学工業に対する基礎原料の供給と新しい有機合成化学製品や合成樹脂の量産を可能にしたということで、わが国の国際競争力を高めたという意味でも非常に重要である。

将来の石油化学の展望としては表17に示すように昭和45年度には全化学工業に対し、石油化学の占める位置は約30%——天然ガス、原油、C.O.G. によるものを含めると約50%——になるものと推定され、エチレンとしての需要が150万トン、合成樹脂250万トンなどに達する。

表17 長期需要見透し(単位 千トン)

部 門 別	昭和38年	昭和40年	昭和45年	昭和35~45年伸び率(%)
エチレン	339	609	1,515	33
ポリエチレン	164	238	544	21
スチレンモノマー	87	118	219	20
ポリスチレン	52	70	155	18
エチレンオキシド	47	67	94	20
アセトアルデヒド	200	258	427	14
酢酸	126	159	258	12
ブタノール	44	58	92	11
オクタノール	37	47	65	11
プロピレン	199	396	106	
ポリプロピレン	30	75	223	
アクリロニトリル	43	72	115	18
アセトン	49	73	132	21
アルキルベンゼン	51	68	96	22
ブタジエン	82	170	166	22
合成ゴム	130	182	290	
ベンゼン	265	369	635	15
トルエン	120	157	280	15
キシレン	81	110	172	17
塩化ビニル	420	520	700	9
全合成樹脂		1,440	2,555	15

(4) 石油化学工業における問題点

以上のような化学工業の構造の変化は日本ばかりでなく、多少の差はあるにしても、世界の工業国の一般的な動きである。

わが国の石油化学工業が中核となって化学工業を繁栄に導くために取り上げなければならない幾つかの重要因子がある。また石油化学工業にどのようにして国

際競争力を賦与させるかという因子を考えると、それらは(i)生産規模の拡大、それにとまう(ii)企業規模の拡大、(iii)原料価格の低下、(iv)ナフサ留分の総合利用、(v)高操業度の維持、(vi)資金の確保である。最後に、これらについて一言する。

表18 主要諸国の石油化学製品の生産

(1961. 単位 1,000 t)

	米国	英国	西独	フランス	イタリア	日本
エチレン	2,520	390	285	161	80	107
ブタジエン	945	66	38	43	...	35
ポリエチレン	675	173	142	97	65	58
ポリプロピレン	45	22	6	20	30	0
スチレン	810	80	84	30	...	47
合成ゴム	1,440	125	120	50	80	52

(i) 生産規模の拡大

表18、表19に示したように日本の石油化学の生産規模は米国に遥かに劣り、英、西独にもおよばない。米国ではエチレン年産10万トン以上、中には20万トン/年を越えるものもある。10万トンのエチレンを完結な化学製品に造るのには大体800億円の資金が必要であるという。このことはエチレンに限らず、装置工業としての特性より、極力、大型化するのが有利なのは当然である。

表19 主要諸国におけるエチレン規模(1961年)

	生産能力 千t/year	工場数	10万t 以上	10~5 万t	5万t 以下
米	3,427	34	16	6	12
英	390	5	2	1	2
西独	285	5	1	1	2
フランス	161	6	0	0	6
イタリア	80	3	0	0	3
日本(61年末)	134	4	0	0	4
(62年末)	(392)	(7)	(0)	(4)	(3)

(ii) 企業規模

わが国の住友化学のような一流化学工業会社でも、企業規模は米、英、独、伊などのマンモス会社(英、I.C.I. 米、デュポン、独、旧I.G. 3社、伊、モンテカチーニ社)とくらべると売上、資産、純益などの経営規模は数十分の一である。海外のこれからの競争相手には合併と独占で築かれた強い基盤と市場支配力があり、また西欧ではE.E.C. としての共同力がわが国の化学工業にとって大脅威となっている。

化学工業経営の本質的な問題としては、生産規模の拡大により企業規模を大型化して、企業の乱立をさけ

て経営基盤の強化と技術開発力をうることが大切である。

(iii) 原料価格

わが国では石油化学工業の原料はナフサである。石

油化学製品の価格はどんどん変化するから、表20にはできるだけ最近のものを集めた。現在、原料ナフサは西欧に比し割高である。表では日本の価格のみ1962年の推定であり、外国の価格は1960年のものである。

表20 各国別石油化学原料価格

	米 国 (ガルフ)	英 国	西 独	フランス	イタリア	日 本*
原油 円/1000kcal	0.6~0.7	—	0.5~0.6	—	—	0.6
天然ガス //	0.2~0.3	1.1~1.4	×	0.4~0.6	0.8	1.3
L. P. G. //	0.5~0.7	—	1.4~1.5	—	—	2
ナフサ //	0.7~1.0	—	0.8~0.9	—	—	0.7
エチレン 円/kg	38 ~ 40	—	48 ~ 53	—	—	50 ~ 55
プロピレン (粗)	28	—	36	—	—	25
アセチレン	68 ~ 80	—	88 ~110	—	—	80 ~100
ブタジエン	95	—	110~127	—	—	120~130
ベンゼン	34	—	38 ~ 44	—	—	35 ~ 38

註* 日本の数値のみ1962年現在の推定値

原料価格が製品コストに与える影響は非常に大きい。ナフサに限らず、その他の原料価格を国際水準までに低めることが重要である。

(iv) ナフサ留分の総合利用

第2期計画が完成すると、オレフィンの総合利用はかなり進められることになるが、まだ十分ではない。留分の総合利用により主製品の価格を低下させるからである。

(v) 高操業度の維持

石油工業と同じく石油化学工業は典型的な装置工業であるから、資本投資額も莫大であり、その操業度の低下することはコストに大きく影響するため、操業度の安定が必要である。

(vi) 資金の確保

エチレンの年産10万トンのナフサ分解とオレフィン

留分の完全利用を一企業で行うと、その資金は約 800 億円といわれている。現在進められている設備投資では、生産規模の大型化、各留分の総合利用により、誘導品生産の増大にともない、所要資金額は非常に多額となりつつある。内部蓄積の極めて少い（わが国の企業の自己資本は約20％で、欧米では自己資本が大部分である。）わが国の化学企業にとって、その体質改善のための石油化学化は避けられないが、この膨大な設備資金の確保は最も重要な課題であろう。

以上の原稿は多くの著書、雑誌に発表されたものを参照したが、「石油化学工業の展望」については特に「化学と工業」昭37. 9月号より摘記した。統計その他のさらに詳細な事項は同号を参照されたい。

(37. 11. 20記)

37年度の就職の状態

昭和38年3月卒業生のうち理工学部就職について会社数、求人及び卒業生数の各科毎の状態は次表の通りであった。（昭和38年3月調査）

学 科	会 社 数	求 人 数	卒 業 生 数
機 械 工 学 科	1 1 4 7	2 9 0 1	9 9
電 気 工 学 科	7 8 0	1 7 9 1	8 5
応 用 化 学 科	5 1 2	1 0 6 8	6 6
建 築 工 学 科	3 5 9	8 6 5	1 0 4
工 業 経 営 学 科	3 0 0	5 8 3	8 6
電 気 通 信 学 科	1 9 4	4 4 8	7 1
応 用 物 理 学 科	1 9 7	4 0 3	4 8
資 源 工 学 科	9 8	1 7 9	2 8

(昭和38年11月30日受理)

吉 富 末 彦*

1. 緒 言

石油類を燃料として使用する場合、その燃焼状態を良好にするため、助燃剤としてガソリンにはリン酸、トリクレジル、チオリン酸塩化イソプロピルなどが用いられ、一方重油には石油スルホン酸塩、高級アルコールの硫酸エステルなどが添加されている。しかしこれらの助燃剤や添加剤はいわゆる触媒化学的にみた接触作用を行なっているものとは思われない。石油類の接触燃焼は近年石油工業やそれに関連する諸工業、あるいは自動車などより出る排気ガスによる公害（スモッグや大気汚染など）が重大な社会問題となるにおよんで、また家庭燃焼器具の広範な普及から注目を引くようになってきた。すなわち工場廃ガス、内燃機関、家庭用燃焼器具類より生ずる排気ガス中の有害成分には亜硫酸ガス、一酸化炭素、未燃炭炭化水素、ベンズピレンなど発ガン性の多環芳香族、鉛化合物、その他煤塵などであり、人体に非常な悪影響をおよぼす。そこで触媒を用いて完全燃焼せしめ、これら有害成分を軽減せしめたり、無したりする研究が行なわれるようになってきた。

現在、接触燃焼の対象となるものは次の三つにわけられる。

- 1) 工場廃ガスの完全燃焼
- 2) 内燃機関排気ガスの処理
- 3) 家庭用燃焼器具類への応用

この内、工場廃ガスの完全燃焼は本題とやや性質が異なるので、それについては簡単に触れ、主に内燃機関排気や家庭用燃焼器具における炭化水素の接触燃焼を中心に研究の動向を述べる。

2. 工場廃ガスの完全燃焼

工場廃ガスはその種類、量ともに多く、また燃焼装置も多岐にわたるため触媒による処理にはやや難点があるものと思われる。工場廃ガスの主体は石炭灰、酸化鉄、酸化カルシウム、亜硫酸ガスなどである。この内石油系燃料（重油）中の硫黄化合物より主に生ずる亜硫酸ガス以外はいわゆる煤塵として、優秀な集塵器により98%はとれるといわれており、これにより黒い

煙や赤い煙は大体なくなる。亜硫酸ガスは大気中に放出する以前に接触的に酸化して硫酸までもってゆく方法もあるが、わが国ではこれは法的に規制されており、かつ装置の腐食などの点で問題がある。そのため研究の方向は接触燃焼よりも燃料油自体の精製、とくに脱硫に集中している。そして活性炭とアルカリによる2段式脱硫などあるが十分な解決策ではない。その他、煙道ガスを特殊な耐火物を積んだ炉内でもやす方法¹⁾ 酸化バナジウムの応用²⁾ なども考えられているが、なお今後に残された大きな問題である。

3. 内燃機関における接触燃焼

内燃機関における接触燃焼の対象は炭化水素、一酸化炭素、酸化窒素など、その排気ガスが主体をなすので、まず内燃機関より出る排気ガスの組成とそれらの燃焼特性について述べ、次に触媒について記す。

3.1. 内燃機関排気ガスの成分と各種炭化水素の燃焼特性

内燃機関より出るガスはエンジンの種類やその作動状態でかなり異なるが、ガソリンエンジンの場合は大体表1のとおりである³⁾。

表1 ガソリンエンジンの排気ガスの組成

車速 排気 ガス組成	アイド リング	加速時	定速時	減速時
一酸化炭素 (%)	4~6	0~6	1~4	2~4
酸化窒素 (ppm)	10~50	1000 ~4000	1000 ~4000	10~50
炭化水素 (ppm)	500 ~1000	50~500	200~300	4000 ~12000
未燃ガ ソリン (%)	4~6	2~4	2~4	20~60

ガソリンエンジンの場合には、この他アセチレン、アルデヒドなどの含酸素有機化合物、硫酸酸化物、炭酸ガス、水素、窒素、水蒸気なども含んでいるといわれている⁴⁾。

ディーゼルエンジンの場合は表2のとおりである⁵⁾。

* 早稲田大学理工学研究所嘱託・工学博士

表2 ディーゼルエンジンの排気ガス組成

成分(%)	ディーゼルエンジン		ガソリン エンジン
	極大	典型	
窒素	84.2	81.9	80.5
炭酸ガス	13.8	9.0	8.4
一酸化炭素	6.4	0.05	3.3
酸素	2.0	9.0	6.5
水素	2.6	0.03	1.1
炭化水素	0.5	0.02	0.18
窒素酸化物	0.11	0.04	0.002

ガソリンエンジンの場合に比較して有害な一酸化炭素や未燃炭化水素の量がかなり少ない。これはディーゼルエンジンではガソリン機関にくらべ過剰の空気が加えられるため、より一歩完全燃焼に近づくためと思われる。また、これら内燃機関より排出される一酸化炭素、未燃炭化水素、酸化窒素などが大気汚染物に占める割合はロスアンゼルスの場合で、それぞれ80%以上、約90%、60%と推定されており³¹⁾、公害問題で如何に大きな部分を占めているかがわかる。最近、急激に自動車の増加しつつあるかが国でも工場廃ガスとともにその早急な対策が望まれる。

炭化水素や一酸化炭素などの燃焼特性を示すと表3のとおりである。

表3 炭化水素類の燃焼特性

特性 化合物	着火温度 (°C)	燃焼限界 (%)	
		下 限 界	上 限 界
メタン	632	5.00	15.00
エタン	472	3.22	12.45
プロパン	493	2.37	9.50
ブタン	408	1.86	8.41
ペンタン	290	1.40	7.80
ヘキサン	248	1.25	6.90
ヘプタン	240	1.00	6.00
エチレン	490	2.75	28.60
プロピレン	458	2.00	11.10
イソブチレン	—	1.80	8.44
ベンゼン	580	1.41	6.75
シクロヘキサン	—	1.33	8.35
一酸化炭素	609	12.50	74.20
水素	672	4.00	74.20

表3からわかるように無触媒の場合の着火温度は内燃機関作動中の排気ガスの最低温度（アイドリングの

ときで 150~200°C）よりも高く、燃焼限界の下限值も排気中の各成分濃度よりもかなり高く、排気ガスを完全に処理することの難しさが予想される。

それ故に燃焼触媒の性能としては次の諸点が要求される。

1) 着火温度を低くし、燃焼限界を広げる性質を有すること。

2) 不完全燃焼により生ずる有害な一酸化炭素や酸化窒素などを外界に放出する前に無害化する性質を有すること。なお一酸化炭素の炭酸ガスへの転化は本質的には炭化水素の完全燃焼に帰着される。その他、燃焼触媒として有せねばならない性質は一般の触媒とかわりなく、耐熱性、耐久性、機械的強度などである。

3.2. 排気ガス完全燃焼触媒

一酸化炭素の炭酸ガスへの接触転化はかなり広く研究されており、古くは Lamb らの総説がある⁶⁾、Lamb らは一酸化炭素の酸化触媒として、金属 (Pd)、金属酸化物 (Cu, Ag, Cr, Hg, Ca などの酸化物)、酸化物の混合物 (CuO-Ag₂O, CuO-CoO₂ または C₂O₃ MnO₂+Ag₂O)、ホプカライト (Cu-Mn 系混合酸化物) をあげている。これらの触媒は今日でも一部を除いてはなお一酸化炭素転化の研究に用いられている。しかし、炭化水素の接触燃焼に利用する試みは Jones のホプカライトによる低濃度炭化水素の燃焼研究⁷⁾などを除いてはあまり行なわれていなかった。

一般に炭化水素や一酸化炭素の完全酸化には白金系触媒⁸⁾⁹⁾、コバルト¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾、クロム系¹³⁾¹⁴⁾、ホプカライト¹⁵⁾¹⁶⁾、その他マンガン、ニッケルなども有効といわれている。

Hill らの単気筒エンジンによる実験では、無鉛ガソリンの場合には白金系排気中の炭化水素を完全に酸化するが、加鉛 (3 ml/gal.) ガソリンでは活性が低下する。ニッケルは無鉛ガソリンのときでも50%以上の転化は無理であるが、酸化バナジウムは約80%の転化率でその効果が持続し、かつ加鉛ガソリンに対してもあまり活性が低下しない。ただ酸化バナジウムの欠点は共存する一酸化炭素を酸化しないことである⁹⁾。このようにガソリンエンジンの場合にはガソリン中の四エチル鉛が触媒毒となりやすいので、耐鉛性のものが望まれる。この点ではコバルト、銅などが有望と思われる。

酸化コバルト単独、アルミナなどの担体に担持せしめた酸化コバルト触媒は着火温度が300°C前後で酸化バナジウムなどに比較してかなり低く、活性も持続性がある¹⁰⁾。また酸化コバルト、アルミン酸カルシウム付酸化コバルトによる長時間試験により、コバルト系

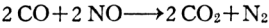
触媒は転化率、着火性にすぐれ、さらに鉛による被毒にも強いことを Schachner は明らかにしている¹¹⁾。ディーゼルエンジンの排気によるスモッグの85%はシリカ担体酸化コバルト触媒により除かれるともいわれている¹²⁾。

クロム系触媒については Roth らの詳細な研究があり、触媒としては $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ (1:1 重量) がすぐれており、対象とするガス成分によりその処理方法を次のように分類している¹³⁾。

酸化窒素：空気不用、炭化水素と一酸化炭素混合物

：空気吹込み、三成分混合物：第1段で空気不用、第2段で空気吹込み。

この処理法の相異は NO-CO-N_2 系の接触酸化で次の反応により、



酸化窒素が最初接触的に窒素と炭素ガスになり、過剰の一酸化炭素は酸素の添加により次の段階で酸化される過程を経るためとしている。クロム系触媒による燃焼の一例を示せば表4、5のとおりである。

表4 クロマイト系触媒による接触燃焼
SV 10000 hr⁻¹

触 媒	温 度 (°C)	添加空係量(%)	オレフィン転化率 (%)	C-H*
6.8%CuO+6.8%Cr ₂ O ₃ {	342~312	4.2	100	95
Houdry 100 S Alumina {	256~224	4.1	100	76
Girdler G 13 {	357~319	3.8	100	100
	251~214	4.3	100	94

* 3.4 ミクロンの C-H 帯より計算した転化率

表5 自動車排気ガスの酸化
Girdler Chromite 触媒 (G13), SV 3199 hr⁻¹

添加酸素量 (%)	温 度 (°C)	転 化 率 (%)	
		一酸化炭素	炭化水素
0 {	305	94	21
	120	0	0
	218	76	0
7.3 {	130	12	6
	285	95	88

これらの表よりクロマイト系触媒は担体用いても、用いなくてもその性能にあまり差がなく、一酸化炭素と炭化水素の酸化温度はそれぞれ 200°C、250°C 以上で、炭化水素のほうが酸化されにくいことがわかる。しかし、表3の無触媒の着火温度と比較すればかなり着火温度は低くなっており、触媒効果は著しい。

