

東アジアにおける石油化学工業技術発展の比較研究（４） ポリエステル原料の現状と製造技術の変遷

Comparative Studies on the Technical Development of the

Petrochemical Industry in East Asia. IV

-The Development of Production Technology of Polyester Raw Materials-

洪 邦夫

HONG Pangbu

キーワード：東アジア、製造技術、ポリエステル原料、エチレングリコール、
テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸、パラキシレン

1. はじめに

アジアの産業発展では、織物・衣料という産業分野の相対的規模と成長率が、今日依然として戦略的位置を占めている¹⁾。先発工業国ではすでに成熟ないし斜陽化した当該産業分野が、東アジアではなお工業化をリードする位置を占め、「世界の繊維供給センター」として重要な機能を担っており、繊維・アパレル産業の著しい成長を実現してきた。繊維・アパレル産業は、業種的構成から見ると、まず素材部門の川上（紡糸・繰り糸）から始まり、次に川中（織・編・染色）、最後に川下（アパレル・縫製）という三分野により構成される。

素材部門では、ポリエステル、ナイロン、アクリルなどの合成繊維が重要な位置を占め、最も生産量の多いのがポリエステル繊維である。2010年の世界のポリエステル繊維生産量は3730万tであり、主要国の生産シェアをみると、中国の生産シェアが67.4%と圧倒的に高く、インド、台湾、韓国、その他アジアの生産シェアを合計すると、アジアだけで92%超と圧倒的な大きさを示す²⁾。

ポリエステル繊維は、英国の染色加工会社Calico PrintersのWhinfieldらが、芳香族のジカルボン酸であるテレフタル酸を用い、エチレングリコールとのエステル結合による連鎖を形成することにより、融点（約260℃）の高いポリエチレンテレフタレート（PET）を得ることに成功し、1941年に特許を出願した³⁾。そ

の後、英国 ICI がこの特許をゆずり受けてテリレン（1955 年）を、また DuPont が同様にダクロン（1953 年）を工業化した。ポリエステル繊維への着手は、ICI のほうが早かったにもかかわらず、DuPont が工業化で先行した理由は、モノマーであるエチレングリコールとテレフタル酸の大量生産の基礎になる、石油化学工業の発展が両国で違っていたことによるものである³⁾。

ポリエステル繊維は、ナイロンやアクリルに遅れて登場したが、世界的には 1970 年代にその生産量はナイロンを凌駕するようになった。日本でも、東洋レーヨンと帝国人絹が ICI から共同で技術を導入して、1958 年からテトロンの生産を開始し、1961 年頃に日本レーヨン、東洋紡、倉敷レーヨンが、1968～1969 年には鐘淵紡績、三菱レイヨン、旭化成が相次いで企業化した。この時点での年間生産量は 31 万 t/y であった。

ポリエステル繊維は衣料用だけでなく、工業材料用にも利用される⁴⁾。強くて、硬くて歪みにくい特徴を活かしてタイヤ補強用繊維（タイヤコード）やゴム補強材（ベルトやホース）として使用され、高強度、エネルギー吸収性、耐久性、耐光性などが要求されるシートベルトや、テント類などの基布や縫い糸、漁網などにも利用されている。

ポリエステルは、繊維だけでなく、プラスチックとしてボトル容器や各種フィルムなどにも広く使用されている。2011 年のポリエステルを用途別にみると、繊維 66.8%、ボトル容器 28.5%、フィルムほか 4.6% という構成⁵⁾であるが、フィルムは、食品包装用途の堅実な需要拡大に加えて、情報通信分野や環境・エネルギー分野の成長にけん引される形での成長が見込まれている。その内、付加価値の高い光学用フィルムについては、主力用途である液晶ディスプレイ（LCD）やフラットパネルディスプレイ（FPD）関連需要の好調をはじめ、タッチパネルの薄型・軽量化に向けたフィルム部材の普及により、高い成長が見込まれている。

ポリエチレンテレフタレート（PET）は、ジメチルテレフタレート（DMT）とエチレングリコール（EG）の反応により製造されるが、製造方式もバッチ式重合から連続重合に発展し、さらには高純度テレフタル酸（PTA）の製造が可能になると、PTA と EG との直接重合法が登場した。また、熔融紡糸による紡糸方法もチップ紡糸から直接紡糸へと進化した⁶⁾。

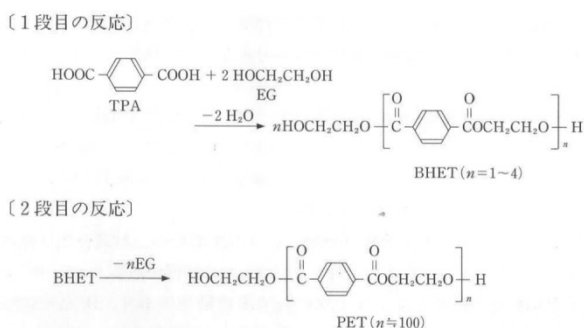


図1 テレフタル酸とエチレングリコールの直接重合反応

ポリエステル原料のエチレングリコール、テレフタル酸ジメチル、高純度テレフタル酸の製造技術も大きく進歩した。たとえば、テレフタル酸の製造についてみると、従来、ナフタレンや *o*-キシレンの酸化によって得られる無水フタル酸を異性化する第1ヘンケル法、トルエンの酸化によって得られる安息香酸の不均化反応による第2ヘンケル法、トルエンをホルマリンと塩酸でクロロメチル化した後、硝酸酸化してフタル酸およびテレフタル酸混合物にするグロスキンスキー法などが工業的に実施されていたが、石油化学の発展により安価なPXが得られるようになり、その直接酸化技術の進歩と相まって現在ではほとんどすべてパラキシレンを酸化する方法に転換した⁷⁾。同様に、エチレングリコールも石油化学工業の発展とともに、エチレンの酸化によって得られるエチレンオキシドの水和反応により製造されるようになった。

著者はすでに、東アジアにおける石油化学工業の現状と特徴について概括して報告⁸⁾し、さらに、その後の東アジア諸国におけるエチレン生産能力の拡大とその製造技術の変遷について、また欧米諸国からの先進技術の導入と、国産技術化への発展過程について報告⁹⁾した。

また、前報⁶⁾では東アジアにおける石油化学工業技術の発展を比較研究する対象として、石油化学製品から製造されるポリエステル繊維・プラスチックについて、東アジアの現状とその製造技術の変遷について報告したが、本報では、ポリエステルの原料であるエチレングリコール(EG)やテレフタル酸(TPA)、TPAの原料になるパラキシレン(PX)などの現状と製造技術の変遷について報告する。