ホブカライトは従来一酸化炭素の酸化に広く用いられていたが⁶⁾、Johnson らによれば低濃度における炭化水素の燃焼にも非常に有効である¹⁵⁾¹⁶⁾。Johnson らは種々の炭化水素を用いて、その構造と接触燃焼の温度との関係を炭化水素濃度数 ppm より数十 ppm の範囲で検討しているが¹⁰⁾、表6から明らかなようになり低い温度で燃焼が始まり、350°C以上になるとほ

表6 ホブカライトによる炭化水素の接触燃焼
炭化水素濃度 20~125 mg/m³ 空気

炭化水素	転 化 率 (%)		
	転 化 率 (%)*		
	200°C	300°C	350°C
ベンゼン	74	87	92
1, 2, 4-トリメチルベンゼン	55	98	100
t-ブチルベンゼン	86	96	96
n-ヘキサン	77	97	97
n-デカン	89	98	96
2,2-ジメチルブタン	40	84	98
オクテン-1	83	89	94
シクロヘキサン	—	—	91

* 転化率=生成 CO₂ 量/ 理論生成 CO₂ 量

んど理論値に近づいており、着火温度の低下と燃焼限界の拡大とが顕著なことがわかる。炭化水素のうちではメタンは酸化され難く、無触媒で酸化されにくい芳香族は触媒により容易に完全燃焼されている。

構造との関係については、Mn、Co、Ni、Cr、Ce、Fe、Fe などの酸化物による燃焼実験で、(1) パラフィン系では分子量が増大するほど、分枝構造のものと直鎖状のものとは後者のほうがより酸化されやすい、(2) 脂肪族オレフィンとパラフィン系では前者のほう

がまたオレフィンとアセチレンでは後者のほうがそれぞれ酸化されやすいことが明らかにされている¹⁷⁾。

触触の構造と活性との関係については、藤堂らが $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 系および $\text{NiO-Mn}_2\text{O}_3$ 系について研究している¹⁸⁾。そして Mn_2O_3 の添加による活性増加は表面積増加と密接な関係があり、単に表面積の大きなアルミナやシリカなどに Mn_2O_3 を添加しただけでは高い活性が得られないことを明らかにしている。さらに表面積増加は固溶体生成の過程で表われるとしている。この結果から考えれば前述のホプカライトなどもマンガン酸化物の系統なので、やはり複雑な構造をとる触媒ではなからうか。

次に触触燃焼用の実用触媒の開発は各社で行なわれているものと思われるが、公開された資料は少ない。アルミナに担持されたクロム系触媒¹⁹⁾²⁰⁾、白金-アルミナ系触媒²¹⁾、酸化コバルト系触媒²²⁾などが発表されているが、白金系はかなり着火温度を低くし、コバルト系のものはエチル鉛に対して抵抗性があり、これに酸化リチウムを添加すると耐久性と耐熱性がまるといわれている。また市販されているものとしてはOxy-Catalyst Inc.の白金系のものがあるが詳細は不明である²³⁾。

4. 燃焼器具類における接触燃焼

家庭用を中心とした燃焼器具類に触媒を利用する目的としては次の諸点が考えられる。

1) 燃料の完全燃焼および不完全燃焼により生ずる一酸化炭素の除去

2) 無炎燃焼の状態にし、輻射熱を大にすること

1)の点は前節の内燃機関における接触燃焼の場合と同じであるが、室内において身近で使用されるためより一層重要な問題である。無炎の赤熱状態に保つことは煤、臭気などの余剰がなく、吹き消えなどの心配もない。また輻射熱を大にすることは生理的にも体感上も好ましいといわれている。

燃焼器具類における接触燃焼を目的とした触触の基礎的研究は内燃機関排気ガスの場合に比較してあまり行なわれないが、大体前節の内燃機関排気ガスの完全燃焼を目的としたものが利用できるものと思われる。また燃料は都市ガス、天然ガス、LPG、灯油などであるため、エンジンの場合のように種々の添加剤が加えられておらず、触触の被毒という点からの制約はずっと少なくすむものと考えられる。この種の触媒で望まれる性質としては着火性、耐熱性の良好なことであろう。主に家庭用であるため最初の火付きが容易なほうが良く、この点から着火温度を低くする性質を有するものが良い。輻射熱を大にすれば燃焼温度は高く

なるので、触触は熱に対して安定でなければならぬ。

完全燃焼と輻射熱の増加あるいは無炎燃焼状態を同時に満足させる方法として、研究の主体は内燃機関排気ガス中の炭化水素処理に有効であった白金やクロムなどと表面積の大きな、耐熱性の高い無機物質とを組合せる方向に進んでいる。その主な組合せを上げれば、白金-セラミック²⁴⁾、白金やパラジウムなどとアスベスト²⁵⁾、酸化クロム-銅、ニッケル、亜鉛などの酸化物あるいは珪酸塩⁶⁾²⁷⁾、ニッケル、ジルコニウムなどの金属と酸化カルシウムやアルミナのような金属酸化物²⁸⁾などがある。これらの触媒はいずれも無炎状態の燃焼で輻射熱も高く、白金以外のものでも白金と同じような活性を示すといわれている。しかし、その真疑ないし市場性の有無はまだ明らかでない。

市販されているものは、大抵い金属や金属酸化物を含有した多孔質の無機物質で輻射熱の多い、無炎燃焼を行なわせることができる。また対象とする燃料も天然ガスより灯油にいたる留分、アルコールとその範囲は広く、さらに特別な装置を併用すればより重質な留分も使用できるといわれている。

5. むすび

以上、炭化水素の接触燃焼に関する研究の現状を述べてきたが、まだ新しい分野であり目下のところは種々の触媒についての資料の集積段階である。そして接触燃焼の機構（メンタンについては二、三の文献がある^{29)~32)}）、燃焼触媒の構造と活性との関係、触媒への炭化水素の吸着と燃焼性との関係などについてはほとんど研究されていない。また実用面での商品化も今一步の感がある。したがって石油類の接触燃焼は学問的にも、工業的にも非常に興味深いものを残しており、触媒化学と燃焼工学との密接な連携による研究の発達が望まれる。

文 献

- 1) L. Resen, Oil Gas J., **56**, 110 (1958)
- 2) H.C. Austin & W.L. Chacwick, Mech. Engng. N.Y., **82**, (4) 63 (1960)
- 3) W.L. Faith, Proc. Am. Petrol. Inst., **40**, (3), 358 (1960); 常谷, 石油誌, **6**, (8), 620 (1963)
- 4) R.L. Chass, et al., The 53rd Annual Meeting, Air Pollution Control Assoc., Los Angeles, Calif. (June 1959)
- 5) 佐野, 化学と工業, **16**, (1), 71 (1963)
- 6) A.B. Lamb, W.C. Brag & J.C.W. Frazer, Ind. Eng. Chem., **12**, 213 (1920)

- 7) N.C. Jones, J. Phys. Chem., **33**, 1415 (1929)
- 8) E.F. Hill, W.A. Cannon & C.E. Willing, SAE J., **66**, (1) 36 (1958)
- 9) F. Cabannes, Bull. soc. chim. France, 1961, 947.
- 10) H. Schachner, Cobalt, 1959. (2), 37.
- 11) H. Schachner, ibid, 1960, (9), 12.
- 12) L.E. Reed. & S.C. Wallin, Natl. Sbc. Clean Air, Proc. Ann. Conf; **27**, 35 (1960)
- 13) J.F. Roth & R.C. Doerr, Ind. Eng. Chem., **53**, 293 (1961)
- 14) V.P. Vrndt & T.A. Lebedeva, C.A., **54**, 7435 f (1960)
- 15) J.E. Johnson, J.G. Christian & H.W. Carhart, Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints **5**, No. 1, 115 (1960)
- 16) J.E. Johnson, J.G. Christian & H. W. Carhart, Ind. Eng. Chem., **53**, 900 (1961)
- 17) K.C. Stein, J.J. Feean, et al., J. Air Pollution Control Assocn., **10**, 275 (1960)
- 18) 藤堂, 佐藤, 柳, 触媒, **5**, (3), 232 (1963)
- 19) US 2,942,933, June 28, 1960.
- 20) US 2,942,932, June 28, 1960.
- 21) Brit. 879,209, Oct. 4, 1961.
- 22) Belg. 573,509, Dec. 31, 1958.
- 23) A.L. Kohl, F.C. Riesenfeld, "Gas Purification" p. 475 (1960) McGraw-Hill, N.Y.
- 24) Fr. 1,163,295, Sept. 24, 1958.
- 25) Brit. 894,612, Apr. 26, 1962.
- 26) Ger. 1,060,847, July 9, 1959
- 27) Ger. 1,106,734, May 18, 1961
- 28) Ger. 1,043,916, Nov. 13, 1958
- 29) F. Cabannes & P. Valentin, Bull. soc. chim. France, 1962, 166.
- 30) E.A. Brande, et al., Rev. Inst. franç. Pétrole, **13**, 514 (1958)
- 31) P. Devore, C. Eyraud & M. Prette, Compt. rend, **246**, 1200 (1958)
- 32) F. Cabannes & Y. Thibaut, ibid, **249**, 502 (1959)

応用化学科大学院の現状

(昭和38年度)

早稲田大学大学院応用化学専攻学生は現在下記の諸先生方により専門課目を履習している現状である。

講 義 名	担当教授・助教授名	専 攻 分 野
燃 料 化 学 I	山 本 研 一	石油及石油化学
燃 料 化 学 II	森 田 義 郎	石油, 石油化学, 燃焼
高 分 子 化 学 I	村 井 資 長	石炭化学
発 酵 及 び 食 料 化 学	藤 井 修 治	石炭化学
電 気 化 学	篠 原 功	高分子化学, オリゴマー研究, 紙
無 機 化 学 特 論 II	武 富 昇	炭水化物化学, 発酵化学, 食料化学
同 I	鈴 木 晴 男	炭水化物化学, 発酵化学, 食料化学
粉 体 工 学 特 論	吉 田 忠	水溶液の基礎的電極反応, 金属の腐食, 防食
輸 送 現 象 特 論	宇 野 昌 平	酸アルカリ, 肥料工業化学, 化学分析, 用廃水处理
理 論 有 機 化 学	大 坪 義 雄	珪酸塩工業無機化学, 化学分析, 熱分析, X線分析
触 媒 化 学 特 論	加 藤 忠 藏	応用鉱物化学, 珪酸塩基礎
有 機 合 成	石 川 平 七	粉体及び吸着剤, 膠質土, ロ過
	城 塚 正	化学工学物質移動系
	鈴 木 晴 男	
	藤 井 修 治	
	森 田 義 郎	接触反応, 触媒物性
	長 谷 川 肇	有機合成
	宮 崎 智 夫	〃
	高 宮 信	〃

の 構 造 と 活 性

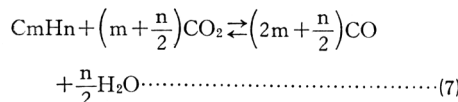
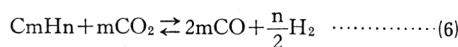
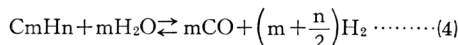
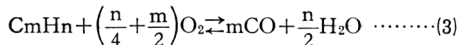
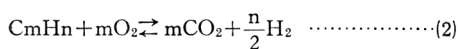
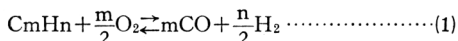
(昭和38年11月20日受理)

竹 村 安 弘*

1. ま え が き

炭化水素を酸素（または空気）、水蒸気、炭酸ガスなどを用いて部分酸化すると合成ガスが得られる。通例、合成ガスとは水素と一酸化炭素との混合ガスをいい、フィッシャー合成、オキシ法、メタノール合成などの原料となるばかりでなく、一酸化炭素が水蒸気と反応して容易に水素を生成するところから、アンモニア合成やその他の化学工業原料として広く利用される。さらに都市ガス用として油ガスやLPG変成ガスなどがかなり用いられるが、これも本質的には合成ガス製造反応が適用される。

つぎに炭化水素の部分酸化反応のうち合成ガス製造に関連あるものを列記する。



このうち(1)、(4)、(6)が合成ガス製造反応であるが、炭酸ガス反応は工業的にさして重要ではない。これらの反応は1,300°C前後で行なわれるが、触媒を用いた場合は750~900°Cで最高の収率が得られる。アンモニアを製造する場合のように一酸化炭素を必要としないで、水素だけを目的とする場合には(2)、(5)の反応が望ましいが、(1)、(4)の反応も併進するので、酸化鉄、酸化クロム触媒を用いてつぎのように変成して水素を得る。

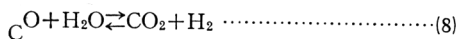


表1 ニッケル系触媒の組成
(低級炭化水素用)

番号	触媒 調整法	成 分 (%)						
		Ni	NiO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO
1	浸セキ	4.7	6.0	80.6	10.5	—	1.3	—
2	混合	18.9	24.1	20.9	21.2	5.3	1.0	16.7
3	混合	27.6	35.0	20.0	20.3	5.1	0.9	15.9

(高級炭化水素用)

番号	触媒 調整法	成 分 (%)						
		Ni	NiO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO
4	淵合	7~9	—	—	—	91-93	—	—
5	混合	—	5.2	35	4.1	29.5	1.9	23.3
6	混合	—	4.5	36.2	3	36.1	—	20.6

合成ガス製造などのための炭化水素の部分酸化反応に用いられる触媒はいろいろあるが、工業的にはニッケル系触媒に限られている。表1に低級炭化水素および高級炭化水素用の触媒の例を示す^{1)~4)}。低級炭化水素用はカオリンのような粘土系担体にニッケルを混ぜたものであり、高級炭化水素用はアルミナやマグネシアを担体としたものが多い。普通、低級炭化水素用触媒はニッケル含有量が高く、高級炭化水素用触媒は少ない。担体はマグネシアやドロマイトのような塩基性物質が最もよい活性を与えるが⁵⁾、アルミナのような中性担体を使用したときは1%前後のマグネシアや五酸化バナジウムを添加すると効果がある²⁾⁶⁾⁷⁾。塩基性担体の場合はこれらの物質を添加しても助触媒効果は認められない。

ニッケル系触媒以外にはコバルトや鉄系触媒が少量用いられる。なお炭化水素の部分酸化反応やその触媒に関しては筆者らの研究室において既にいくつかの総説を発表しているので^{8)~13)}、本稿ではその後の発展を加味して、とくにニッケル系触媒の構造と活性につ

* 早稲田大学大学院理工学研究科

いて論じる。まずニッケル触媒の作用機構を考察するにあたり、ニッケルを含めて主な遷移金属の触媒作用の機作について述べ、さらに酸化ニッケルの物性にも言及する。ついでニッケル系触媒の担体として重要な酸化アルミニウム（アルミナ）について概説し、最後に筆者らの研究室で永年研究が続けられている担体付ニッケル触媒の構造と活性の問題を詳述したい。

2. ニッケル系触媒の作用機構

2.1. 遷移金属の触媒能

ニッケルは遷移金属元素の一つであり、遷移金属に属する元素は相互に類似の触媒能をもつ。そこで本稿ではニッケル触媒について個々の問題に触れる前に遷移金属全般について論ずることにする。表2に Fe, Co, Ni の結晶型、格子定数、最短原子間距離を示す。

表2 Fe, Co, Ni の格子定数

金属	結 晶 型	格 子 定 数		最短原子間距離 (Å)
		a (Å)	c / a	
Fe	体心立方(α)	2.86	1.62	2.48
	面心立方(γ)	3.65		2.58
Co	六方最密(α)	2.51		2.50
	面心立方(β)	3.55		2.51
Ni	面心立方	3.52		2.49

Index to the X-ray powder data File (ASTM, 1961) より

金属結合の理論は Hund らの原子価電子が結晶内を自由に移動するとする、いわゆる自由電子論と Pauling の共鳴原子価説との二つがある。まず自由電子論の立場から遷移金属を説明する。図1に Fe, Co Ni の各電子配列を示す。各電子のエネルギー単位の分布はかなり接近した配列群からなり、これをエネルギー帯と呼ぶ。図2¹⁴⁾にエネルギー帯の構造を示す。遷移金属のエネルギー帯は 3d, 4s からなる。二つのエネルギー帯には種々のエネルギー単位があるわけ

図1 Fe, Co, Ni の電子配列

金属	1S	2S	2P	3S	3P	3d	4S
Fe	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓
Co	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	↑↓
Ni	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓

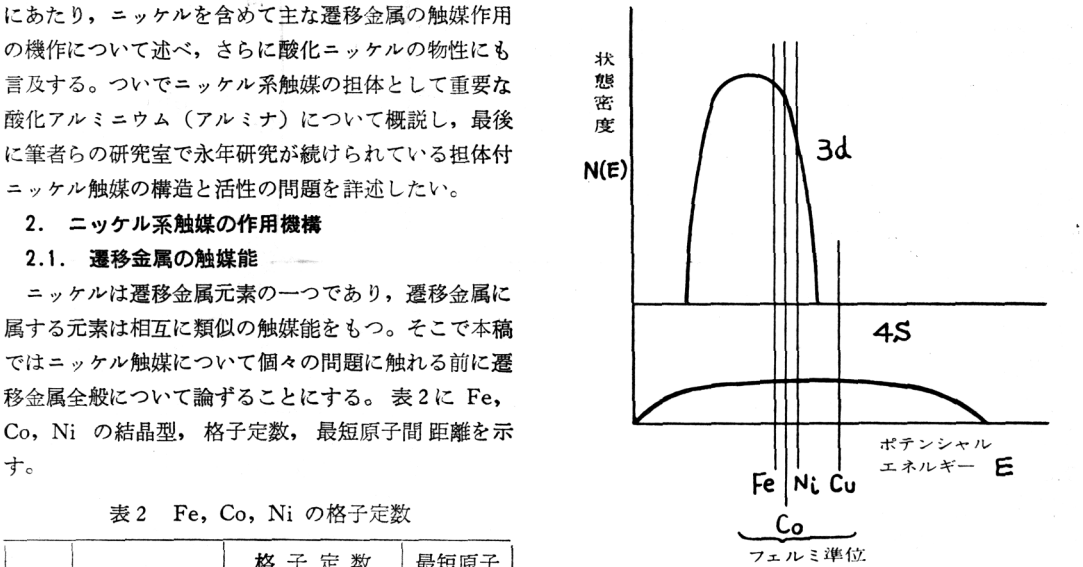


図2 Fe, Co, Ni および Cu のエネルギー帯構造

で、電子は低単位から順々にスピンを逆平行とする対をつくって充填されて行く。d帯とs帯とは図2に示すように部分的に重なっているため、d帯は電子によって完全には充たされず、空いた単位があり、Coのように1ケの電子だけが入った単位もある。すなわち図2で 3d のうち フェルミ単位 (Fermi level) よりエネルギーの低い部分は電子で充たされ、高い部分は空となっている。このようにd帯に空孔をもつことが遷移金属の特徴である。