2. ポリエステル原料の利用と需給

現在、PETのほとんどはエチレングリコール(EG)と高純度テレフタル酸(PTA)の縮合重合によって製造されている。ここでは、ポリエステル原料としてEG、PTA

ならびに PTA の原料であるパラキシレン (PX) の利用と需給について述べる。

1) エチレングリコール (EG)

EG は、ポリエステル原料以外に、不凍液やグリセリンの代用、界面活性剤、溶剤、耐寒潤滑油、有機合成原料 (医薬品、染料、香料、化粧品、ラッカー)、電解コンデンサー用ペースト、乾燥防止剤 (にかわ)、不凍ダイナマイトなどの用途がある¹⁰⁾。世界のエチレングリコール (EG) の需給と 2016 年の予測を表 1 に示した。

表 1 世界のエチレングリコール需給と予測 (単位、100 万 t) *1

年		世界計	アジア計	アジア						西欧	北中南米	中東
				韓国	台湾	中国	アセアン	インド	日本			
2000	生産能力	15.0	4.7	0.9	0.9	1.0	0.3	0.6	1.0	1.5	5.7	2.7
	生産	11.5	4.1	0.8	0.7	0.3	0.3	0.5	0.9	1.3	4.1	1.7
	需要	12.3	6.7	1.3	1.1	2.0	1.1	0.5	0.7	1.7	3.4	0.2
	需給差	-0.8	-2.6	-0.5	-0.4	-1.7	-0.8	0.0	0.2	-0.4	0.7	1.5
2005	生産能力	17.9	6.4	0.9	1.5	1.4	0.6	0.9	1.0	1.7	6.3	3.3
	生産	15.7	5.7	0.9	1.4	1.0	0.5	0.8	0.8	1.4	5.1	3.0
	需要	15.7	9.7	1.2	1.0	5.0	1.1	0.8	0.6	1.9	3.2	0.3
	需給差	0.0	-4.0	-0.3	0.4	-4.0	-0.6	0.0	0.2	-0.5	1.9	2.7
2010	生産能力	26.7	11.5	1.4	2.3	3.4	1.9	1.7	0.9	1.3	4.5	8.8
	生産	21.3	8.7	1.2	2.1	2.4	1.6	0.8	0.6	1.0	3.2	7.9
	需要	20.7	14.9	1.2	1.1	9.1	1.4	1.6	0.5	1.7	2.9	0.5
	需給差	0.6	-6.2	0.0	1.0	-6.7	0.2	-0.8	0.1	-0.7	0.3	7.4
2016 予測	生産能力	30.1	14.2	1.4	2.5	5.9	1.9	1.7	0.9	1.3	4.4	8.8
	生産	25.7	12.5	1.1	2.2	5.6	1.8	1.2	0.6	0.9	3.2	8.1
	需要	30.5	22.7	1.2	1.2	13.7	2.0	3.0	0.4	2.0	3.3	0.2
	需給差	-4.8	-10.2	-0.1	1.0	-8.1	-0.2	-1.8	0.2	-1.1	-0.1	7.9

*1 各年度のデータは経済産業省製造産業局化学課「世界の石油化学製品の今後の需給動向」¹¹⁾ から抜粋した。

EG の世界需要は、2000 年に 1230 万 t であり、その内アジアが 670 万 t (54.4%) であったが、2010 年には世界需要が 2070 万 t と 1.68 倍に増大し、アジアが中国 (910 万 t、44.0%) を中心として 1490 万 t (72.0%) となり、アジアを中心としてポリエステル繊維原料需要を大きく伸ばした。2010 年の需要では、アジアに次いで北中南米 290 万 t、西欧 170 万 t などであり、日本はアジア主要国・地域で最も小さい 50 万 t であった。

EG の生産量についてみると、2000 年の世界合計が 1150 万 t であり、アジアが 410 万 t (35.7%) であったが、2010 年には世界計が 2130 万 t と 1.85 倍に増大し、アジアが 870 万 t (40.8%) と 2.12 倍になった。しかし、アジアにおける生産量はその旺盛な需要を満たすことができず、負の需給差が拡大する一

方である。これは中国で急増する需要と関連した負の需給差をそのまま反映したものである。このような需給差を補っているのが中東である。中東では、産油国がコストの安い随伴天然ガスを原料とした巨大エチレンプラントを建設し、急速に需要を伸ばしているアジア諸国への石油化学製品輸出を狙い、石油化学産業に参入している。EGにおいても、地域内の需要は50万tにもかかわらず、790万tも生産し、需給差の740万tのほとんどをアジア諸国に輸出している。

今後の世界のEG業界を眺めると、原料にエタンを持ちコスト競争力に勝る中東と、内需が拡大する中国を中心とするアジア地域で大幅な新增設が予定される一方、これまでEG供給国として主要な役割を担ってきた北米、欧州、日本では需要の減退と国際競争力の低下などの事業環境の悪化からEG事業の縮小、撤退の動きが急となっている。

2) 高純度テレフタル酸 (PTA)

高純度テレフタル酸 (PTA) の用途は、ポリエステル繊維、PET ボトル、ポリエステルフィルム、エンジニアリングプラスチック (ポリアリレート) の原料である。世界の高純度テレフタル酸 (PTA) の需給と 2016 年の予測を表 2 に示した。

表 2 世界の高純度テレフタル酸需給と予測 (単位、100 万 t) *1

年		世界計	アジア計	アジア						西欧	北中南米	中東
				韓国	台湾	中国	アセアン	インド	日本			
2000	生産能力	25.4	16.3	4.3	3.4	2.1	3.4	1.6	1.5	2.5	6.0	0.4
	生産	22.5	15.0	4.2	3.1	1.9	2.8	1.4	1.5	2.2	5.1	0.1
	需要	23.1	15.1	3.0	2.7	4.4	2.0	1.2	1.0	2.3	5.4	0.1
	需給差	-0.6	-0.1	1.2	0.4	-2.5	0.8	0.2	0.5	-0.1	-0.3	0.0
2005	生産能力	35.7	25.3	5.7	5.2	6.7	4.5	1.8	1.5	3.0	6.7	0.7
	生産	31.0	22.1	5.7	4.6	4.9	3.6	1.8	1.5	2.8	5.7	0.5
	需要	30.9	22.3	2.9	2.5	11.4	2.8	1.8	0.9	2.6	5.4	0.3
	需給差	0.1	-0.2	2.8	2.1	-6.5	0.8	0.0	0.6	0.2	0.3	0.2
2010	生産能力	51.9	41.0	6.4	5.6	19.3	4.7	3.9	1.2	3.3	6.3	1.1
	生産	38.9	31.0	6.5	5.2	10.3	4.3	3.6	1.1	2.6	4.4	0.7
	需要	39.1	30.1	2.9	2.5	17.0	3.0	3.9	0.8	2.2	5.5	1.9
	需給差	-0.2	0.9	3.6	2.7	-6.7	1.3	-0.3	0.3	0.4	-1.1	-1.2
2016 予測	生産能力	64.2	49.8	6.7	7.2	25.1	5.1	4.9	0.9	4.2	6.7	2.5
	生産	57.4	45.5	6.8	5.4	23.4	4.6	4.5	0.9	3.5	5.3	2.1
	需要	58.7	46.4	3.1	2.6	28.2	4.3	7.4	0.8	2.9	5.5	1.9
	需給差	-1.3	-0.9	3.7	2.8	-4.8	0.3	-2.9	0.1	0.6	-0.2	0.2