一方 Pauling の共鳴原子価説によれば、電子はd帯の低単位から順々に1ケずつスピンを平行にして最も高い単位までつまって行く。つぎに前とはスピンを

表3 遷移金属の電子配列と d-character

金 属	外 殻 電 子			共鳴率	d-character
	3 d	4 S	4 P		
Co (A)	↑ ↑ ↑ · · · · · ·			35	35/100 × 2/6
Co (B)	↑ ↓ ↑ · · · · · ·			65	+ 65/100 × 3/7 = 39.5%
Ni (A)	↑ ↓ ↑ ↑ · · · · · ·			30	30/100 × 2/6
Ni (B)	↑ ↓ ↑ · · · · · ·			70	+ 70/100 × 3/7 = 40%
Fe (A)	↑ ↑ ↑ · · · · · ·			78	78/100 × 3/7
Fe (B)	↑ ↑ ↑ ↑ · · · · · ·			22	+ 22/100 × 2/7 = 39.7%

· : 結合電子, ○ : 金属軌道

逆にした電子が低準位から順々に1ヶずつつまる。このようにして d 帯の電子殻が完成する。Pauling は Fe の 8 ケの外殻電子が 3d, 4s, 4p の混成軌道を形成するとし、さらにそのうちの 5.78 ケの電子が金属結合に参加するとした。したがって Fe は表 3¹⁵⁾ に示すとき A 型と B 型の二つの電子構造が共鳴した状態と考えた。Co, Ni の場合も同様に説明される。またこのような電子構造で d 軌道電子の金属結合に参加する程度を Pauling は “d-character” と称した。

金属触媒による接触反応においては、まず反応分子が金属表面上に何んらかの型で吸着し、はじめて反応が開始される。吸着質の電子が今まで述べてきた金属の d 帯の空孔に入れば金属との間に活性化吸着が起る。とくに遷移金属が水素化反応などに対して強力な触媒能を有することは、d 帯空孔が水素ガスの金属表面への活性化吸着を容易にするためと考えられている。しかし吸着があまり強いと脱着が起りにくくなり、吸着質に覆われた金属表面はもはや触媒能を発揮することができなくなる。従って吸着は適度の強さのものでなければならない。Fe や Co が Ni に比較して水素化反应用触媒として劣るのはそのよい例であろう。

一般に金属表面上へのガス状分子の吸着について Dowden¹⁶⁾ はつぎのような理論を提出している。ガス分子が金属の表面上で金属に電子を与え、自らは陽イオンとなって金属表面上に吸着する場合を考える。このときガス状分子が吸着され易い条件としては、(1) ガス分子のイオン化ポテンシャルが小さいこと、(2) 金属の仕事関数 ϕ が大きく、(3) 金属のフェルミ単位面における電子の状態密度 $N(E)$ ¹⁷⁾ が大きく、(4) 吸着に

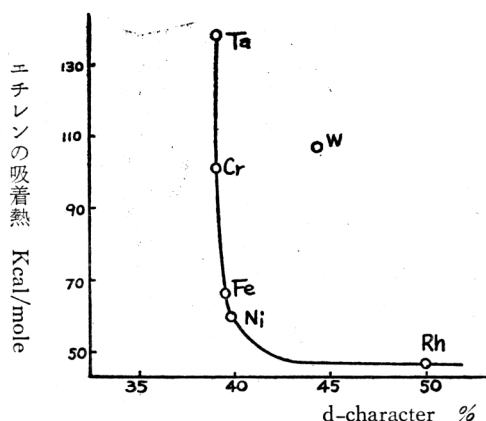


図4 d-character と吸着熱の関係

よる状態密度の分配 ($d \ln N(E)/dE$)_{E=- ϕ} が正で大きいことである。

さて金属の仕事関数と触媒能との関係を見ると図 3¹⁸⁾ に示すとうり不明確ながら相関性が認められる。図で触媒能として縦軸に活性化エネルギーがとってある。W と Rh は例外であるが、仕事関数が大きくなると活性化エネルギーが減少していることが分る。また前述した d-character について見ると図 4¹⁵⁾ に示すとき結果が得られる。

このように遷移金属の触媒作用は不完全ながら電子論的に一応説明されるが、この他にかなり未解決の問題が残されている。

つぎに金属触媒の触媒活性点がいかなる部位にあるかを考えてみよう。一般的に使用される金属触媒の表面には多くの面指数の結晶面が露出しており、さらにその結晶面には各種の格子欠陥や転位が存在するため、かなり乱れている。一般にこのような結晶面は無秩序面と呼ばれている。このような無秩序面をもった触媒で、はたしていかなる部位に活性点があるのか論議することはかなりの危険をともなう。そのためなるべく規則正しい格子配列をもった蒸着膜や単結晶のある一つの結晶面を用いて活性が調べられる。Beek¹⁹⁾ は Ni の蒸着膜を用いてエチレンの水素化反応を行い、Ni の (110) 面が無秩序面よりも活性が大きく、さらに (110) 面で活性化エネルギーが最小となることなどから、(110) 面における Ni の原子間距離が反応分子の吸着に適合しているものと報告している。このほか Dillon²⁰⁾ や Leidheiser ら²¹⁾ は Ni の単結晶を用いて同様な研究を行なっている。またとくに興味ある例としては遷移金属表面上のシクロヘキサンの脱水素反応に関する Balandin²²⁾ の研究をあげることができる。図 5 に Balandin のシクロヘキサンの (111)

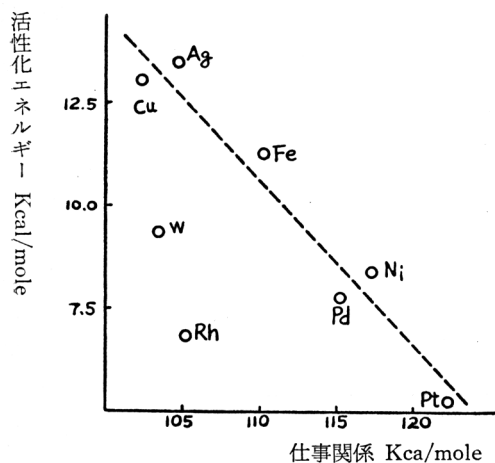


図3 D₂ と NH₃の交換反応における活性化エネルギーと仕事関数の関係

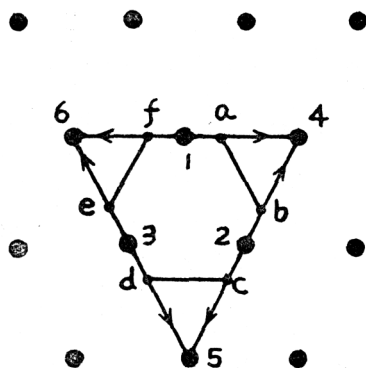


図5 シクロヘキサンノ脱水素反応

面への吸着模型を示す。彼はシクロヘキサンの脱水素を促進する金属触媒が面心立方格子であり、原子半径が $1.24 \text{ \AA}$ (Ni) から $1.38 \text{ \AA}$ (Pt) の間のもの、または六方最密充填格子で原子半径が $1.26 \text{ \AA}$ (βCo) から $1.35 \text{ \AA}$ (Os) の間のものに限られる事実から、金属触媒の八面体の原子配列を図5の黒丸●で表わすと、シクロヘキサン分子は太線で示される位置に吸着し、a, bの炭素原子と結合している水素原子は4の位置の触媒原子に引張られ、c, dは5に、e, fは6にそれぞれ引張られるとした。

以上は触媒の活性点を吸着作用点なる概念で幾何的因子をもとにして説明してきたのであるが、他の考え方として活性点が格子欠陥点、転位線、転位面さらには結晶の稜などの部位にあるとするものがある。このような考え方をもとにして最近、菟原ら^{23)~25)}はいわゆる加工金属と触媒能との関係について興味ある研究を行なっている。これはNiやPtに圧延応力やねじれ応力を作用させて格子欠陥、転位を生成させ、これを用いて水素ガスなどの吸着を行ない、加工度と吸着現象の関係を研究したものである。

2.2. 酸化ニッケル

炭化水素の部分酸化反応でニッケルと同じように重要な役割をなす酸化ニッケルNiOについて概述する。後に述べる「ニッケル触媒と担体物質との反応」の理解を助ける意味から、ここでは主にNiOの結晶構造を中心とし、その他二三物性についても述べる。

NiOは衆知のごとくP型半導体の一種に属する。近年触媒の作用機構を物性論的研究から解明しようとする傾向が強く、Wagnerら²⁶⁾の金属酸化物の研究にその端を発している。最近ではNiOについてはCOの酸化反応、 N_2O の分解反応、 O_2 , CO_2 , COの吸着などの基礎的反応に関する研究が多い^{27)~29)}。NiOの結晶構造についてはOttら³⁰⁾により、はじめて明ら

かにされ、体心立方のNaCl型であることが知られた。その後Rooksbyら³¹⁾によってOttらの結果は修正され、NiOは他の遷移金属酸化物、たとえばFeO, CoOなどと同じように、温度によって結晶構造が異なることが分った。すなわちNiOは面心立方の高温型と菱面体の低温型の二種がある。そしてこの二つの間の転移点は不明確ながらキュリー点(Curie point)と一致する。この性質はニッケル以外の他の遷移金属の酸化物にも見られる。表4にその例を示す。またNiOは中性子線廻折の結果図6に示すときイオン配列をしていることが知られている³²⁾。図から明らかなように O^{2-} と Ni^{+2} は(111)方向に交互に層状構造をなし、相近接する Ni^{+2} のスピンは互いに逆向きとなる。また Ni^{+2} と O^{2-} のイオン半径*の関係から O^{2-} のつくる基本骨格格子中の隙間に Ni^{+2} が入り込んでいることになる。NiOの結晶構造は前

表4 NiOの構造転位

遷移金属酸化物	磁気転移点(K°)	構造転位点(K°)
FeO	198	203
CoO	271	200~300
NiO	~500	~470

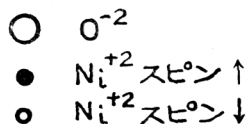
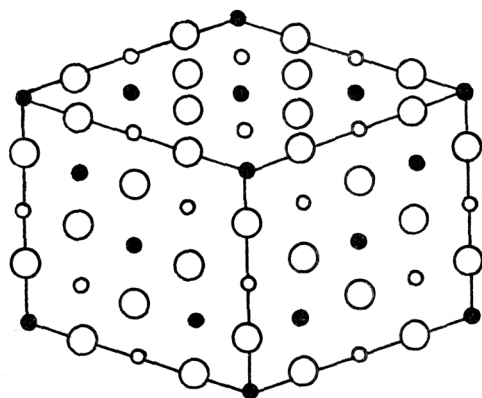


図6 NiOの構造

* $\text{O}^{2-}=1.40 \text{ \AA}$, $\text{Ni}^{+2}=0.72 \text{ \AA}$, Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond", 3rd Ed., p. 514~518 (1960)

述のとうり温度によって変化するが、さらに過剰のOの存在によっても変化することが知られている³³⁾。NiOのこのような構造変化と触媒能との関係は容易に説明できない。

さてマクロな意味で種々のニッケル塩から生成するNiOの結晶子の大きさ、粒の形状、およびそれらの被還元難易度はニッケル触媒の活性と密接な関係を有することが推察される。たとえば山口、森山ら³⁴⁾はNiOの微粉末の還元性状について研究している。NiOは水酸化物および塩基性炭酸塩の熱分解によってつくったもので、種々の表面積を有するNiO微粉体を得た。これらを300°C以下で水素還元した結果、NiOはその原料によってかなり表面積を異にし、さらにそれらの還元速度も必然的に異った。このほかとくにNiO粒度について飯田ら^{35)~37)}の一連の研究がある。

3. 担体用酸化アルミニウム

炭化水素の高温部分酸化反応に用いられるニッケル系触媒の担体として最も多く用いられるのが酸化アルミニウム（アルミナ）である。アルミナ Al_2O_3 は一般にアルミナ水和物の熱処理によってつくられるが、アルミナ水和物の種類、熱処理の条件などによって種々のアルミナが生成される。アルミナ水和物としては表5に示すごとく、ジブサイト（Gibbsite）³⁸⁾、バイヤライト（Bayerite）³⁹⁾⁴⁰⁾、ペーマイト（Boehmite）⁴¹⁾ およびダイアスポア（Diaspore）⁴²⁾ がある。これらアルミナ水和物中の H_2O の結合状態はいまだ明らかでないが、付加水と構造水の二つの形態をとるものと考えられており⁴³⁾、これらを空气中で加熱すると図7のごとき過程をへて α -アルミナにいたる⁴⁴⁾。図7に示した各種のアルミナについて、主な性状を表6に示す。これらのアルミナの結晶形などは現在でも不明の

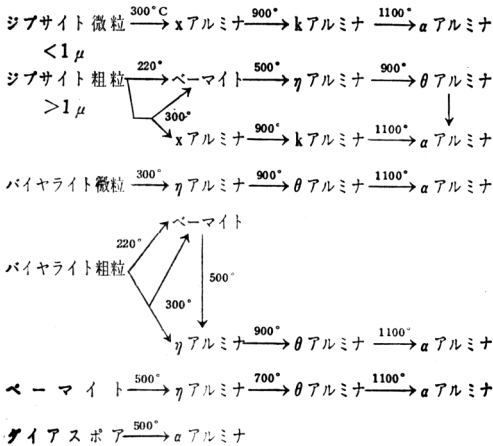


図7 アルミナの変態

表5 アルミナ水和物

	ジブサイト	バイヤライト	ペーマイト	ダイアスポア
組成	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
結晶形	単針	六方	斜方	斜方

表6 アルミナの性状

名称	α	θ	κ	δ	γ	η	χ	ρ
組成	Al_2O_3	Al_2O_3 に近く、僅かの水分が存在する						
結晶形	六方	単斜			スピネル型	立方	立方	

点が多く、研究者によりかなり見解を異にしている。ニッケル系触媒の担体用としてもっとも重要なのは α -アルミナで、化学構造はつぎのとうりである。Oの六方のほぼ最密充填の隙間にAlが入り、6ケのOがAlにほぼ等距離に配位する。Al—O=1.89Å および1.93Å である⁴⁵⁾⁴⁶⁾。

4. ニッケルと担体との固相反応

担体付ニッケル触媒では、触媒の焼成後、触媒中のニッケルを還元するために水素などで還元処理すると、ニッケル塩が分解して生じたNiO自身を還元するのに必要な還元条件よりも、より過酷な還元条件（たとえば温度）が要求されることがある。このような現象が起る原因の一つとしてNiOと担体物質、たとえば α -アルミナやシリカ（クリストバライトやゲル）とが焼成中に反応を起し、新しい化合物や一種の固溶体の形成が知られている。以下に担体物質にアルミナを用いたときの実験例を詳述する。

NiOと Al_2O_3 とは高温（通例600°C以上）下で

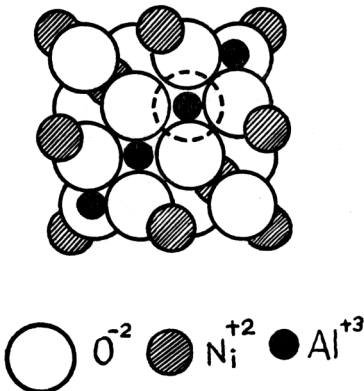


図8 NiAl_2O_4 スピネルの結晶構造

固相反応を起し、ニッケルアルミネートを形成することが古くから知られている。



ニッケルアルミネートはスピネル型結晶構造をとる。スピネルとはAを+2価、Bを+3価の金属の元素とすると、一般式 AB_2O_4 で示される一群の等軸晶系の結晶である。構造はOの六方最密充填格子の四面体型の隙間にA、八面体型の隙間にBが入ったものである。図8に NiAl_2O_4 の構造を示す。NiO および Al_2O_3 の格子構造を考えればスピネル型構造の形成が納得できるが、反応機構はいまだ確かではない⁴⁷⁾。

スピネルにはこのほか MgO^* 、 CoO^{**} 、 CuO 、 ZnO 、 MnO などの+2価の弱塩基性酸化物と Al_2O_3 との間に見られ、現在までもっぱら窯業工学の分野で研究されてきたが、近年ニッケル-アルミナ系触媒の製造の際、焼成中に生ずるニッケルスピネルが特異な触媒活性を示すことが一部に唱えられ研究されはじめた。