*1 各年度のデータは経済産業省製造産業局化学課「世界の石油化学製品の今後の需給動向」¹⁾ から抜粋した。

PTAの2010年の世界需要は3910万tで、2000年の2310万tから1.69倍となった。地域別にみるとアジアが3010万t(77.0%)で、その内、中国の需要が1700万t(43.5%)と非常に多い。一方、生産量はほぼ需要に見合うが、中国の生産量は1030万tであり、需給差は-670万tと非常に大きい。その中で、韓国(650万t)と台湾(520万t)の生産量が多く、中国向けに大量輸出している。

2016年には世界需要が5870万tに、2010年比で1.50倍に増え、アジアの需要が中国(2820万t)を中心に4640万t(79.0%)に増えると予測されている。2016年までに中国では、生産能力の拡大が見込まれているが、マイナスの需給差は拡大するようである。このギャップを埋めるため、台湾、アセアン、韓国などが生産能力を拡大し、中国向け輸出を積極的に行おうとしている。

3) パラキシレン(PX)

パラキシレン(PX)はPTAの原料であり、その需給は当然のごとくPTAと同様な傾向を示す。世界のパラキシレン(PX)需給と2016年の予測を表3に示した。2010年における世界のPX需要は2730万tであり、アジアの需要(2100万t)は世界需要の77.0%である。2010~2016年の世界需要は7%弱の高い年平均伸び率が予想されている。PXも中東での供給量増加が見込まれ、顕著に拡大する中国需要を充足するものと思われる。

表3 世界のパラキシレン需給と予測(単位、100万t)*1

年		世界計	アジア計	アジア						西欧	北中南米	中東
				韓国	台湾	中国	アセアン	インド	日本			
2000	生産能力	21.6	13.0	3.3	1.0	1.8	2.1	1.6	3.2	2.2	5.0	0.7
	生産量	16.9	10.2	3.2	0.6	1.1	1.3	1.2	2.9	1.9	4.0	0.4
	需要	16.7	10.3	3.0	1.9	1.3	2.0	0.9	1.2	2.2	3.7	0.2
	需給差	0.2	-0.1	0.2	-1.3	-0.2	-0.7	0.3	1.7	-0.3	0.3	0.2
2005	生産能力	26.1	16.3	3.9	1.4	2.9	2.8	2.0	3.4	2.4	5.7	1.2
	生産量	22.7	14.5	4.0	1.1	2.1	2.4	1.4	3.4	2.2	4.7	1.0
	需要	22.5	15.3	3.7	2.8	3.6	2.3	1.8	1.1	2.5	3.9	0.6
	需給差	0.2	-0.8	0.3	-1.7	-1.5	0.1	-0.4	2.3	-0.3	0.8	0.4
2010	生産能力	36.4	24.7	4.2	2.4	7.4	4.3	2.4	3.9	2.2	4.9	3.6
	生産量	28.6	20.3	4.5	2.2	4.7	3.6	2.1	3.2	2.1	3.3	2.2
	需要	27.3	21.0	4.3	3.5	7.4	3.0	2.0	0.8	2.1	3.1	0.8
	需給差	1.3	-0.7	0.2	-1.3	-2.7	0.6	0.1	2.4	0.0	0.2	1.4

2016 予測	生産能力	50.3	34.1	7.2	2.4	10.3	5.6	4.6	3.9	2.4	5.1	6.5
	生産量	42.0	29.2	5.0	2.3	9.8	5.2	3.6	3.3	2.3	3.7	5.2
	需要	40.6	31.9	4.1	3.6	16.5	3.2	3.8	0.7	2.5	3.6	1.7
	需給差	1.3	-2.7	0.9	-1.3	-6.7	2.0	-0.2	2.6	-0.2	0.1	3.5

*1 各年度のデータは経済産業省製造産業局化学課「世界の石油化学製品の今後の需給動向」¹¹⁾ から抜粋した。

3. ポリエステル原料の製造技術

1) エチレンオキシド (EO)

エチレングリコールはエチレンオキシド (EO) の水和反応により、製造される。まず、EO の製造技術について述べる。

(1) エチレンクロロヒドリン法

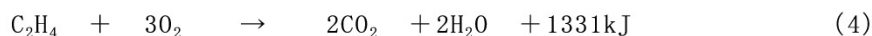
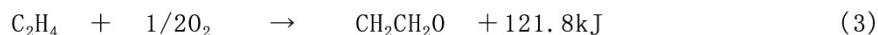
この方法はエチレンと塩素を、水を循環させている充填塔内に吹き込んでエチレンクロロヒドリンとし、ついでこれを消石灰にて分解して EO を得る方法である¹²⁾。



反応条件は、クロロヒドリン化が 50℃、脱塩酸反応が 100℃、15～30min くらいで、反応生成物は 40%エチレンオキシド、5%塩化エチレン、少量のアセトアルデヒド、エチレンクロロヒドリンと、残余は同伴水分である。EO は減圧下で第 1 蒸留塔で塩化エチレンと分離し、さらに第 2 段の精留が行われる。

反応収率はクロロヒドリン反応がエチレンに対して 85%、脱塩酸反応がクロロヒドリンに対して 95%である。この方法は収率が比較的に高いが、直接酸化法に比較してコストが高く、また純度も低くポリエステル繊維向けエチレングリコール用にはそのまま使えないため、現在では工業的には中止されている。