Milligan ら⁴⁸⁾⁴⁹⁾ は共沈法触媒においては NiO および Al_2O_3 は相互にその結晶化を妨げ、これら酸化物の当量混合物は 1000°C で NiAl_2O_4 を形成し、さらに NiAl_2O_4 は Al_2O_3 などと固溶体を形成すると報告している。また野崎ら⁵⁰⁾ は共沈法触媒について NiAl_2O_4 の生成をX線回折、示差熱分析、赤外線吸収スペクトルなどを用いて追跡し、触媒の焼成温度が 500°C 以上に達すると NiAl_2O_4 が形成されるが、加えられたニッケルの一部は Al_2O_3 と反応せず、NiO として存在すると報告している。ス波⁵¹⁾ は 600°C で共沈法触媒を焼成すると、加えられたニッケルはすべて NiAl_2O_4 として存在し、遊離の NiO の存在を否定している。Rubinshtein ら⁵²⁾⁵³⁾ は共沈法触媒について、 400°C で早くもスピネルが形成されると報告し、さらに焼成温度の高低によってスピネルの構造に変化が現われることを磁化率などの物性定数の測定によって裏付けている。

飯田ら⁵⁷⁾ は NiO (NiSO_4 の焼成で得たもの) と Al_2O_3 ($\text{Al}(\text{OH})_3$ の焼成) の等モルの混合粉末を加圧成形したもの(乾式混合)を種々の温度で焼成し、これをX線回折、水素還元などで調べた結果、 $800 \sim 1300^\circ\text{C}$ で NiO と Al_2O_3 とが固溶体および NiAl_2O_4

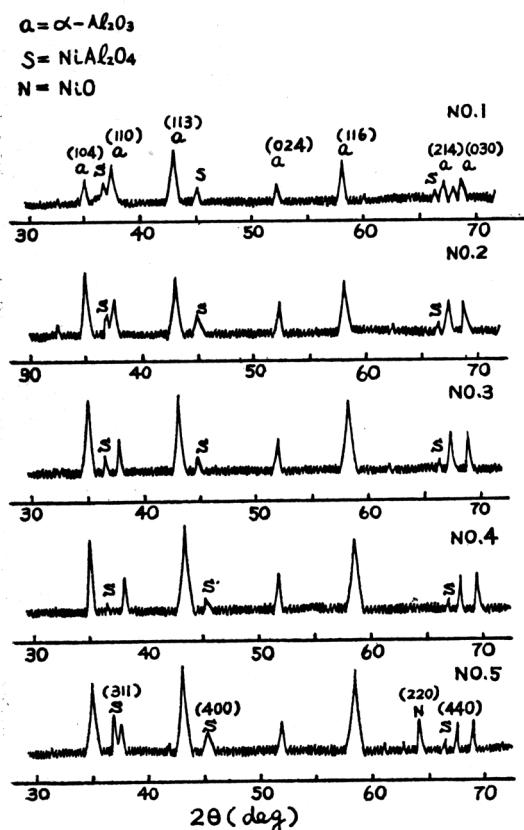
を形成し、 1600°C に至ると完全な NiAl_2O_4 を生成すると報告している。またこれらの固溶体と NiAl_2O_4 の定量が水素還元と熱天秤の併用で可能であることを示した。さらに飯田ら⁵⁸⁾ は NiAl_2O_4 の生成点が 600°C 附近であるとし、 NiAl_2O_4 生成反応は試料成型の際の加圧度には影響されないが、NiO を NiSO_4 から得るときの焼成温度が高くなると、 NiAl_2O_4 の生成が抑えられる。また Jander の式⁵⁹⁾ を用いて NiAl_2O_4 生成反応の活性化エネルギーを求め 33 Kcal/mole なる値を報告している。このほか尾崎ら⁶⁰⁾ は NiO と Al_2O_3 の混合の仕方でも NiAl_2O_4 生成量が変化し、乾式混合試料は共沈試料に比較して NiAl_2O_4 の生成反応の初期にはかなり反応しにくい、後期になると両者の差がなくなる。また NiO の製造履歴が NiAl_2O_4 生成反応に大きな影響を持ち、 NiSO_4 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ よりの NiO は NiCO_3 、 $(\text{HCO}_2)_2\text{Ni}$ および $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ よりの NiO より反応率が高い。同様にアルミナの製造履歴も影響を持ち、パイヤー法で作られた α -アルミナは反応率が一般に低く、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ からの γ -アルミナは高いことなどを報告している。

以上、共沈法と混合法における NiAl_2O_4 スピネルの生成とその形態について述べてきた。そして共沈法触媒ではニッケルは担体のアルミナと容易に固相反応を起し、混合法などの触媒ではとくにアルミナの性状によって触媒中のニッケルの形態が影響を受けることが分った。

つぎに最近筆者らの研究室で行なった実験から二、三結果を示そう。図9⁶¹⁾⁶²⁾ は種々の焼成温度で処理したアルミナを担体に用いた浸漬法触媒のX線回折図のスケッチである。図から焼成温度の低い担体アルミナで調製した触媒は α -アルミナの回折線の強度がかなり大きくなっており、焼成によって不安定な担体アルミナが安定型に変態移行することが分る。加えられたニッケルはすべて NiAl_2O_4 となるが、ニッケル含有量を増加させると No. 5 に見られるように遊離の NiO が認められる。図10は種々の焼成温度で処理したアルミナを担体に用いた乾式混合法触媒のX線回折図のスケッチである。図から NiAl_2O_4 の回折線の強度は担体アルミナの焼成温度が低い程大になる傾向があり、アルミナが安定型に変態移行するにしたがって NiAl_2O_4 生成反応が起りにくくなることをよく示している。さらに筆者ら⁶³⁾ の最近の研究によると、 α -アルミナと $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ の湿式混合法では(ニッケル含有量は NiO に換算して10%)、加えられたニッケルは焼成温度の上昇とともに NiAl_2O_4 を形成し、 800°C 前後で既に遊離の NiO は存在しないことが分った。

* MgAl_2O_4 は天然に接触交代鉱床 (Contact Metasomatic deposit) 中に鉱物 (尖晶石 Spinel) として産し、スピネルという名称はこれに由来する。

** CoAl_2O_4 はテナール青 (Thenard's blue) と呼ばれ、顔料として有名である。



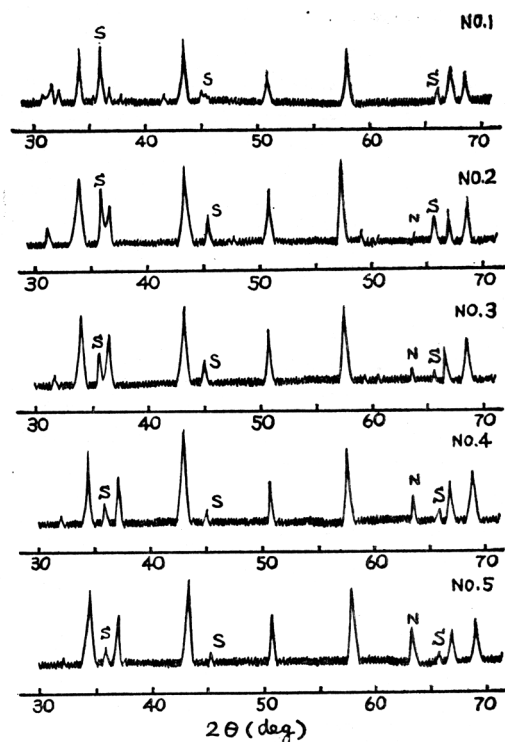
焼成：1000°C，1.5hr Cu.K α
 担体焼成温度：No.1—500，No.2—750，No.3—
 950，No.4，No.5—1200°C
 NiO 含有量：No.1~4—5%，No.5—10%

図9 浸漬法触媒のX線回折図

またX線回折の結果， NiAl_2O_4 は 700°C 附近で生成され始め，焼成温度の上昇にともない結晶化が進む。さて通常のX線回折では結晶子の大きさが 10^{-5}cm 以下となったり，結晶の不完全性，格子不整などの諸因子によって，回折線ピークが拡りを示す。いま仮りに回折線の拡りを結晶子の大きさのみに起因するとして筆者らの実験結果から半価法^{64)~66)*}によって， NiAl_2O_4 結晶子の大きさを計算してみると，焼成温度の上昇につれて，100~300 Å となり，焼成温度と結晶子の大きさとの間に明らかに関数関係が認められる。

5. 担体付ニッケル触媒の構造と活性

ニッケル系触媒中のニッケルの形態には NiO ， NiO



焼成：1150°C，3hr
 担体焼成温度：No.1—400，No.2—600，No.3—
 800，No.4—900，No.5—1300°C

図10 混合法触媒のX線回折図

の還元によって生ずる Ni および NiO と担体物質との間に焼成中に生ずる NiAl_2O_4 など多くの種類があり，これらがそれぞれ種々の触媒活性を示すことが報告されている。しかしこの考え方を高温における炭化水素の部分酸化反応にも同じように適用することにはいくつかの疑問がある。

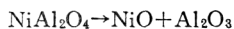
Ries⁶⁷⁾ らは γ -アルミナ担体付ニッケル触媒を用いて，メタン—水蒸気反応を行ない，この反応の転化率を高めるためにはニッケルの含有量を高くしなければならぬとしている。この現象は担体が γ -アルミナであるため，ニッケルと容易に固相反応を起し， NiAl_2O_4 を形成するために，ニッケルの含有量を高めて遊離のニッケルを増加させるためと考えられるが， NiAl_2O_4 がメタン—水蒸気反応に参加した際に還元されて遊離のニッケルになることも考えられるので，簡単には判断できない。Reid ら⁶⁸⁾ はメタン—水蒸気反応においては NiAl_2O_4 は活性がないことを主張している。山口⁶⁹⁾ はニッケル—アルミン酸カルシウム触媒による重油の変成反応で， NiAl_2O_4 が不活性であると報告したが，最近重油—水蒸気反応では特殊

* 廻折線の拡り β (rad.)，X線の波長を λ (Å)，
 回折角を θ (deg.)，形状因子を K とすれば結晶
 子の大きさ D (Å) は $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$

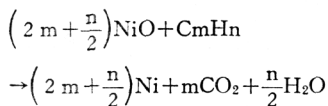
な条件下でつくられた NiAl_2O_4 が活性をもつと考えている。

このように研究者により NiAl_2O_4 の活性について種々論議されてきているが、つぎに最近筆者らの行なった実験をもととして、 NiAl_2O_4 の活性の問題を検討してみる。反応は炭化水素-炭酸ガス反応、炭化水素-水蒸気反応を選び、触媒は $\text{NiO}(10\%)-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (90%) で、調製は湿式混合法、焼成温度は 1000°C 、2 時間である。反応前の触媒には遊離の NiO はなく、ニッケルはすべて NiAl_2O_4 の形態をとった。この触媒を反応に参加させると、反応前期においてはほとんど活性を示さず、X 線回折では NiAl_2O_4 は何等変質を受けていない。反応中期ではやや活性が増加し NiAl_2O_4 はかなり破壊され金属ニッケルと NiO が増加する。反応後期に至って活性は高まり安定すると NiAl_2O_4 はなくなり、すべて金属ニッケルに変化している。この現象は炭化水素-炭酸ガス、炭化水素-水蒸気の両反応とも反応温度が 800°C 以上の場合に見られ、両反応では金属ニッケルが活性を示し、 NiAl_2O_4 は不活性であることが推察される。また反応温度が高まると炭化水素の種類によって NiAl_2O_4 の破壊は速かに進行することも分った。

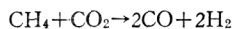
さて NiAl_2O_4 がこのように破壊され、金属ニッケルにまで移行する機構はいまだ明らかでないが、 NiAl_2O_4 が炭化水素の作用などで



なる反応によって NiO を生じ、さらに NiO が、



なる反応によって金属ニッケルを生ずるものと推察される⁷⁰⁾。吉富ら⁷¹⁾は NiAl_2O_4 と NiO とをメタンで還元し、 NiAl_2O_4 はほとんど還元されず、 NiO は完全に還元されると報告している。しかし筆者⁶⁸⁾の最近の実験では



なる反応で、温度を 800°C 以上にすれば触媒中の NiAl_2O_4 は還元されて金属ニッケルに移行していることが分った。このことから炭化水素-水蒸気または炭化水素-炭酸ガス反応下で触媒が受ける還元と単に炭化水素のみによる還元とはかなり程度に差のあることが推察される。要はニッケル触媒の作動状態 (working state) におけるニッケルの形態がいかなるものであるかを知る必要があるわけである。また筆者ら⁶⁸⁾の研究によれば一旦金属ニッケルまで還元されたニッ

ケル触媒は空气中で加熱すると再び NiAl_2O_4 を生ずることが分った。すなわち



しかし再び生じた NiAl_2O_4 は前の NiAl_2O_4 に比較し、きわめて結晶化度が低く、結晶化度の高い NiAl_2O_4 よりも容易に還元を受けて金属ニッケルを生じ易い。以上述べてきたことを総合すると触媒中のニッケルは



なる反応を 1 サイクルとして、たえずこのサイクルをくり返しているものと思われる。しかしサイクル中に現われる NiAl_2O_4 は徐々に結晶化度が低下し、活性は漸次安定する。このような考察から筆者は現段階においてはニッケル触媒の炭化水素の高温部分酸化反応におけるニッケルの作動状態は金属ニッケルであるという見解をとる。

6. あとがき

炭化水素部分酸化用ニッケル触媒について、その構造と活性との関係について種々の面から論じてきたが、ここに述べた以外にもまだかなり多くの問題があり、そのほとんどが未解決である。また本稿の中心である NiAl_2O_4 スピネルの活性については工業的にも大きな問題であって、その解明が急がれている。

今後は触媒化学以外の諸分野、たとえば固体物性などにおける方法論を躊躇なく取りれて、その解決に当らねばなるまい。

本稿を草するに当たり、山本研一教授、森田義郎教授の御指導を賜りました。ここに記して感謝の意を表します。

7. 参考文献

- 1) クロミンズ, J.S., 硫安技術, 12, (1), 28 (1959)
- 2) 森田, 山本, 工化, 64, (2), 291 (1961)
- 3) Joklik, J., Kuningen, K., Keck, R., Gas u. Wasserfach, 10, 112 (1956)
- 4) 山本, 森田, 倉田, 吉富, 工化, 63, (11), 1945 (1960)
- 5) 山本, 森田, 霜田, 鶴飼, 宇井, 工化, 60, (1), 43 (1957)
- 6) 森田, 石油と石油化学, 5, (4), 36 (1961)
- 7) 山本, 森田, 熊田, 工化, 57, (9), 682 (1954)
- 8) 森田, 石油学会誌, 4, (11), 4 (1961)
- 9) 森田, 化学工学, 25, (12), 899 (1961)
- 10) 森田, 化学と工業, 12, (11), 931 (1959)
- 11) 山本, コールタール, 10, (11), 652 (1958)
- 12) 森田, “石油化学プロセス”, 1, p. 191 (1962) 石油学会

- 13) 吉富, 石油学会誌, **6**, (8), 588 (1963)
- 14) Bond, G.C., "Catalysis by Metal" p. 21 (1962), New York
- 15) Baker, M., Jenkins, G., "Advances in Catalysis", **7**, 11 (1955) New York
- 16) Dowden, D.A., J. Chem. Soc., 242 (1950)
- 17) 久保, "統計力学", p. 89 (1958) 共立全書
- 18) Marsh, J.D., "Contact Catalysis", p. 118 (1957) London
- 19) Beek, O., Ritche, A.W., Discus. Farad. Soc., **8**, 159 (1950)
- 20) Dillon, J.A., J. Chem. Phys., **22**, 1601 (1954)
- 21) Leidheiser, H., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1206 (1948)
- 22) 文献 18, p. 158
- 23) 菟原, 岸本, 触媒, **4**, (4), 332 (1962)
- 24) 菟原, 岸本, 触媒, **4**, (4), 334 (1962)
- 25) Uhara, et al, J. phys. chem., **66**, 1374(1962)
- 26) Wagner, C., Hauffe, K., Z. Elektrochem., **44**, 172 (1938)
- 27) Wagner, C., J. Chem. phys., **18**, 69(1950)
- 28) Molinari, E., Parravano, G., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5233 (1953)
- 29) Molinari, E., ibid, **75**, 1448 (1953)
- 30) Otto, E.J., Cairns, R.W., J. Am. Chem. Soc., **55**, 527 (1933)
- 31) Rooksby, H.P., Tombs, N.C., Nature, **165**, 442 (1950)
- 32) 多羅間, 服部, 化学, **11**, (8), 62 (1956)
- 33) Shimomura, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 521 (1954)
- 34) 山口, 森山, 中村, 日化16年会講演要旨集, p. 104 (1963)
- 35) 飯田, 尾崎, 名工試報, **7**, 827 (1958)
- 36) 飯田, 尾崎, 名工試報, **8**, 545 (1959)
- 37) 飯田, 尾崎, 名工試報, **9**, 626 (1959)
- 38) Megaw, H.D., Z. Krist., **87**, (A), 185 (1934)
- 39) 山口, 坂本, 白須賀, 工化, **61**, 307 (1958)
- 40) Yamaguchi, Sakamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 140 (1958)
- 41) Reichertz, R., Yost, J., J. Chem. Phys., **14**, 495 (1946)
- 42) Ewing, F., J. Chem. Phys., **3**, 203 (1935)
- 43) 桐山, "構造無機化学" **3**, p. 176 (1955) 共立全書
- 44) Frederickson, D., J. Anal. Chem., **26**, 1883 (1958)
- 45) 山口, "特殊窯業品", p. 10 (1961)
- 46) 桐山, "構造無機化学", **1**, p. 112 (1961) 共立全書
- 47) 広田, "反応速度", p. 159 (1961) 共立全書
- 48) Milligan, W.O., Merten, L., J. Phys. Chem., **50**, 465 (1946)
- 49) Milligan, W.O., Richardson, J.T., ibid, **59**, 9 (1955)
- 50) 野崎, 森川, 工化, **64**, (9), 1569 (1961)
- 51) 斯波, "触媒化学概論", p. 194 (1962) 共立全書
- 52) Rubinshtein, A.M., et al, Izvest. Akad. Nauk, SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 814(1958) ; Bull. Acad. Sci., USSR, 795 (1958)
- 53) Rubinshtein, A.M., et al, ibid, 929 (1958)
- 54) Rubinshtein, A.M., et al, ibid, 903 (1958)
- 55) Rubinshtein, A.M., et al, ibid, 1054(1958)
- 56) Rubinshtein, A.M., et al, ibid, 1024(1958)
- 57) 飯田, 島田, 名工試報, **8**, (10), 711 (1959)
- 58) 飯田, 島田, 名工試報, **8**, (11), 835 (1959)
- 59) Jander, W., Z. Anorg. Chem., **163**, 1(1927)
- 60) 尾崎, 島田, 飯田, 名工試報, **8**, (12), 829 (1959)
- 61) 吉富, 森田, 山本, 工化, **65**, (12), 1987 (1962)
- 62) Yoshitomi, Morita, Yamamoto, Bull. Japan Pet. Inst., **5**, 27 (1963)
- 63) 竹村, 森田, 山本他, 未発表
- 64) 赤松, 高橋, "実験化学講座", **4**, p. 239(1963) 日本化学会
- 65) 服部, 化学増刊, (12), 148 (1963)
- 66) 久保, 化学と工業, **16**, (8), 906 (1963)
- 67) Riesz, C. H., Dirksen, H. A., Pleticka, W. J., Inst. Gas Tech. Research Bull., No. 20 (1952)
- 68) Reid, J. M., McAmason, D., Am. Gas Assoc., CEP-59-3 (1959) ; C.A. **54**, 862 (1960)
- 69) 山口, 日化13年会講演要旨集, p. 297 (1960)
- 70) 山本, 森田, 川上, 小沢, 工化, **63**, (8), 1372 (1960)
- 71) 吉富, 森田, 山本, 日化16年会講演要旨集, p. 444 (1963)

1. ま え が き

緩和 (relaxation) ということばは、金属材料関係などで応力緩和という表現がしばしば使われていたように、けっして新語ではないが、有機化学関係では、高分子の発達に伴って、最近よく耳にはいるようになった。しかし金属学と有機化学とはこれまであまり縁の無い分野と考えられていたし、高分子に直接関係していない化学者にとっては、この新入生との最近感がまだあまり強くないことも事実である。

ところが学問技術の進歩するにつれて、各分野のオーバーラッピングが拡大し、今まで無関係と思われていた事柄が、実は同じ内容を持つものであることがわかったり、ある分野で使われていた手法が、他の分野の現象解明に有力な手段となったりする場合が増加し、その結果各分野の協力提携がますます強化され、またそれが刺激となってそれぞれの分野がさらに進歩するというのが現状である。

このような状況は、たしかに有益であり、好ましいことではあるが、一方からいえばわれわれ技術者が、他人のことは無関心でいるわけにゆかず、より広い視野と理解とを要求されることになり、技術者はいつになっても安閑としておられない、損な商売だと歎かせることになる。

本稿で取り上げようとする「緩和現象」もこの種の問題であり、学問技術の最近の進み方を示すよい例であると同時に、高分子化学の専攻者だけでなく、技術者全般にとって役に立つ考え方であると思われるので、筆者が自分の勉強の意味で少しまとめたまま紹介し、読者の参考に供することにした。

もちろん「緩和現象」として取り扱われる問題は、広い分野にわたって存在し、それを全部まとめることはとうてい不可能である。本稿では多少とも筆者が経験した事柄をベースとし、特にいろいろの分野がこの現象を共通の場としてつながりあう様子を浮き彫りにしてみたい。

2. どんな現象か

緩和とは文字どおりの意味で「ゆるむこと」であるが、その内容は「力のゆるむこと」を意味するので、

直観的には比較的理解しにくい。これに比べ「ひずみの変ること」は目で見てすぐわかる。後者は「遅延」(retardation)といわれ、金属材料関係でクリープ(匍匐)と称する現象であるが、本質的に両者は同種の現象なので一括して緩和現象ということにして、まず後者から説明を始めよう。

いま鉄の棒の一端を手を持ち、もう一方の端におもりをぶら下げると、鉄の棒はすぐ曲って一定の位置に止まり、おもりを取り去れば、瞬間的に元の位置にもどる。ところがアスファルトの棒では、時間とともにだんだん曲って、一定値に近づき、おもりを取り去ってもすぐにはもどらず、ある時間が経ってはじめて旧態に復する。

この時おもりによる一定の応力を S 、弾性率を G 、粘性係数を η とすれば、変形 (ひずみ) γ は次式に従って増大し、極限值 S/G に達する。

$$\gamma = \frac{S}{G}(1 - e^{-tG/\eta})$$

η/G を遅延時間 (retardation time) といい、 τ で表わすと

$$\gamma = \frac{S}{G}(1 - e^{-t/\tau})$$

応力を取り除く前のひずみを γ_0 とすれば、変形の回復は

$$\gamma = \gamma_0 e^{-t/\tau}$$

に従い、回復の速さは τ によって決められる。

全応力を弾性要素と粘性要素の和と考えれば

$$S = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

となる。いま実験のタイムスケール t が τ に比べて非常に小さければ ($t \ll \tau$)

$$S = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

となって、粘性液体と同じ挙動をし、応力を取り除いても $\gamma = \gamma_0$ で回復は起こらないことになる。

これに反し実験のタイムスケールが τ に比べて非

* 工学博士、日本石油株式会社中央技術研究所
川崎市大師河原字夜光8543

常に大きければ ($t \gg \tau$)

$$\gamma = S/G, \tau = 0$$

となり、弾性変形で、回復が瞬間的に起こり、弾性体と同じ挙動をする。 $t \approx \tau$ の時は両方の性質が示される。

このような遅延（あるいはクリープ）と全く同じことが緩和（応力緩和）についてもあてはまる。遅延の実験で鉄の棒に一定のひずみを与え、その時の応力を何かの方法で測定すれば、ひずみを与え瞬間の応力値はそのまま変わらない。もちろんあるタイムスケールについて考えた場合である。ところがアスファルトではひずみが一定であるのに、応力は次第に小さくなり、いわゆる応力がゆるむ (stress relaxation) ことが知られる。その時の応力の減少は、 $t=0$ の応力を S_0 とすれば

$$S = S_0 e^{-tG/\eta}$$

に従う。 η/G を緩和時間 (relaxation time) といい、遅延時間と同じ τ で表わすと

$$S = S_0 e^{-t/\tau}$$

となり、言い替えれば τ は応力が初めの値の $1/e$ まですゆるむ時間である。

いま時間 t の間、応力 S を作用させたとすると、全変形 γ は弾性要素と粘性要素の和になるから

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{S}{G} + \frac{S}{\eta} \cdot t \\ &= \left(\frac{\eta}{G} + t \right) \cdot \frac{S}{\eta} \\ &= (\tau + t) \cdot \frac{S}{\eta}\end{aligned}$$

となり t が η/G (すなわち τ) に比較して無視できるほど小さい場合は、 $\gamma = S/G$ となって弾性変形だけが現われ、逆に η/G が t に比較して無視できるような長い観測時間では粘性変形だけが現われ、 $t \approx \eta/G$ の時は両方の性質が現われる。

以上の説明で知られるように、物質が粘性的挙動を示すが、弾性的挙動を示すか、あるいはその複合した挙動を示すかは、その物質の緩和時間と観測のタイムスケールとのかね合いで決まることである。

たとえば普通の液体でも、粘性と剛性が存在し、ただその剛性は短時間で消滅し、通常のタイムスケールではその効果が測定にかからないだけであろうという考えは、1863年にすでに Maxwell によって唱えられ、それが正しいことは近年になり、超高速カメラや超音波測定によって確かめられた。これがコロイド溶液になると、もっとも容易に観測され、古くからコロイドの特性として注意を引いていたことはよく知られている。

このような緩和時間（実験のタイムスケールに対し内部タイムスケールと呼ぶこともある）が存在することは、別の表現をすれば、ある平衡位置から他の平衡位置に移行するのに、有限の時間を必要とすることであるといえる。したがって緩和現象は力学的変化にかぎらず、他の所でも現われてよいはずである。

たとえば誘電体における分散がまさにその例であって、実をいえば緩和現象としてはこのほうが本家というべきものである。すなわち有極性液体の誘電率を波長を変えて測定すると、周波数が増すに従って誘電率が減少し、やがてある一定値に達するという誘電分散の現象に対し、Debye が誘電緩和という概念を導入したのは1913年のことである（図4参照）。

それによれば極性分子が電場で配向する場合に、平衡状態に達するまでに有限な時間が必要であり、電界の週期がこの時間と同程度の大きさの時は、配向が不完全になり、誘電率が低下すると説明されている。同じことは電界を除いた場合にも起こり、ある平衡状態から完全無秩序の配向にもどるには有限の時間がかかることになる。

このような双極子の配向ばかりでなく、電解質の電気伝導度においても、周波数に対し同じような分散曲線が得られ、これは電界におけるイオンの移動に伴うイオンふん囲気の平衡変化に、有限な時間が必要であることから起こると解釈されている。

また液体における超音波の吸収が、粘性だけを考えた古典理論とは全く一致しないことも、緩和時間に比べて小さい週期の圧縮・膨張が繰り返され、分子の集合状態の転移が平衡状態で行なわれないために、P-V変化の過程でエネルギーが吸収されるためと考えられる。

3. 理論的取り扱い

前節で述べたように、ある系が外界の作用に応答して平衡が変化する状態は、瞬間的に応答する要素と有限の時間がかかる要素との二つの要素と、その二つの要素によって決定される緩和時間、およびその緩和時間と観測のタイムスケールとの大小と関係している。

これを模型的にばねとダンボット（粘性液を満たしたシリンダー）で表現することが試みられ、図1に示すような二つの組み合わせを基本的な力学モデルと呼んでいる。

もちろん実際の系はこのような単純なモデルだけでは説明できず、両要素の複雑な組み合わせで、現象を整理しようとする試みがなされ、その結果、緩和時間そのものが有限あるいは無限の時間範囲に分布しているという考えが生まれ、緩和時間の分布、あるいは緩和

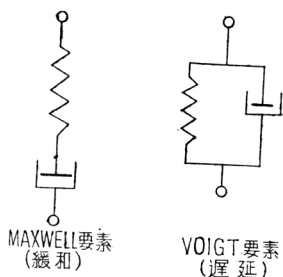


図1 粘弾性の基本的力学モデル

和スペクトルの概念が発展した。同時に力学モデルの組み合わせは、線スペクトルに該当するものとして、数学的に得られる連続緩和スペクトルの特別の場合に相当すると考えられるようになった。

緩和時間の分布については、あとでまた触れることとして、力学モデルと電気回路との対応を見よう。図1の Voigt モデルは電気回路でいえば図2に示すような抵抗とコンデンサーの並列等価回路と全く同じである。

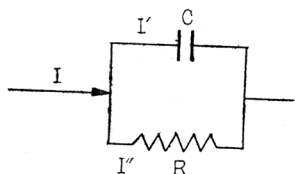


図2 抵抗とコンデンサーの並列結合回路

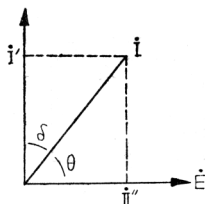


図3 電流のベクトル図

いまこの回路に与えられる交番電圧を $E = E_0 \cos \omega t$ とし、電流ベクトルを複素平面で表わせば、図3のようになり $I = E i \omega C_0 [\varepsilon - i(\omega C_0 R)^{-1}]$ となるが、この $[]$ 内を複素誘電率といい

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

と書かれる。 ε' は誘電率、 ε'' は誘電損失で

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta$$

の関係がある (δ が小さければ $\cos \theta = \sin \delta \approx \tan \delta$ で力率とみてよい)。

そこで前に述べた誘電率の周波数変化 (いわゆる Debye 分散) と ε'' との関係を見ると、図4のようになり、誘電率の分散、言い替えれば観測のタイムス

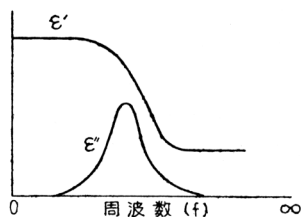


図4 誘電緩和

ケールによって緩和現象の現われる領域で、エネルギー損失が増大していることが示される。

粘弾性体に角周波数 ω の正弦ひずみを与えた時の応力も、全く同じ型式で表現され、複素弾性率 $E\omega$ は

$$E\omega = E_s + E'\omega + E''\omega$$

で表わされ、 E_s は $\omega=0$ の静的弾性率、 $E'\omega$ は角周波数 ω における動的弾性率、 $E''\omega$ は同じく ω における動的損失と呼ばれる。また正弦応力を与えたときのひずみも同様で、複素コンプライアンス (概念には弾性率の逆数) といわれ、 $J = J' - iJ''$ となり、 J''/J' もある条件の下で E''/E' と同じく $\tan \delta$ とみなすことができ、力学的損失という。

そして E' と E'' 、 J' と J'' の周波数依存性は図5に示すように、誘電緩和と全く同一型式であって、両者を同じ取り扱いで論じてよいことがわかる。

音波 (圧縮波) の伝ばにおいても緩和現象の現われることは、前にもちよっと触れたが、音速度の分散も図6に示すようにに同じで、分散域のほぼ中心で吸収

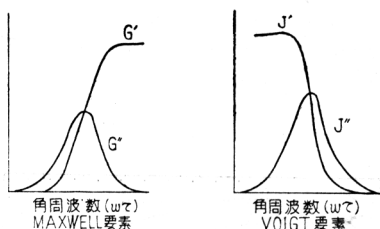


図5 力学緩和

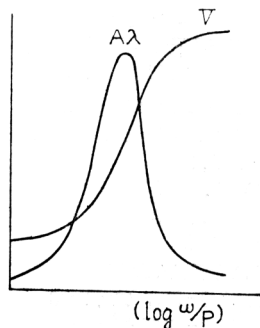


図6 音響緩和

極大が現われる。ただし吸収 $A\lambda$ は 1 波長についての音の強度の吸収係数で、横軸は $\log(\omega/p)$ [$\omega = 2\pi\nu$: ν は振動数, p は音圧] である。この吸収の圧力波と密度変化との位相差に基づくもので、緩和時間は振動エネルギー量子の寿命ともいわれる。

ここでも複素音速を考えれば、実数部が音速、虚数部が吸収係数になり、それから複素弾性率が求められる。

さらに興味深いことは、誘電緩和において各周波数の ϵ' を横軸に、 ϵ'' を縦軸にプロットして得られる Cole-Cole の円弧則 (図 7) が、上述の J' , J'' にもかなりよく成立することが知られた。誘電緩和における円弧の中心角 β が 180 度より小さい (中心実数軸上にない) のは、極性分子の緩和時間に分布が存在するためであると考えられていることは、力学緩和においても、緩和時間の分布があることを推察させるものである。なお緩和スペクトルの求め方については、成書に譲り、ここでは種々の高分子物質について得られた緩和スペクトルの一例を図 8 に掲げる。

なおこのような広範囲のスペクトルが得られるようになったのは換算変数法(reduced variable method)

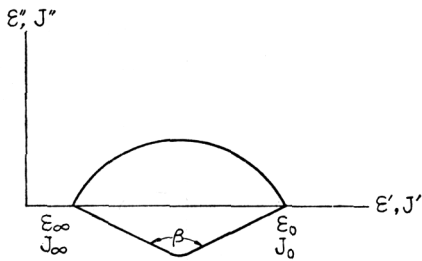
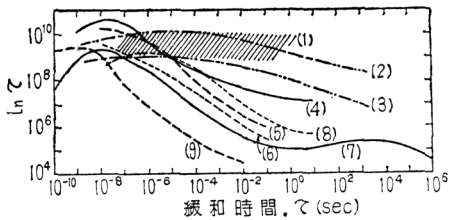


図 6 Cole-Cole の円弧則



- (1) 現在使用されている各種繊維, 20°C, 65% RH
- (2) 塩化ビニル・エチレン・酢酸ビニル共重合体, 可塑剤 2.5%, 25°C
- (3) PVC-DOP, 25°C
- (4) BUNA-N, 30°C
- (5) アクリルゴム, 20°C
- (6) GR-S, 20°C
- (7) ポリイソブチレン, 25°C
- (8) 40% PVC-DMT ギャム, 25°C
- (9) 10% PVC-DMT ギャム, 25°C

図 8 高分子物質の緩和スペクトル

の発達によるところが大きい。一般に高分子物質の粘弾性において、周波数変化と温度変化とは非常によく似ており、周波数を高くすることは温度を下げることに同じ効果を示し、両者は一定の関係にあるので、互いに他方へ換算することがこの方法によって可能となったからである。かくして粘弾性の挙動を系統的に整理し応力緩和とクリープとを結びつけ、あるいは静的測定と動的測定との結果を関係づけることもできるようになった。

なお緩和現象としては、そのほかいろいろの分野 (たとえば分光学) にも問題があるが、ここでは触れない。ただサーボメカニズムはレオロジーとの対応から考えて、やはり緩和が関係することを一言しておきたい。

図 9 (a) は慣性質量 (I) のものを調整力 (Kx) で一定の位置に保持するサーボメカニズムを模式的に表わしたもので、 F は摩擦抵抗によるダンパーを意味する。この機構は、(b) に示すような慣性質量 (I) の円筒を、ねじり定数 K の釣金でつり、粘性抵抗 F 、弾性抵抗 k の液体中につけ、液体の粘弾性を測定する様式と対応し、両者の振動的入力 (x_0 または θ に比例する) に対する作動は、全く同じ常微分方程式で表わされ、しかもそれは (c) に示す L-C-R の直列電気回路に交番電圧を加えた場合と全く同一になり、前に述べたことから、当然緩和時間が問題になるわけである。