エチレンを空気または酸素の混合物を銀触媒の上を通すことにより直接酸化させ、EO を得る方法がある^{12～15)}。



上の反応に見られるように (3) が主反応で、(4) が副反応である。副反応を避けるためには、低温が望ましく、低温で活性を示す触媒が必要となる。また、

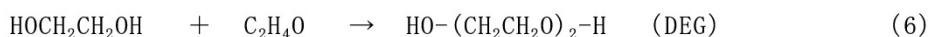
収率が70%くらいで選択性にも欠ける欠点があった。このような問題を解決するため、銀触媒への各種プロモーターの添加や担体の選択など触媒の調製法についての検討がなされた。その結果、1960年代前後には、固定床で空気とエチレンを循環反応させるSD社(Scientific Design Co)などの方式、固定床で酸素とエチレンを循環反応させるShell法、流動床で空気とエチレンを循環反応させるAtlantic Refining法などが実施された¹³⁾。現在では、酸素法が主流となり、高純度エチレンを用いてエチレン100部からエチレンオキシド125部以上を得ている。この方法は三井化学、三菱化学、丸善石油化学がSD社やShell社から導入している。また日本触媒が自社技術により工業化している¹⁵⁾。

2) エチレングリコール

エチレングリコール(EG)の製造はエチレンオキシド(EO)の無触媒水和反応による方法が確立されている。



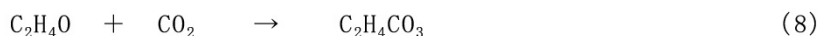
EOと水との反応は、常温近くでは遅く、硫酸などの触媒を必要とするが、150℃くらいになると触媒なしでもかなり速くなり、工業的にも実施可能となる。この反応過程で、EOはさらにEGと反応してジエチレングリコール(DEG)やトリエチレングリコール(TEG)を生成する。



ここで、EGを生成する主反応(5)は、速度定数として副反応(6)の40%程度の大きさしかないため、EGの選択率を高めるためには20数倍モルという大過剰の水を用いている。それでも、EGの選択率は89%にとどまり、DEGは10.2%、TEGは0.8%である。その結果、反応器出口の水の濃度は90wt%程度になり、精製工程で蒸発潜熱の大きい水を蒸発・除去しなければならず、用役および設備コストに大きな負担を与える。

このような欠点を解決すべく、現在までに多くの技術が検討されてきた。三菱化学は1979年に、EGの抜本的な新製造法の開発に着手し、EGへの選択率を飛躍的に高める触媒を用いたEGプロセスの技術開発に成功した^{16)~19)}。開発された技術は均一系の反応で第四級ホスホニウム塩を触媒としてEGと二酸化炭素とから

エチレンカーボネート (EC) を合成し、加水分解する方法である。



反応 (9) で生成する二酸化炭素と触媒は循環利用される。E0 の水和反応での副反応生成物である DEG や TEG はほとんど生成しない。また、その触媒活性は量論に近い水含量で十分発揮されるため、現行法のような過剰な水を加える必要は全くない。さらに、触媒が高活性であるために、反応温度、圧力は現行法の約 1/2 程度でよく、プロセスで使用するエネルギーを大幅に削減することができる。

E0 を経由しない EG の製造法として、酢酸を溶媒としてエチレンから EG の酢酸エステルをつくり、それを加水分解する Halcon 法やクラレ法、水を溶媒として直接 EG を合成する帝人法、一酸化炭素と水素を高温高压下で反応させる UCC 法などがある¹³⁾。

Halcon 法は Te 化合物と Br 化合物を触媒として酢酸中にエチレンと酸素を通じて得られるエチレングリコールジエステルを加水分解して EG を得るものである²⁰⁾。



クラレ法は Pd 塩と硝酸塩を触媒として酢酸中にエチレンを通じて得られるエチレングリコールモノエステルを加水分解して EG を得るものである²¹⁾。

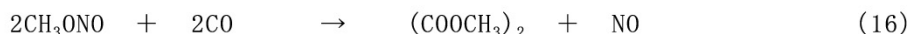


EG の原料にエチレンを用いずに、一酸化炭素と水素の混合ガス、合成ガスから EG を得る方法がある。UCC 社は適当な溶媒中で Rh 錯体を触媒として、550atm 以上、200°C で反応を行い、EG のほかに副生物としてプロピレングリコール、グリセリン、メタノールなどが生成することを示した²²⁾。UCC 社は 1980 年代の工業化を目指し、低圧化、高反応速度化、高選択率化への改良を進めていたが、いまだ工業化は行われていない。



シュウ酸ジメチル (DMO) を水素化分解すると EG を得ることができる。DMO は、

Pd 錯体の存在下で亜硝酸メチルと一酸化炭素を反応させると得ることができ、亜硝酸メチルは、メタノールに NO と O₂ 混合ガスを 25℃で導入すると得ることができる。これらの反応を逆にたどれば、(15)、(16)、(17) を経て、メタノールから EG の製造が可能となる。メタノールは石炭由来の合成ガスからつくられるので、石炭から EG の合成ができることになる²³⁾。



宇部興産は 2006 年に Pd/Al₂O₃ を用いた固定床での気相法で DMO プラント（1 万 t/y）を稼働させ、シュウ酸を生産している²³⁾。DMO を経由した EG の製造については、中国科学院福建物質研究所（FJRSM）と上海の華東理工大学（ECUST）が精力的に実用化研究を行っている。

バイオマスからも EG をつくることできる²⁴⁾。グリセリンを Ni-Re/カーボン粉末を用い 230℃で水素化分解すると転化率 60%で 1,2-プロパンジオールが 77～88%、乳酸が 8～10%の収率で得られ、EG が 12%収率で得られる。同様に、グルコースを水素化して得られるソルビットからも EG が 16%収率で得られる。いずれも EG の選択性は低いが、選択性の向上が今後の課題である。

3) テレフタル酸 (TPA)^{25, 26)}

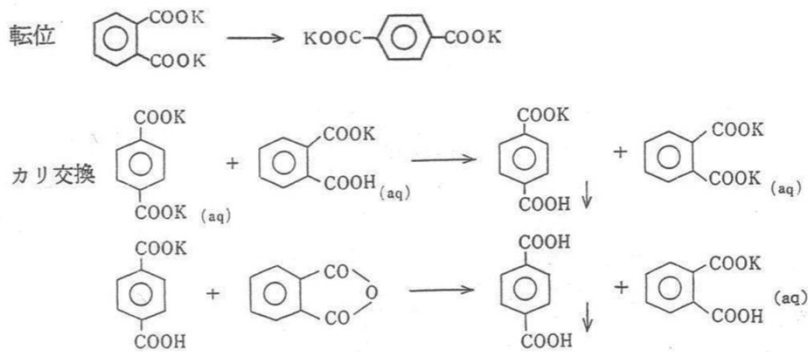
PET の製造は当初、ジメチルテレフタレート (DMT) と EG のエステル交換法により行われたが、現在では、DMT を経ることなしにテレフタル酸 (TPA) と EG との“直接重合法”が一般的である。直接重合法が可能となったのは、DMT と同程度の純度を持つ高純度 TPA (PTA) を得ることができるようになったことと、PTA と EG の固液反応のために取り扱いの工夫がなされ、エステル交換法に比しても良質な高重合度ポリマーをつくることに成功したためである。

TPA は従来、図 2 に示したようにナフタレンや o-キシレンを酸化して得られる無水フタル酸を異性化する第 1 ヘンケル法、トルエンを酸化して得られる安息香酸の不均化反応による第 2 ヘンケル法により、製造された。ヘンケル法はドイツのヘンケル社により 1952 年に発明された方法で、フタル酸や安息香酸のカリ塩を Zn などの触媒の存在下 350℃以上の高温に加熱してテレフタル酸ジカリウムとし、

これからカリ交換または酸析によりテレフタル酸を得るものである²⁷⁾。

日本では、1958年に川崎化成(1.2万t/y)と帝人(2万t/y)が第1ヘンケル法により、1963年に三菱化成(2.5万t/y)が第2ヘンケル法により、工業生産を開始した。ヘンケル法で得られるテレフタル酸ジカリウムは水溶性であり、水溶液として精製が容易なため、高純度のTPAの製造が可能となり、直接重合用の高純度テレフタル酸(PTA)製造研究が行われ、帝人と三菱化成が1963年に企業化し、直接重合法の幕開けとなった²⁵⁾。

第1ヘンケル法



第2ヘンケル法

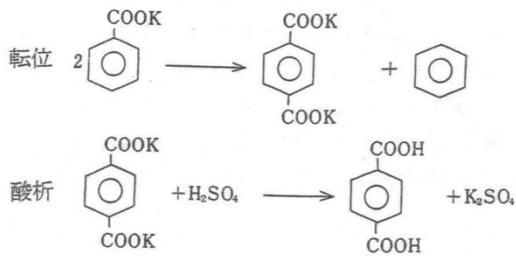
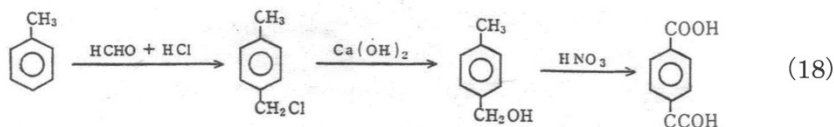


図2 ヘンケル法によるテレフタル酸の合成

トルエンをホルマリンと塩酸でクロロメチル化した後、硝酸酸化してフタル酸およびテレフタル酸混合物にするグロスキンスキー法も工業的に実施された。クロロメチル化により、p-体51%、o-体39%の混合物が生成し、これを加圧下で加水分解してメチルベンジルアルコールとした後、硝酸で酸化してテレフタル酸とフタル酸を得るものである²⁸⁾。日本では、東洋高圧が技術導入し、企業化を図った。

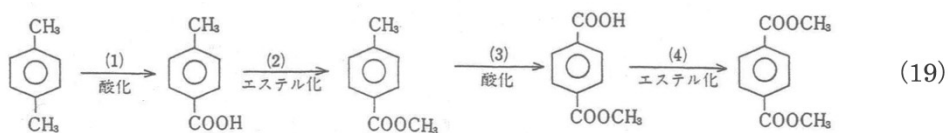


ヘンケル法は高温高压下での固体反応であるため、大型化や連続化が困難であった。また、石油化学の発展により安価なパラキシレン (PX) が豊富に得られるようになり、PX の直接酸化による TPA の製造が注目されるようになった。

PX の硝酸酸化法は TPA 製造法として最初に工業化され、初期のポリエステル原料供給に重要な役割を果たした。PX を 220℃ で 31% 硝酸により、2.84MPa 以下の加圧下で 1 時間酸化すると、粗 TPA が 89% 収率で得られる。2 段で酸化する方法もある。第 1 段は空気酸化で p-トルイル酸を得て、第 2 段は硝酸酸化で TPA を得る。収率は 98% といわれている²⁹⁾。近年では、この方法は行われていない。

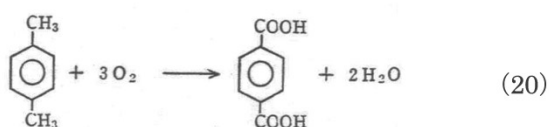
PX の酸化を行う場合、いずれの酸化法をとっても、はじめのメチル基の酸化は比較的容易にカルボキシル基に変換しうるが、p-トルイル酸となった後の第 2 のメチル基の酸化が困難である。液相空気酸化法による TPA 製造技術開発のポイントもこの点にあるといっても過言でない。

1951 年にドイツと米国で独自に開発された Witten 法は反応式 (19) に示したように p-トルイル酸をエステルにかえて、第 2 のメチル基の酸化を容易にしたものである。酸化反応の触媒として少量の Co 塩を使用し、第 1 段の酸化は 130~140℃、1~5 気圧で、第 2 段の酸化は同じ触媒と圧力で反応温度を 200℃ に高めて行う³⁰⁾。



この方法は、ステップが多く、工程が比較的複雑であるが、帝人ハーキュレスや Dynamic Nobel が Co-Mn 触媒などを開発して収率の向上に成功するなど、ジメチルテレフタレート (DMT) の主たる製造法として、世界的に大規模に実施された。

1955年に米国のMid-Century社で開発されたMC法は、酢酸を溶媒に使用してCoとMnの塩とBr化合物を触媒としてパラキシレンを液相空気酸化する方法で、SD法、Amoco法とも呼ばれる³¹⁾。PXやp-トルイル酸のメチル基の酸化において、水素引き抜き反応を臭素ラジカルによって行うものである。反応は200℃前後の温度で10～30気圧の反応圧力で空気を流通して約1時間以内で終了する。溶媒は酢酸でPXに対して2～4倍使用し、触媒は酢酸コバルトと酢酸マンガン、臭化物をそれぞれPXに対して1wt%使用する。TPAの収率は90%以上に達する³²⁾。