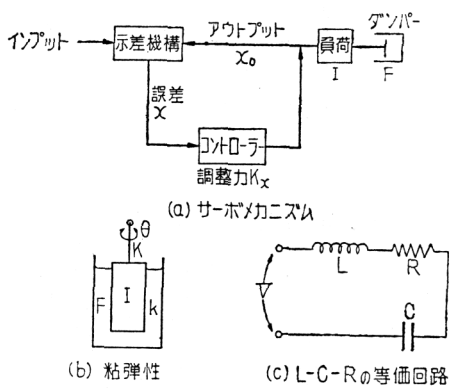


図 9 サーボメカニズムと他の緩和系との対応

以上緩和現象の理論的取り扱いについて、きわめて概括的な展望しかできなかったが、ともかく緩和現象というもの、力学、電磁気学、音響学などの各分野にまたがって、同一概念で取り扱われ、それらの分野の協同によって大きな進歩を遂げたことが感じられるであろう。

4. 研究の手段

前節まで緩和現象とその理論的取り扱いについて概説したが、研究手段を二、三紹介しておいたほうが、理解の助けになると思われるので、筆者の経験を主として代表的方法を簡単に述べておく。

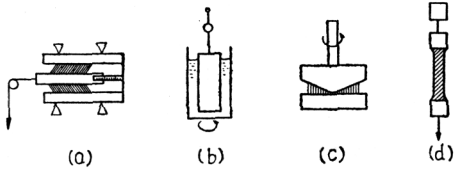


図10 静的粘弾性定装置

(1) 力学的緩和

(a) 静的方法

図10に示すように、ずれ、ねじれ、伸びのいずれかを利用して、変形または応力変化を測定する。固体の場合は試料を直接クランプすることができるが、クランプによる応力集中の效果に注意を要する。液体では(b)の二重円筒が多く使われるが、試料内のずれ速度が均一でなく、回転筒の末端効果に対する補正が問題になる。なお試料によっては、表面から回転軸にまき上がること(ワイゼンベルグ効果)や、円筒面におけるスリップに注意する必要がある。最近では(c)の円すい-平板型が普及しており、試料中のずれ速度が均一で、末端補正もいらず、そのほか利点が多い。

ひずみの検出には目盛板(カセットメーター)、回転鏡による光の反射角、写真撮影、抵抗線ひずみ計などが用いられ、応力の測定にはばね、バランシング・アーム、回転鏡、差動トランス、抵抗線ひずみ計などが使用される。

伸びを利用する場合に、伸長率が大きくなると、断面積が変わり、一定応力にならないことが難点で、これを避けるため、伸びとともに荷重が液体の中に沈み、浮力で補償する方法も提案されているが、一般的には解決がむずかしい。

(b) 動的方法

測定の原理は結局「振動測定」になり、振動の周波数によって、下表のような各種の方法が使われる。

減衰振動も強制振動も、原型は静的測定の図10(b)と同じものが多く使われ、減衰振動では振幅と時間との関係(減衰曲線)を測定するだけでよい。週期を変えるにはトーション・ワイヤの内筒の慣性モーメントを変える。

強制振動の場合に、低周波の振動を加えるには、カム機構が多く用いられる。周波数を変えるにはカムを交換するのが普通であるが、最近では極低周波の発振器

低 周 波 可 聴 音	減衰振動法
	強制振動法 { 位相差法 共 振 法 ヒステレシス法
超 音 波	干 渉 法 複合振動子法 横波伝ば法 回転板法 パルス法
	光 学 法 { 回 折 法 シュリーレン法

が販売されて便利になった。

振動測定としては、減衰振動ならば減衰曲線を求めるだけで簡単であるが、強制振動では振幅と位相の遅れを測定する必要がある。鏡を用いて光学的に測定する方法は、せいぜい 10 c/s 程度が限度なので、駆動振動と内筒の振動とを直角方向に合成し、リサージュ図形を求める方法(図11)などがよく使われる。このような場合に可動コイルまたは可動コンデンサーを用いれば、5,000 c/s ぐらいまで測定が可能で、また電気的出力をブラウン管オシロスコープや X-Y 記録計で記録するのにも有利である。共振法とは駆動振動の振動数を変えてゆき、共振点の振動数と最大振幅を測定する方法で、ヒステレシス法とは応力-ひずみ図のヒステレシス曲線を求め、その面積を測定する方法である。

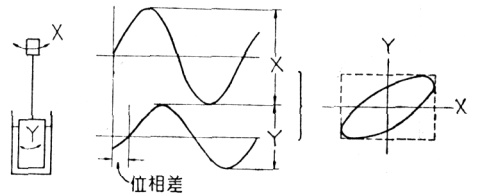


図11 リサージュ図形

振動数のさらに大きい領域の測定には超音波が使われ、測定量としては音速度と吸収係数である。いちばん使いやすい方法は定常波による干渉法で、発振子と反射板(時には液体の表面反射を利用する)との距離を変え、発振子を通る電流を測定すれば、図12のようになり、干渉波のピークピーク間に相当する移動距離から $\lambda/2$ が求まり、ピークの減衰から吸収係数が得られる。しかし粘性吸収の大きいアスファルトなどでは、高次干渉波が著しく弱く、また反射率が各反射に対し一定とみなせないこともあるので、吸収係数の測定には適しないようである。

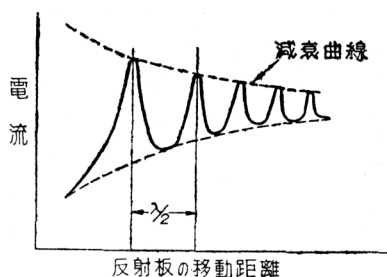


図12 超音波干渉計による音速の測定

これに比べ、パルス法は媒質中の一定距離をパルス波が伝わるに要する時間から音速を求め、パルスの振幅の減少を減衰器によって測定するもので、近來パルスの発生や時間間隔測定の回路および広帯域の減衰器が長足の進歩を遂げており、むしろ測定セル等の機械部分の工作が一つのネックになっている。

固体の場合は回転板法が便利である。これは上に述べたパルス法と同じような回路を用い、音速 (C) のわかた液体の中のパルス経路上で試料の平板を回転し、図13のように超音波の透過率が極小になる全反射臨界角から音速を求め、吸収は超音波が試料に垂直に入射する時の損失を減衰器によって測定して得られる。しかし測定条件によっては、横波や、その干渉波も重畳することがあるので、データを横波と縦波に分離して解析する必要も起こる。一般に横波は減衰が大きいために、比較的測定がむずかしく、特殊のねじ振動子を用いる方法などが提案されている。

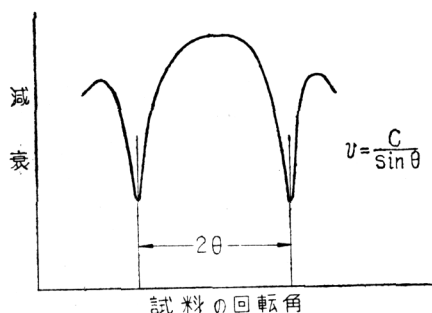


図13 回転板法による音速の測定

なお超音波では、電磁波と違って測定周波数を広い範囲に連続的に変えにくいことが難点であるが、これも高周波を利用するなど次第に改善されている。

誘電率については全然触れなかったが、広い周波数にわたり、高周波ブリッジを用いて比較的容易に測定できるし、レベル線とか空どう共振器によって数千メガサイクルまで測定されるようになってきたので、誘電緩和の方面でも非常に期待されている状況である。

これら各種の測定法に関する詳細は参考書に譲るが実際の問題に当たりどの方法を採用するかという判断を下すことはなかなかむずかしい。測定者が置かれている立場から緩和現象が重要な意味を持つかどうかを考えることがまず第一であるが、次には試料の性質と要求される条件の下で、この現象を解明するために適当と予想される方法を選び出さなければならない。その際に既知の文献に基づいて予想が立てられれば幸いであるが、場合によっては予備的測定をしないと、装置の設計にとりかかれぬことも起きてくるから、ブラック・セットでもよいからまず当たってみる意欲がたいせつだと思う。

5. む す び

緩和現象とはどういうものであるかを解説する目的で筆をとったが、この方面の専門家でもなく、実際の経験も少ないので、読者の満足を得ることはできなかったかもしれない。

ただこういう現象が、いろいろの分野で見いだされており、しかも相互に密接な関連があることを、おぼろげながら感じ取っていただければ、現在従事されている仕事を別の角度から見直して、新しい知見や改良を生み出す一つの足がかりにならないともかぎらないので、掲載させていただいた次第である。

引用文献

- 1) 電波と物質；水島三一郎，岩波（昭25）
- 2) レオロジーとは何か；中川鶴太郎，神戸博太郎みすず書房（昭31）
- 3) レオロジー要論；小野木重治，棋書店（昭32）
- 4) 実験化学講座8（高分子化学下），丸善（昭32）
- 5) 高分子実験学講座（5）高分子の物性Ⅲ，共立（昭33）
- 6) Relaxation Spectrometry；E.G. Richardson North-Holland（1956）.

第6回世界石油会議ニュース



オリンピックと同じように4年おきに開催される世界石油会議も会を重ね、今年その6回目が西独フランクフルト市で6月19日より26日まで8日間にわたり盛大に開かれた。この世界石油会議は従来ヨーロッパの

石油科学者や技術者が集って行なわれていたのが、1930年に世界的な規模に拡大され、一時、大戦による中断などもあったが、ロンドン、パリ、ヘーグ、ローマ、ニューヨークの順に開かれ、今日にいたっている。

世界石油会議は国際的な規模で石油および関連産業の科学、技術、経済、教育、統計など広い分野にわたり研究を促進し、それらの知識と情報を自由に討議、交換する便宜を与えることなどを目的としている。

さて、今年フランクフルト市で開かれた第6回目の様子であるが、会議と同時にインターオイルといわれる石油および石油関連産業用機器の最近の発展についての博覧会も行なわれ、参加人員もわが国の124名を含む7,561人（内女性2,500人）の多きに達した。その他、若い年齢層を対策に啓蒙的な「今日および明日の石油」という展示会も行なわれた。また会議と並行して石油業10コース、石油化学関係9コース、鉄鋼ならびに機器工業関係6コース、地質関係3コースのドイツ国内技術見学旅行が行なわれた。

会議には一般論文3、レビュー論文4、技術論文136、パネルディスカッション論文116、計256の論文が提出された。なおレビュー論文というのは石油業の探鉱、掘さくおよび採油、精製と石油化学、石油製品の利用の4部門についての総括論文である。これら論文は次の8つの専門部会で討論された。

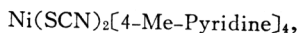
第1部会	地質および地球物理	51件
第2部会	掘さくおよび採油法	39
第3部会	製油および精製	25
第4部会	石油および天然ガスからの化学製品の製造	41
第5部会	石油成分、分析、試験法	23
第6部会	石油および天然ガス製品の利用	28
第7部会	工学、輸送	31
第8部会	統計および教育	21

わが国からは斎藤、貯留岩の毛管圧力の測定（第

2部）富永、アルキル芳香族の水素化・脱アルキル（第4部）雨宮、日本におけるテレフタル酸製造の工業的進歩（第4部）堤、酸素を用いた軽質ナフサ部分燃焼によるアセチレン製造に利用するヴァキュームプロセス（第4部）平塚、内燃機関による合成ガスの製造（第6部）の諸論文が提出され、いずれも総論および基礎的論文として好評を博した。

次にわれわれに関係の深い第3、第4部会を眺めてみよう。まず第3部会論文25件を分類すると、水素精製12、汚染関係4、電子計算機関係3、異性化2、その他4で水添精製法に関するものが約半数を占めており、現在の石油工業において水添精製法が如何に重要な問題であるかがわかる。この内には Lomax 法と Isocracking とを組合せた Isomax 法を始めとする水添分解法や水添による高級潤滑油とロウの製造などが含まれている。汚染関係が二位を占めているのは、公害、とくに大気汚染が重要な社会問題となってきたためであろう。現に第7回の会議では汚染防止に関する討論が行なわれることになっている。電子計算機の利用は石油工業における管理の合理化という点からさらに促進され、今後この種の論文は増加するものと思われる。

第4部会では成分分離に関するものが割合に多く発表され、特殊な形の錯合体たとえば



$\text{Ni}(\text{SCN})_2[\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CRH NH}_2]_4$ などによる異性体分離やユードックス法に対する芳香族のモルホリンによる抽出の研究などがあり、今後どこまで工業的に発展してゆくか興味深いものがある。パラフィン炭化水素の分離に関してはBPモレキュラーシーブ法のパイロットプラントによる試験結果が紹介された。これは合成または天然ゼオライトより調製されたものによる $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{12}$ の分離を目的としている。

その他、会議で注目を集めたのはわが国の平塚氏の論文や石油留分の微生物処理によるビタミン・蛋白質コンプレックスの製造である。後者はフランス石油ラベラ研究所で行われたもので、クロレラなどと同様に将来の蛋白補給源の一つになるものと思われる。また石油工業における技術の急激な進歩にともなう人材の養成とか、石油工業が国際的な産業であるために生ずる諸国間の人的協力など、いわゆる今流行の人造りという問題が熱心に討論されたことも今回の一つの特徴であろう。

（吉富 末彦）

石油業界における会員の活躍

本号は石油特集号なので、石油業会における会員の活躍現況を覗いてみたい。何分多数の会員を擁し、また人事異動も盛んなこととて調査不十分や思い違い、脱落など手落もさぞかし多いことと思うが、失礼な点はお許し下さるよう予めお詫び申し上げます。

小林先生以来の開発と優秀な先輩の輩出で、当応用化学の毎年の卒業生は伝統的に石油関係に進出する希望者が多い。会員数ベストテンを作ってみると次のように石油会社が4社も入っている。ただし人事が交流しているところは同一社として取り扱っている。

1 日 本 石 油 (日石, 日石精, 日石化)	43人
2 昭 和 石 油 (昭石, 昭和四日市)	30
3 東 京 瓦 斯	19
4 電 気 化 学 (電化, 電化油化)	18
5 東 亜 燃 料 (東燃, 東燃石化)	17
6 旭電化, 日東化学	16
8 三菱石油, 横浜護漠	15
10 昭 和 電 工	14

その他10人以上の会員のいる会社を挙げると古河電気, 大日本印刷, 日本化学, 三菱商事, 保土谷化学, 亜細亜石油, 日産化学, 丸善石油, 日本化薬, 日本揮発油, 三菱化成, 日本鉱業, 三井物産などがあり, この中にも日鉱, 亜細亜, 丸善などの石油精製会社, 日本揮発油のようなプラント会社, さらには石油や石油化学にかなり関係ある会社として東京瓦斯, 電気化学, 日東化学, 三菱化成などがある。これを考慮したら大変な数になるので, ここでは石油精製と基本的な石油化学の会社にしばって書かせて頂く。

日石系3社は40人以上の会員を擁し当分は横綱の地位安泰というところである。取締には牧(昭4, 日石常務), 平野(昭8, 日石化学技術部長)の両先輩がどしりと構えており, 宮田氏(昭12)が下松製油所長として温厚な人格と偉大なる体格で将来の大物と期待されている。遠山氏(昭14)は最近九州石油の取締として転職された。課長7クラスは印藤(昭16), 柴田(昭18), 福島(昭18), 福田(昭19), 松岡(昭21)の諸氏がいて多数の後輩を引っ張っている。日石について最近筆者の聞いたエピソードを二つ許り紹介しよう。他大学出身のある日石化学の重役が「うちでは早大出身の技術者が最優秀である」と語っていたが, 若干の外交辞令はあるにせよ, いかに若手に優秀な人材が集っているかを示すものであろう。また東京工大の某教授は「日石は早大や東大の力が強過ぎてうちの卒

業生は行きたがらない。これほどの会社で学閥などある筈はないのだからといってもどうも尻込みしてしまう」と話していた。これら優秀な当応化会会員はほとんどの精油所, 工場, 本社, 研究所, 主な営業所等に散在している。

昭和石油は日本石油同様古くからの石油会社であり老年者が多く人事の厳しい所である。しかし近年会員が急激に増し, 当社の技術陣に占める比重も圧倒的なものになっている。大体石油会社には山本教授の足下から巣立った者が多いが, ここは珠川製油部長以下石川研究室出身者の多いのも一つの特徴である。近く取締の噂の高い珠川部長(昭12)は技術屋の総元締として多忙であり, 桑原(昭10), 藤井(昭13工), 滝本(昭18), 広川(昭19, 四日市), 別府(昭22燃, 四日市), 白崎(昭24燃)等の課長に続いて多数の課長代理や係長がいる。会員分布はピラミット型であり, 10年先の会員の活躍が楽しみである。

東亜燃料は若い逸才が多く。秀才を多く集めているこの会社は三菱石油とともに石油界ではなかなかスマートな存在である。スマートなかでも温厚型と心臓型にはっきり別れているのも面白い。最近石油化学部門(会員5名)が独立したが, 福士課長(昭21燃)以下多才の強心臓組がここに集っている。研究所には大鹿博士以下3名, 他本社, 和歌山工場, 清水工場等に分散している。

三菱石油も最近急速に会員数の増加した会社である。水島工場の植田課長(昭18)を筆頭に15人の応化卒業生がいるが, 殆どが最近の卒業生である。若手会員に対する会社幹部や先輩の評判はよく, 教室側としても自慢の出来る人材を送っている。水島製油所の開始に伴って若干の移動があったが, 卒業生の大部分が川崎工場にとどまっている。

丸善石油は経営陣に大移動があったが, 会員は健在である。強心臓と流暢な米会話で業界に知られている大久保課長(昭22燃)が最先輩で学究的な沢田課長と共に大阪の本社にいる。東京には野崎技術課長がおり, 会社の再建のために日夜努力している。

亜細亜石油には木下次長(昭15), 水野課長(昭26新, 大修3), 熊田課長(昭26新, 大修1)等が中心になり, 出世街道を進んでいるが, 会社の設立時期や規模からみて10人の会員を有することは当応化会としても大いに誇ってよいであろう。

興亜石油には6人の会員がいる。麻里布の工場長だった佐藤氏(昭8)は子会社のユニオン石油の社長になられたが, 井川(昭16), 伊東(昭25燃), 池田(昭26燃)の3氏が課長として活躍している。最近の卒業

生をもう少し入社させたい会社である。

大協石油は最近大阪に移った牧野課長(昭21燃)が一番古く、斎藤克二課長(昭25燃)は大協和石油化学に移った。全部で5人の会員は淋しく、若手の卒業生の数が不足のようである。

スタンダードヴァキュウムは二社に分離したが、会員がどのように分れたかよく分らない。エソとモビル合せて8人いるが、このうち5人は課長以上の地位を占めている。福士、大久保両氏と並び称される心臓男大坪部長(昭21燃)は相変わらず元気である。篤実なる紳士として評判の三田課長(昭29)は最近米国から帰られた。

東亜石油には百武取締(昭12)がいて、若い後輩4人を引っばっている。会社が新しいため新しいプランの建設の際には亜細亜石油同様若い技術者にも重要な仕事をどんどんやらせている。老店の大会社の若手技術者にとっては大変うらやましいようで、それだけ生きがいを感じているようである。

ゼネラル石油(会員3人)は東燃とゼネラル物産か

ら人が集って設立された会社であるが、現在では東燃の資本は抜けている。大変スマートな会社で東燃からきた戸坂(昭25燃)、岩垂(昭27阿)氏が既に課長のポストを占め、将来を期待されている。この会社も出光興産(1名)、アラビア石油(1名)と同様、今後の卒業生を多数送り込みたい所である。

多角経営の日本鉱業では最近では石油精製が最も重要な仕事になっている。会員数10人中7名が石油関係で研究所に3人、他は本社製油所におり何れも若手の人等許りである。

石油化学プロパーでは先の日石化学、東燃石化、丸善石化などの外、三菱油化(3)、三井石油化学(3)などがある。三菱油化には三菱化成から来た寺西課長(昭16)がいるが、三井石油化学同称会社が若いので他は最近の卒業生ばかりである。今後の発展に期待しよう。最後に電気化学が最近石油化学部門を分離したが、大先輩の水野電気化副社長が社長に、安倍氏(昭15)が取締になり、合成ゴム界に急進出していることを御紹介して筆をおく。(Y.M.)