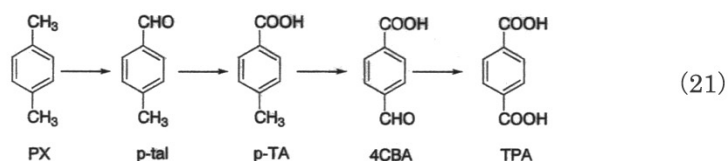


この方法は1段でTPAが得られ、工程も簡単で収率も良好で、生産性も高い優れた方法であるため、TPAの主たる製造法として世界的に大規模に実施されている。日本でも三井石油化学、松山石油化学、クラレ油化、水島アロマ、三菱化成で実施された。

その後、150℃以下の低い反応温度で行う低温液相空気酸化法に移行するようになった。酢酸を溶媒として、触媒に酢酸コバルトを使用し、共酸化剤として酸化促進剤を用いるものである。酸化促進剤として、アセトアルデヒドを使用するEastman法、メチルエチルケトンを使用するOlin-Mathieson法、アセトアルデヒドの3量体であるパラアルデヒドを使用する東レ法が工業的に実施された²⁵⁾。

TPAは昇華性で融点を示さず、難溶性で精製が難しいため、初期にはすべてDMTに転換し、これを蒸留、再結晶して使用した。1963年に第1ヘンケル法で高純度テレフタル酸(PTA)を得た帝人と、第2ヘンケル法を使用した三菱化成からPTAを得た東レが初めて直接重合法を企業化した。直接重合法はTPAのエステル化工程とメタノール回収工程を省略したプロセスメリットがあったため、海外でもPTAの研究開発が活発に行われ、1965年にAmoco ChemicalによるMC法TPAからのPTAの企業化、Mobil ChemicalにおいてもTPAの精製法の開発、HerculesによるWitten法DMTの加水分解法によるPTA製造法が開発された²⁵⁾。

PX の液相酸化反応では、PX と空気が連続的に含水酢酸溶媒を含む酸化反応器中に供給され、反応式 (21) のように逐次的に TPA へと酸化される。主な反応中間体は、p-トルアルデヒド (p-tal)、p-トルイル酸 (p-TA)、4-カルボキシベンズアルデヒド (4CBA) である。触媒としては、溶媒に対して数十から数百 ppm の Co、Mn、臭素化合物が用いられ、反応温度は 160~240℃、反応圧力 1~2MPa、PX 転化率は 99%、TPA 収率は 96~97% に達する³³⁾。



4CBA は重合阻害剤であり、着色原因物質でもあるため、その除去が PTA 製造で重要である。4CBA を 1 段で完全に酸化することが望ましいが、反応系中で TPA が晶析する際に 4CBA が共晶し、TPA の純度を悪化させる。Amoco Chemical のプロセスでは粗製 TPA を高温高圧下水に溶解し、パラジウム触媒を使用して 4CBA を p-トルイル酸に還元し、さらにその他の着色不純物を還元、晶析してこれらを除去して PTA (4CBA、20ppm 以下) を得ている³⁴⁾。この製造法は PTA の大規模な工業生産を可能とし、直接重合法によるポリエステル製造が盛んになり、MC 法のポリエステル原料における地位を確固たるものにした。

三菱化学では、4CBA を後段の高温酸化 (220-290℃) で効率よく酸化して QTA (4CBA、200~250ppm 以下) を得ている。この製造プロセスでは、水素化精製設備などが不要で、コスト的に有利な製造法になっており、プラントも 1 系列で年産 50 万 t を超え、大型化している。このプロセスは三菱化学松山や韓国三南石油化学で採用され、2002 年度の年産量は合わせて 100 万トンを超えている。三菱化学では、日本、韓国、インドネシア、インドを拠点に QTA の生産を行っており、その総生産量は 250 万 t 規模に及んでいる³³⁾。

丸善石油はかなり早い時期に PTA 製造法について検討し、触媒として Co 塩に微量の Mn 塩を添加することにより、PTA が得られることを見出し、1972 年に 5 万 t/y 装置の商業生産にこぎつけ、1973 年には DuPont に技術輸出している³⁵⁾。ダ

イナミットノーベル法は粗 DMT を加水分解して PTA を得る技術を開発し、台湾化学繊維で実施されている。

このように PTA は、パラキシレンの酢酸中での Co/Mn/Br 系均一系触媒の存在下の液相空気酸化で、100%の反応率で 96%以上という選択率がすでに確立している。高分子用モノマーのうちでは、最も低コストのものの一つである。これ以上の低コストはほとんど望めない状況に至っている。

4) パラキシレン (PX)

芳香族製造コンプレックス中のパラキシレン製造プロセスの位置は図 3 のとおりである³⁶⁾。LPG/軽質ナフサ芳香族化や重質ナフサ接触改質、ナフサ分解残油水素化精製のプロセスで得られた芳香族成分はまず C5-C7 留分と C8+留分に分けられる。C8+留分はキシレン蒸留塔で C8 芳香族と C9+芳香族に分けられ、C8 芳香族が PX 分離プロセスとキシレン異性化プロセスを経て PX が製造される。異性化された混合キシレンや、トルエン不均化やトランスアルキル化からの混合キシレンもキシレン蒸留塔を経由して分離プロセスに再循環される。

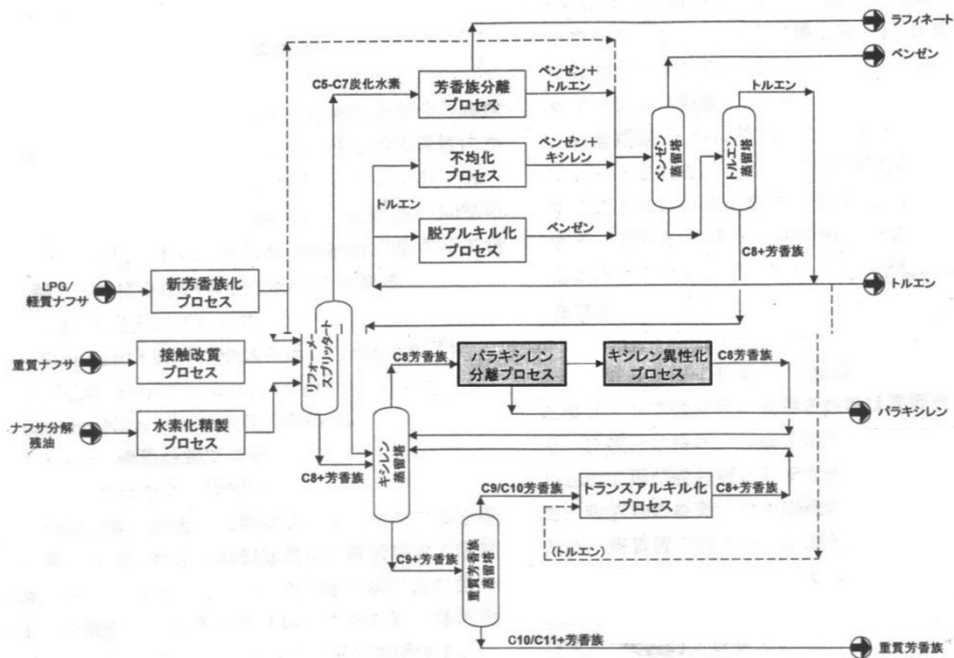


図3 芳香族製造装置のプロセス構成例³⁶⁾

改質油や分解残油から得られる混合キシレンには、パラキシレン (PX)、メタキシレン (MX)、オルトキシレン (OX)、エチルベンゼン (EB) が含まれ、その組成と各成分の性質を表 4 に示した。

表 4 混合キシレン組成と成分の主な性質

		組成 (w t %)		性質	
		改質油系	分解残油系	融点 (°C)	沸点 (°C)
p-キシレン	PX	17~20	13~16	13.3	138.4
m-キシレン	MX	37~41	25~36	-47.9	139.1
o-キシレン	OX	22~24	13~20	-25.1	144.4
エチルベンゼン	EB	17~18	38~43	-95.5	136.2

PX は改質油や分解残油中には比較的になく、他の異性体と沸点が近く、通常の蒸留操作で分離することは困難である。そこで EB と OX は精密蒸留によって分離し、PX と MX の混合物は融点差を利用した深冷分離法による PX 製造法が最も早く開発された。この方法では、原料キシレンを $-60\sim-80^{\circ}\text{C}$ に冷却し 1 次結晶させ、純度 80~90% の PX を析出、さらに再結晶させて精製し、純度 99.7~99.9% の PX を得る。 $-60\sim-80^{\circ}\text{C}$ という低温を扱う作業であるという困難と、もともと混合キシレン中の PX 含有量が 20% 以下と低いのにその回収率が 60% 程度にとどまるという欠点がある。代表的なプロセスは 1950 年に開発された Standard Oil 法や、Amoco 法、Chevron 法、丸善-雨宮法などである

結晶化分離プロセスは回収率が低いのが弱点であったが、1971 年に液相クロマトグラフの原理による UOP 社の Parex プロセス (吸着分離プロセス) が現れ、新設設備には回収率の高い吸着分離プロセスが選択されるようになった³⁶⁾。Parex プロセスはその後の改良もあって、PX 純度 99.9%、回収率 97% を達成している。

その後、吸着分離と結晶化分離プロセスを結合させたハイブリッド型の Eluxyl プロセス (Axens 社) が開発されている³⁷⁾。さらにトルエンの選択的不均化プロセスなどから得られる高濃度の PX を含む原料の場合は結晶化分離を利用する方が有利であると、結晶化分離プロセスが見直されつつある。

PX を最大限に製造する設備では、PX 分離プロセスで PX が分離された混合キシレンを異性化プロセスに送り、ほぼ平衡に近い混合キシレンに転換した上で、再び PX 分離プロセスへ循環し、最大限 PX に転化するフローが採用されている。代

表的な異性化プロセス³⁸⁾を表5に示した。異性化触媒は、固体酸触媒、白金担持酸性触媒(2元機能触媒)、フリーデル・クラフト触媒に大別される。

表5 キシレン異性化プロセスの比較³⁸⁾

分類	プロセス名	触媒	反応温度	反応圧力	共存ガス
			(°C)	(kg/cm ² G)	
固体酸触媒	丸善プロセス	シリカアルミナ	400~500	1	スチーム
	ICI プロセス	シリカアルミナ	450~500	1	スチーム
	Isoforming (ERE)	卑金属	370~455	14~35	水素
	Isolene-I (東レ)	卑金属	350~550	14~35	水素
	MHAL/MLPI (Mobil)	ゼオライト			水素
金属担持酸性触媒	Octafining (Engelhard)	Pt-シリカアルミナ	400~510	10~25	水素
	Isomar (UOP)	貴金属系	250~540	10~25	水素
	Isolene-II (東レ)	貴金属系	370~540	14~35	水素
HF-BF ₃	MGC Xylene (三菱ガス化学)	HF-BF ₃	<100	1	なし

固体酸触媒はシリカアルミナ、ゼオライトなどのプロトン供与型触媒であり、この場合にはエチルベンゼンの異性化は起こらず、不均一反応のみ進行する。代表的なものには、LTI (Mobil)、Isolene (東レ)、Isoformer (ERE) などのプロセスがある。白金をシリカアルミナに担持した白金担持酸性触媒を用いると、エチルベンゼンの異性化も起こる。代表的なものには、Octafining (Engelhard)、Isomar (UOP)、Isolene II (東レ) などのプロセスがある。HF-BF₃ などのフリーデル・クラフト触媒を用いると、固体酸触媒よりも酸性度が高いので、低い温度で反応が進み、副反応が少ない。MGC Xylene プロセス(三菱ガス化学)がある。

このように、パラキシレンの製造と関連して、パラキシレンの分離、キシレンの異性化、トルエンの不均化などの技術が重要である。1970年代中ごろに稼働していた東レ川崎工場の合繊粗原料製造プロセス³⁹⁾を図4に示した。東レ川崎工場では、浮島石油化学からベンゼン、トルエン、キシレンを受け入れ、キシレンは精密蒸留によってOXと、PXとMXの混合キシレンに分け、混合キシレンを深冷分離(Chevron法)してPXを取り出す。ここで残った混合キシレンを異性化(初期にはIsomar法、後に自社のIsolene法)して平衡組成の混合キシレンとして、再び精密蒸留工程に戻す。

また、トルエンは不均化工程(Tatoray法)で混合キシレンとベンゼンとし、混合キシレンは分離工程に入っていく。このような操作を繰り返すことによって、PX(9万t/y)、OX(10万t/y)などが製造された。PXはPET製造の粗原料となり、