投 稿 規 定

下記規約により広く会員よりの原稿を募集いたします。報文、綜説、その他でも一般的に興味ある小文で適当なものがあれば御送り下さい。

投 稿 規 定

- (1) 報文は本誌に掲載される前に、未発表のものであること。ただし、報文には300語以内の英文要旨を付すこと。
- (2) 本文は平仮名を用い、原稿用紙に横書とし、原則として当用漢字現代仮名使いによること、なお原稿用紙はなるべく400字詰のものをを用いること。
- (3) 文献は本文著者名の右肩に追番号を付し、本文の最後にその番号順に列記すること。

- (4) 図面はグラフ用紙にていねいにかき挿入場所を指定のこと。
- (5) その他投稿規定上の詳細は日本化学会投稿規定に準ずる。
- (6) 原稿の取捨、掲載区分、掲載順序は編集委員会に一任のこと。また編集委員は原稿中の文字に就いて加除、修正することがありますがご了承下さい。
- (7) 掲載報文、綜説、講義等に対しては別刷30部を贈呈する。なおそれ以上の希望分は実費で申込むこと。
- (8) 原稿送先 東京都新宿区戸塚町 早稲田大学第一理工学部応用化学科教室内 早稲田応用化学会編集宛

編集後記

◎12月中旬発行予定の期日がだんだん遅れてしまいましたことを先ずお詫び申さねばなりません。原稿の手順も悪かったが、広告の手配に意外な時間が費されたことが大きな原因でした。今後本誌発行については先輩方の協力を一層仰ぎ、会費の徴収あるいは広告掲載の増加を計り出版の赤字を補なわねばならぬことを殊更に痛感した次第です。

◎本号は当初燃料特集と銘うって発行の予定であったが、これでは対象があまりにも広範に渡るという意見も出て石油特集号ということに落着いたわけです。前号からの予告とは変った点御了承いただきます。

◎今回は終始応用化学科の山本、森田両教授に格別なる御指導をうけました。また専門的立場より多くの原稿をいただいたことを深謝いたします。

◎最後の方の雑記事中の石油業界の卒業生近況は森田先生が御多忙の中でまとめていただいた貴重なものとして戴きました。

◎いよいよ印刷という時に宇野教授が急逝されるとい

う大変な問題が生じ応用化学科あげて哀悼の意を表するもので、応用化学会としてもいづれ追悼号の様な形で先生の業績を追慕することとなると思います。会員の皆様の御協賛を得たいところです。

以上 田中記

宇野教授の急逝のため理工学研究所葬のための通知を下記の通り各方面に御送りしました。

早稲田大学理工学研究所所長・工学博士教授宇野昌平儀去る1月2日狭心症のため急逝いたしました。茲に生前の御厚誼を深謝し謹んで御通知申し上げます。

追って葬儀は理工学研究所葬をもって下記の通り執り行います。

葬 儀 (キリスト教)

1月14日午後1時—2時

告別式 (キリスト教)

1月14日午後2時—3時

場 所 早稲田大学大隈小講堂

発行人 高 宮 信 夫
編集人 田 中 甫
印刷所 博興社 村井印刷所

東京都新宿区戸塚町1丁目647番地

発 行 所 早稲田大学理工学部応用化学科内 早稲田応用化学会

電 話 (341) 2140~9 4140~9 振替 口座 東京 62921

あらゆる分野で活躍する

日立化成製品



日立化成工業株式会社

■東京都千代田区丸の内1-4 (新丸ビル)

電話 東京 (212) 1111 (大代)

■営業所 東京・大阪・名古屋・福岡・広島

■販売所 仙台・札幌・富山・高松

合成樹脂製品・プラスチック成形品・化粧板
炭素製品・粉末冶金製品・成形材料・化学素材・よう(窯)業製品
絶縁材料・コンデンサ
バッテリーなど



Engineering Procurement Construction



EPC方式による総合プラントメーカー

鉄鋼関係装置
ガス、石油化学装置
廃液、廃ガス処理装置
タール分離精製装置
無機薬品製造
有機合成関係装置
食品製造関係装置
プラント計装設備装置
一般化学装置



八幡化工機株式会社

本社 東京都中央区銀座東7-5 八幡製鉄別館

電話 (541) 4086 (代表)

日吉事業所 横浜市港北区下田町818

電話 (日吉) (0446) 2761

主要營業種目

テ
レ
ッ
ク
ス
硝
子
及
容
器
石
英
硝
子
及
容
器
倉
田
高
級
耐
火
物
各
種
ガ
ス
分
析
器
度
量
衡
計
量
器

六
五
〇
度
高
溫
度
計
イ
タ
ノ
メ
ー
タ
ー
M
・
Y
・
式
石
油
ガ
ス
湧
出
速
度
測
定
器
理
化
学
医
療
機
械
一
般

合資
会社

昭

商

会

代表社員 森 川 正 明

理化学器械の御用命は
何卒校友の当社に!!

東京都中央区日本橋室町四ノ三
電話日本橋(241)二六七一・一九〇五番
振替 東京 四七三二四番

ポ リ ゴ ン

(水溶性イオン交換能を有する無機界面活性剤)

(用 途)

- ① 繊維処理助剤として、スカム防止、キャリアー染色のターリング防止、有機界面活性剤の安定化、漂白液の安定化、捺染糊の改善に著効があります。
- ② 食品用助剤として、ハム、ソーセージの保水性増強、ジュースの安定化、及び佃煮、缶詰類の品質改善剤です。
- ③ 油の精製の脱鉄剤として役立ちます。

ダ ッ ク ロ イ ド

(アルギン酸プロピレングリコールエステル)

一般のアルギン酸ソーダやCMCと異り、エステルですから酸やカルシウムイオンにも安定であり、乳化性もあるので食品方面を始め種々の用途に適した増粘剤です。

ア ネ ビ ツ ト (油溶性)、アネビトール(水溶性乳液)

(BHA, BHT)

油類の酸化防止剤で、食品及び工業方面に利用されます。

株式会社 千 代 田 化 学 工 業 所

東京都千代田区神田紺屋町 6 番地

Tel. (252) 6 4 4 1 (代)

塗 料 並 び に 接 着 剤

ミカサペイント株式会社

取締役社長 寺 内 三 雄

東京都江戸川区小岩町 6 丁目 985 番地

電 話 (657) 2 1 1 1 (代)

炭性適防止煙煤



炭山の神
炭郷中
炭倉長

礦炭磐常

橋原三座銀都京東 橋
本 社 都 京 東 座 銀 都 京 東
所業鉅 市城茨・市磐常 縣島福

工業用水処理に



日本デグラモン

ボイラー給水——
冷却用水——
排水処理——

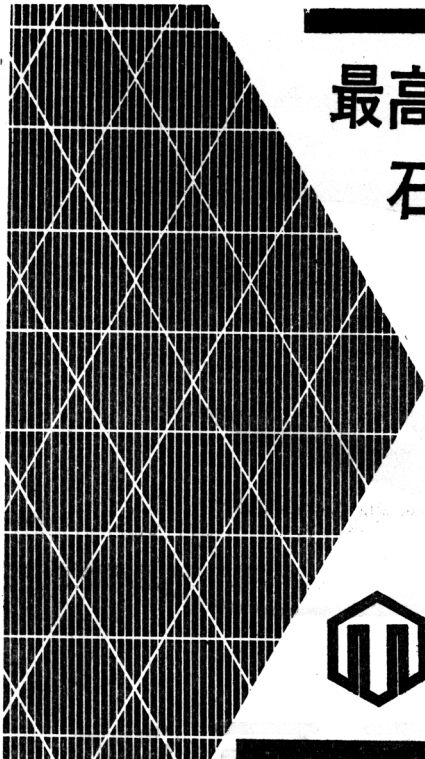
本社 文京区菊坂町8番地

Pulsator

池澱集凝速急式動脈



所油製水業鉅日本
処理量 350m³/H.



最高の技術・最新の設備を誇る 石油化学ナフサ・センター

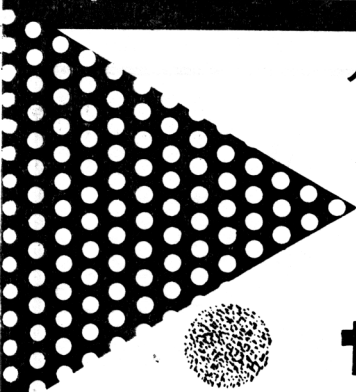
製造品目 エチレン
プロピレン
ブタジエン
オクタノール
ブタノール



東燃石油化学株式会社

取締役社長 降旗三七男

本社 東京都港区芝田村町5-9 TEL (501) 8231代
工場 神奈川県川崎市浮島町210 TEL 川崎(4) 3181代



包装の近代化に！

トーセロ

セロファン (普通 / 防湿)

ビニロンフィルム

トスロン (水溶性フィルム)

東京セロファン紙

■社長 山田三郎太 ■本社 東京・京橋1の6 ■工場 東京・浜松

**トップを駆ける、
オストリッチ**



資本金30億円 社長 近藤光正

東 亞 石 油



ミツワ石炭

ミツワ 石炭株式会社 東京都中央区日本橋両国20

試 薬

理化学器械

の御用命は当店へ!!

- ◎ 迅速サービスをモットーと致します
- ◎ 御一報直ちに参上致します

有 限
会 社

高 橋 藤 吉 商 店

東京都豊島区千早町 1 丁目 25 番地

TEL (957) 0 4 6 7・2 5 0 3

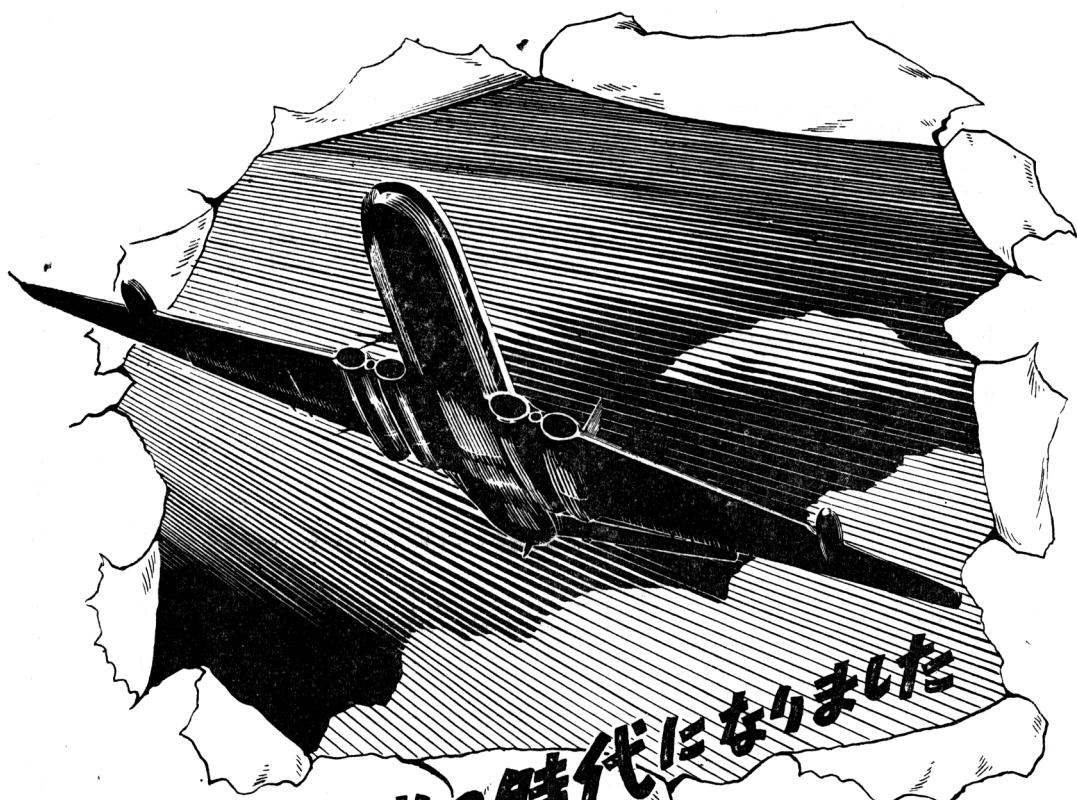
小型電気炉 定温器 高温計

理 化 学 器 械 一 般

竹内化学機械製作所

東京都中野区大和町 105 番地

電 話 (385) 5 6 0 5 番



ジェット機の時代になりました

耐油性目地材に

タイユシール

(加熱注入タイプ)

タイユシルコールド

(冷工式タイプ)

耐油性表面処理に

タイユコート

(冷工式タイプ)

日瀝化学工業株式会社

日瀝

取締役社長 池田 英一

本社
東京営業所
大阪営業所
名古屋営業所
福岡営業所
仙台出張所
広島出張所
高松出張所

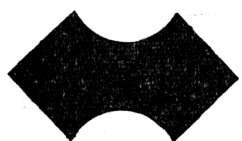
東京都中央区八重洲1丁目3番地
東京都荒川区尾久町6丁目101番地
大阪市東淀川区堀上通り3丁目39番地
名古屋市港区南11番町2丁目6番地
福岡市山荘通1丁目52番地
仙台市沖野字中河原53番地
広島市宝町360番地
高松市幸町48番地

電話
電話
電話
電話
電話
電話
電話
電話

東京
大阪
名古屋
福岡
仙台
広島
高松

(271)
(807)
(392)
(66)
(75)
(56)
(41)
(2)

7000・5463～5
代表0161～5
代表0051～6
8251～5
8424 (74) 0541
4734～6
4934
5775



四 国 印

製 造 品 目

二 硫 化 炭 素

中 性 無 水 芒 硝

C M C カ セ ロ ー ス

水 硫 化 ソ ー ダ

其 の 他

四 国 化 成 工 業 株 式 会 社

本 社 香 川 県 丸 亀 市 港 町 147

東京事務所 東京都千代田区神田錦町1-27 TEL(201) 9101

大阪事務所 大阪市南区鰻谷中之町32 TEL(261) 8074

丸亀工場 香川県丸亀市港町147 TEL(丸亀) 1111

徳島第一工場 徳島県板野郡応神村吉成 TEL(徳島)②3111

徳島第二工場 徳島県板野郡北島町江尻 TEL(徳島)③1151

「東燃」が誇る NTC カーボン

最近の市場に彗星の如く突如として現れ業界の話題をさらった NTC カーボンとは？

良質の石油を高度の熱分解して精製されるその吸着能は製糖、
飴用の脱色濾過剤、各用廃水処理剤として最適です。又特に優れたその導電性はこの種工業用ゴム製品の充填剤としてどこにも負けない優秀さを示し、而もその低廉な価格は特異な性質と両々相俟て他の追従を許さないものと確信して居ります。是非一度御試用願います。

貴製品のコスト引下げに又製品の商品価値向上に役立つことを保証致します。

主な物理化学特性

灰	分 %	0.29	JIS K-1426
鉄	分 %	0.01	JIS K-1426
メチレンブルー脱色	c.c.	16.5	JIS K-1426 (改訂案)
アセトン抽出分	%	0.70	JIS K-6221
黒度指数		80	ニグロメーター
沃素吸着量	mg/g	907	JIS K-6221
平均粒径		30~35 μ	
嵩比重		0.19	
PH		7.6	JIS K-6221

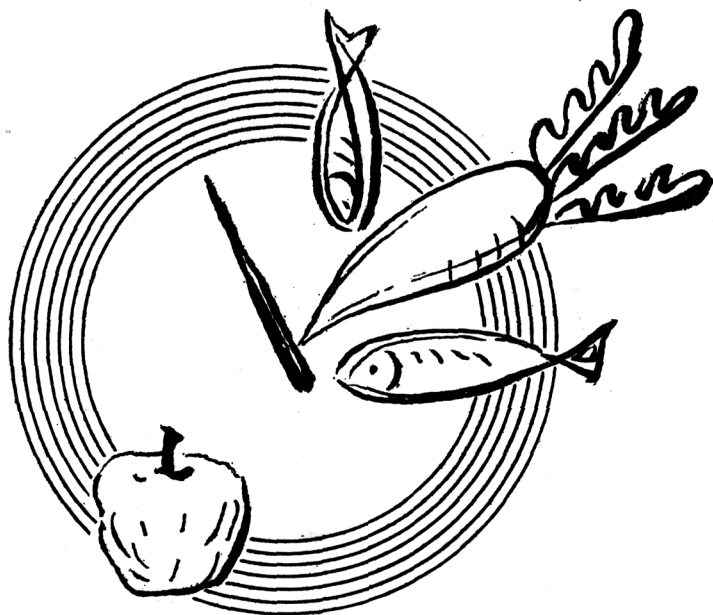
東 洋 燃 料 株 式 会 社

本 社 東京都江東区北砂町 3 丁目 7 番地

TEL (644) 0 2 7 1 (代 表)

津軽三年味噌

甘味噌



お嫁に来てからもう三年
毎朝つくるお味噌汁

“かねさ”の味は妻の味

“かねさ”のお味噌三年味噌



青森市橋本1丁目6番地

かねさ味噌株式会社

電話(代)② 8188

ウ/ザワ ポンプ



営業製作品目

汽 動 各 種 ポ ン プ

渦 巻 タ ー ビ ン ポ ン プ

暖 房 ポ ン プ

空 気 ガ ス 圧 縮 機

真 空 ポ ン プ

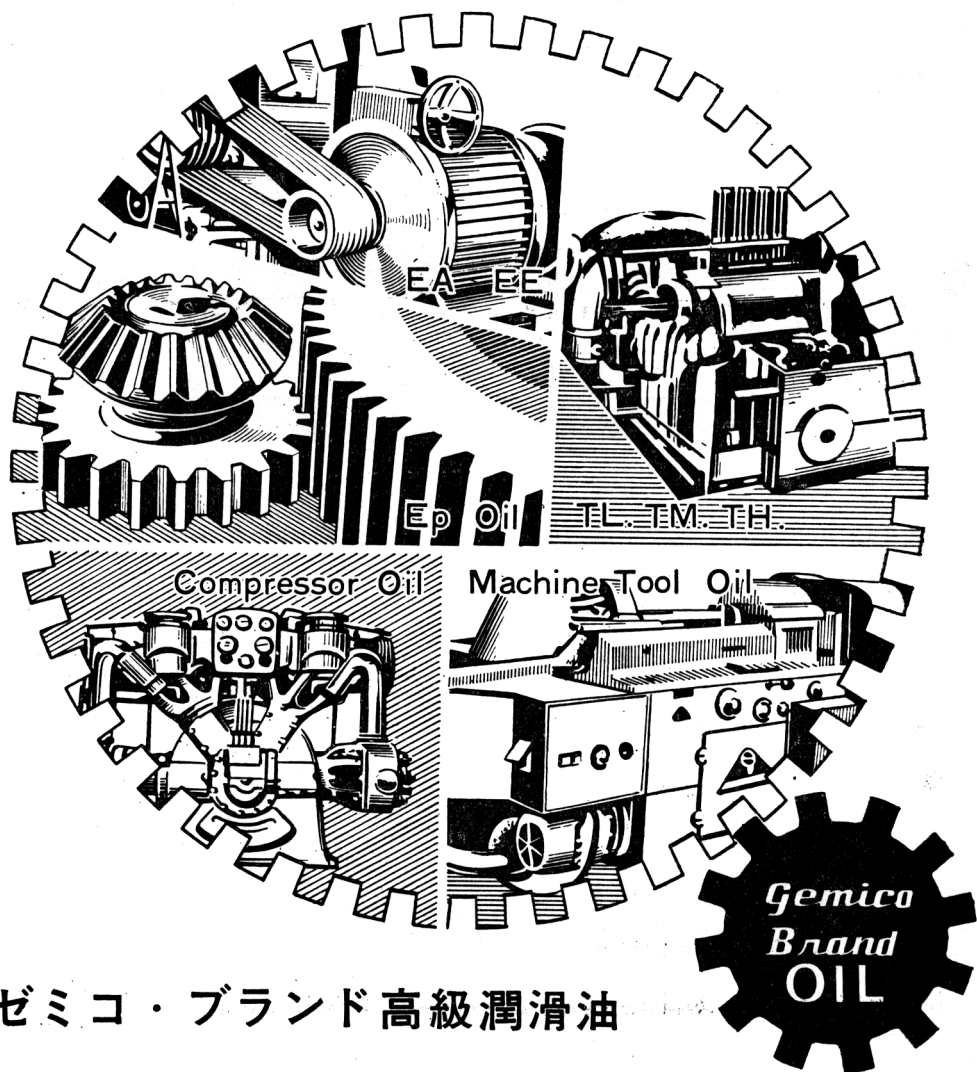
ル ー ツ ブ ロ ヲ

空 気 力 輸 送 機

宇野澤組鉄工所

取締役社長 宇 野 沢 辰 次

本社及渋谷工場	東京都渋谷区山下町 6 2	電話 東京 (441) 2211(代)
玉川工場	東京都大田区矢口町 9 4 5	電話 東京 (738) 4191(代)
大阪出張所	大阪市北区曾根崎新地3の12 不動ビル	電話 大阪 (361) 0684



ゼミコ・ブランド高級潤滑油

潤滑油は選んで
お使いください

企業の生産性をたかめ、機器の保守管理をはかるには、機器にマッチした適油をご使用になることが必要です。

ゼミコ・ブランド高級潤滑油が、これらの要請に完全におこたえます。

メーカーとユーザーを結ぶ潤滑サービスをもットとする当社は、適油の選定と完全なアフターサービスによって、「オイルドクター」の役割を果しています。

本油の詳細については、カタログを送呈いたします。ご職業お書き添えのうえ、ハガキでお申し込みください。



ゼネラル物産

東京都中央区銀座東4-4

—— 高性能、安定品質を誇る ——

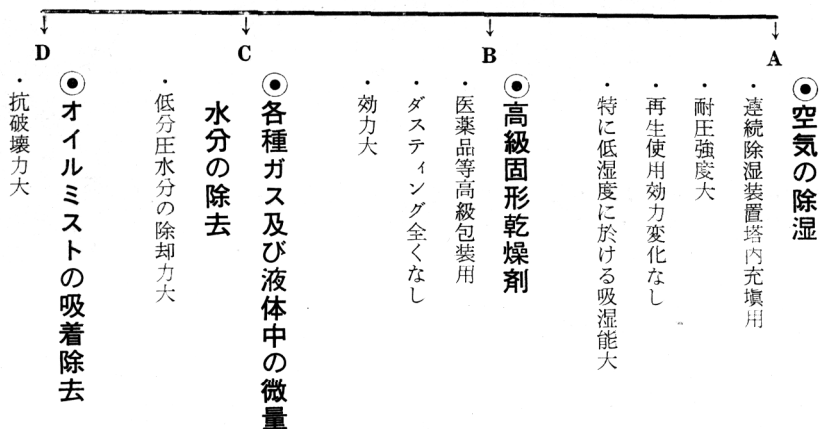
強力活性除湿剤

SEKADO

主な特長

品質にバラツキがない。
水にふれて破碎しない。
高温で再生でき性能が落ちない。
ゲルの大きさが自由に選べる。

セカードは用途に応じ、下記の品質を用意しています。



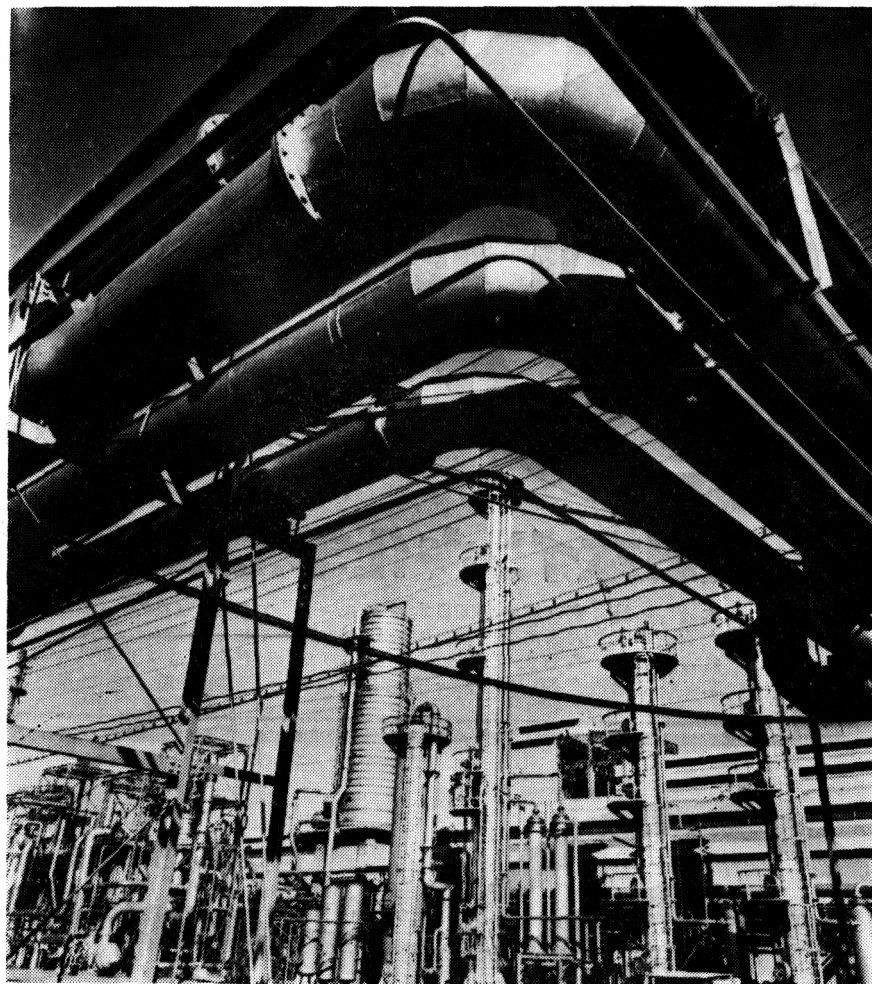
東 洋 化 成 株 式 会 社

東京都千代田区大手町 2—4 (新大手町ビル)

電 話 2 1 1—6 0 0 9 番

真岡工場 栃 木 県 真 岡 市 寺 内

電 話 (真岡) 2 5 6 7 番



総合エンジニアリング会社

T E N C

無限の可能性をきり開いていく……それが今日の花形産業化学工業です。その製造過程は実に複雑で、単なる機械の集合体ではありません。化学・金属・機械・電気・建築……とあらゆる分野の高度な知識と技術の有機的な結合によって設計・建設されなければならないのです。このことは、そのままエンジニアリングの必要性を示しています。すなわち、プロセスの設計はもとより立地・レイアウトの問題から構造材料・自動制御・保全・水処理など化学工業設備の一切をあらゆる角度から専門的に考え創り育てる……それがエンジニアリング会社なのです。T E C（東洋エンジニアリング）は、石油精製・石油化学・その他一般化学工業のあらゆる分野に経験豊かな技術陣を擁し、常に最新のプロセスを用い最高度のエンジニアリングを行なっています。更にT E Cはその優れた技術力に一層磨きをかけるため、自社での研究開発はもちろん絶えず国内外の一流化学会社と接触し、特に米国のルーマス社とはエンジニアリングに関する独自の技術提携を行なっています。そのほか電気集塵装置、水処理設備、冷却塔、コントロールバルブ及び各種機器設備の設計、据付工事や土建工事に至るまで幅広いレバトリイを誇っています。

 **東洋エンジニアリング株式会社**

東京都中央区日本橋本町3—5 TEL東京（270）0311（代表）

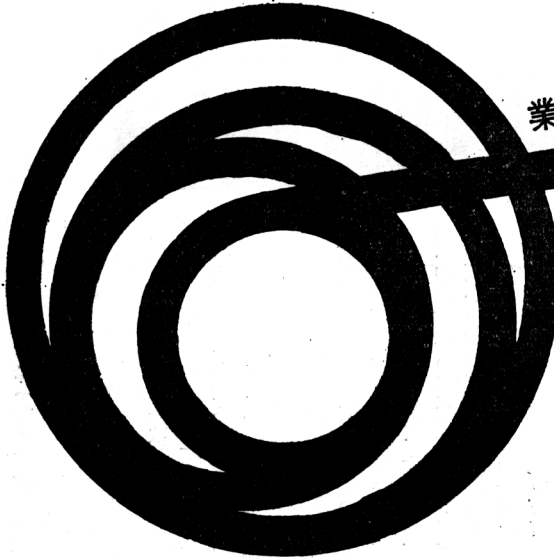


色素と化学製品の総合メーカー

印刷用インキ	有機顔料
樹脂着色剤	合成樹脂
接着剤・可塑剤	農薬・建材
金属表面処理剤	工業用洗浄剤

ICI 大日本インキ化学工業株式会社

本社	東京都中央区日本橋通3-3	TEL 東京271-3451(大代)7811(代)
大阪支店	大阪市南区順慶町通り4の17	TEL (271) 1 2 0 1 (代)
名古屋支店	名古屋市中区朝日町1の6	TEL (97) 3 6 1 1 (代)
工場	東京・徳丸・吹田・尼崎・千葉・藤・名古屋・福島・美川	



業界をリードするRCIの合成樹脂

塗料用	鋳物用
繊維加工用	強化プラスチック用
紙加工用	可塑剤
合板用	PCP農薬



日本ライヒホールド株式会社

本社	東京都中央区日本橋通3-3	TEL 東京271-3451(大代)7811(代)
大阪支店	大阪市南区順慶町通り4の18	TEL (271) 1 2 0 1 (代)
名古屋支店	名古屋市中区朝日町1の6	TEL (97) 3 6 1 1 (代)

特
許

ウノ式沈降装置



早稲田大学応用化学科 宇野昌平教授の発明
せられた画期的装置です。尚この特許は昭和
34年5月18日発明奨励審議会に於ける審議で
昭和33年度の注目発明に選定されました。

営 業 品 目

ウノ式沈降装置	化学工場、鉍山の濃縮機
化学、鉍山機械	工場用廃水処理装置
上下水道処理装置	

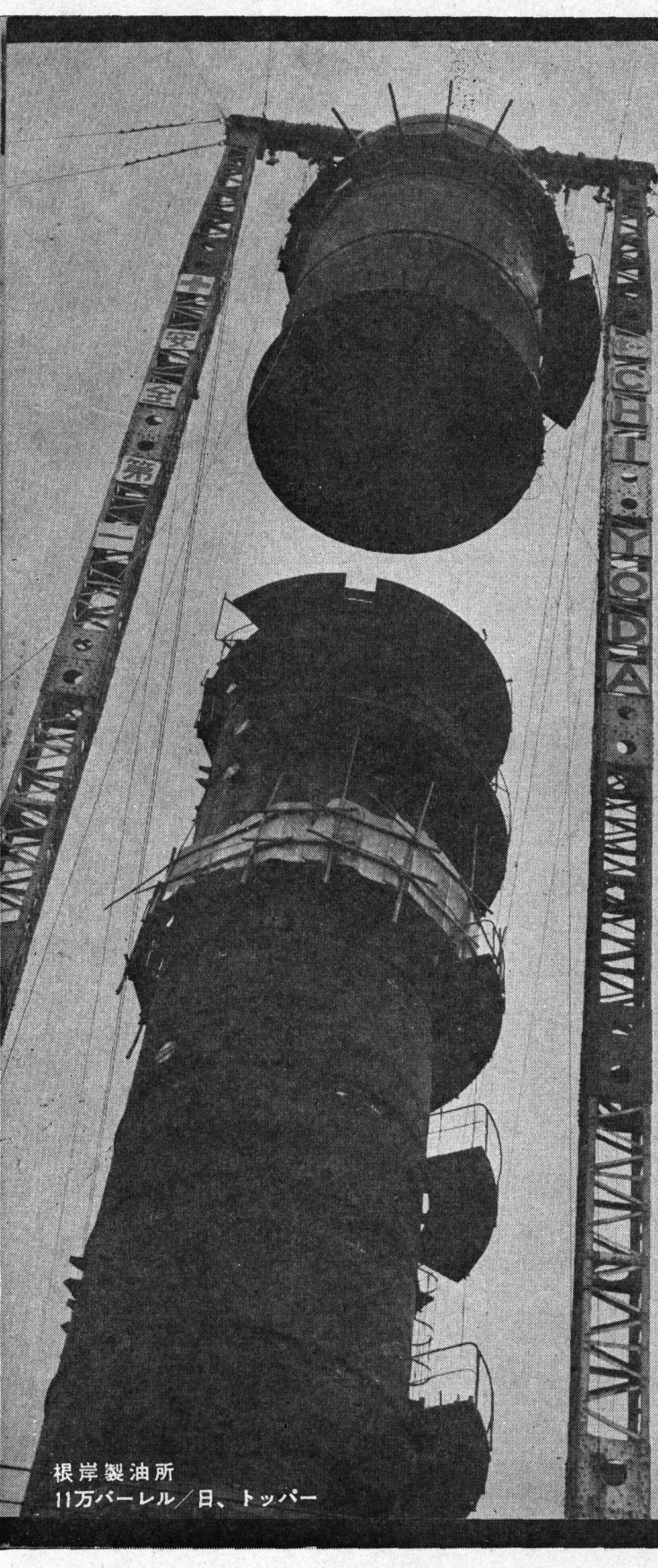
株 式 会 社

ワ セ ダ 工 業 所

取締役社長 出 雲 敏 男 (昭11年応化卒)

東京都新宿区戸塚町1丁目285

電話 池袋 (971) 1758・8786



石油技術の パイオニア



日本石油

■日本で最初に石油精製を創め、75年の歴史を持つ日本石油は、パイプステルからFCCまで、日本における新しい装置の建設を、いつも真先に手がけてきました。

■石油技術のパイオニア日本石油が、日本の要所要所に、つぎつぎに打ち建てる巨大なタワーは、わが国産業発展のシンボルです。

根岸製油所
11万バレル／日、トッパー