ベンゼンは水素化してナイロンの原料となるシクロヘキサン（15万 t/y）に変換される。

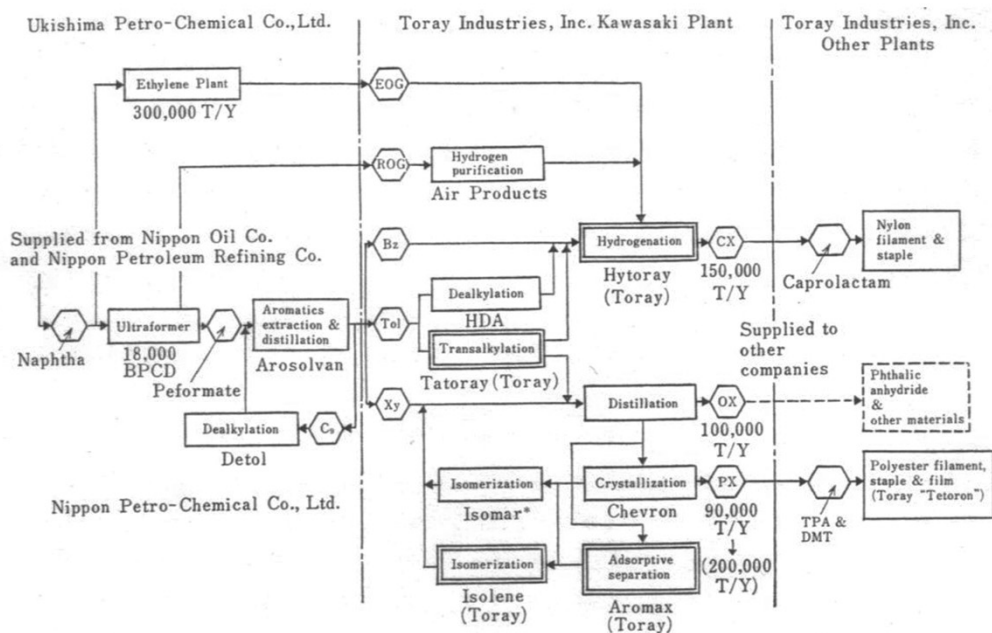


図4 東レ川崎工場のBTX製造プロセスフロー⁶⁾

1971年における日本のPX製造メーカーの技術と能力を表6に示した。PX結晶分離には、丸善-雨宮法、日本の瓦斯化学法（後の三菱ガス化学、MX抽出法）、SOI法、Phillips法、ERE(Esso)法、CRC法が、異性化では、丸善-雨宮法、日本瓦斯化学法（HF-BF₃法）、Octafining法、ERE法、ICI法、UOP法が実施された。PX生産能力は1.4万～7.3万 t/yであった。

表6 1971年における日本のパラキシレン製造技術と生産能力

メーカー	場所	PX結晶分離	異性化	能力
三井石油化学	岩国	SOI法	OctaFining	14,400
丸善石油	松山	丸善雨宮法	丸善雨宮法	26,000
帝人油化	徳山	Phillips法	ICI法	35,000
東レ油化	四日市	丸善雨宮法	丸善雨宮法	20,000
日本瓦斯化学	水島	MX抽出法	HF-BF ₃ 法	30,000
三菱化学	水島	SOI法	OctaFining	25,000
東燃石油化学	和歌山	ERE法	ERE法	35,000
東洋レーヨン	川崎	CRC法	UOP法	73,000

4. アジアにおけるポリエステル原料の製造技術の変遷

1) エチレングリコール (EG)

東アジアの EG 需要はリーマンショックの影響は軽微で、2008 年も増勢を記録した。需要の伸びは中国が圧倒的に大きく、それに牽引される形でアジアでの生産が拡大し、台湾、アセアンなど近隣地域や中東では設備稼働率が上昇し、インドも内需が着実に拡大した。その一方で、先進国の需要は低調に推移し、日本でも内需、輸出の減退から稼働率は大きく下落し、余剰設備の停止が現実味を帯びてき、三井化学は EG (市原) の撤退を行った。表 7 に東アジアの EG 製造会社の生産能力と製法を示した。

表 7 東アジアのエチレングリコール製造会社一覧 (2011 年現在)

国	会社名	工場	製法	生産開始	生産能力 (千 t/y)	
					2011 年	備考
日本	日本触媒	川崎	自社		324	
	丸善石油化学	千葉	自社		115	
		四日市	Shell		82	
	三井化学	大阪	SD		100	
	三菱化学	鹿島	Shell-オメガ		290	
韓国	湖南石化	麗川	Shell	1980	650	Shell-オメガ、2008 年
	現代石油化学	大山	SD		375	
	三星総合化学	大山	SD		110	
台湾	中国人織	大社	Halcon/SD		215	増設計画あり
	東聯化学	林園	UCC	1978	240	増設計画あり
	南亜塑膠	麦寮	SD	1999	1,420	
	南中石化	麦寮	SD	2000	350	南亜・中国人織合弁
中国	遼陽化繊	遼寧省・遼寧	Huls	1981	350	
	揚子石化	南京・揚子	Halcon/SD	1987	260	
	揚子 BASF	江蘇省・南京			300	400 (2011)
	上海石化	上海・金山	Halcon/SD	1991	580	980 (2012)
	燕山石化	北京・燕山	日曹/SD	1977	110	
	撫順石化	遼寧省・撫順	Shell	1992	40	
	茂名石化	広東省・茂名	Shell		100	
	天津石化	天津	Shell		425	
	吉林化工	吉林・吉林	Halcon/SD		160	
	北京東方化工廠	北京	SD		50	
	中国石化国際事業公司	大青			100	
	鎮海煉油化工	浙江省・寧波		2010	650	
	武漢石化	湖北省・武漢				380 (2011)
	四川石化	四川省・成都	Shell			360 (2011)

現在、日本では4社5工場でEO/EGが生産されている。日本触媒と丸善石油化学（千葉）が自社技術、丸善石油化学（四日市）と三菱化学がShell法、三井化学がSD法である。日本触媒のEO、EG技術は1967年に旧ソ連に技術輸出された。EO 6万 t/y、EG 3万 t/yのプラントで、価格は約40億円で、日本触媒の技術指導料は4億2千万円であった⁴⁰⁾。日本の石油化学技術の輸出としては初めてであった。三菱化学はエチレンカーボネート経由のEG製造技術を開発し、Shellとの間でサブライセンス権を与える契約を結び、ShellのEOプロセスと合わせてShell-オメガプロセスとして技術輸出されており、湖南石油化学（韓国、39万 t/y）、Petro-Rabigh（サウジアラビア、60万 t/y）、Shell Easten（シンガポール、75万 t/y）で稼働している¹⁹⁾。

韓国では、1979年12月に湖南石油化学が麗川でEG(8万 t/y)の生産を開始し、その後、麗川第2,3コンプレックスで8万 t/yのEG工場を1982年に完成させた。製法はいずれもShell法で、最初のプラントの基本設計はShell、詳細設計は三井造船が行った⁴¹⁾。現在は、Shell-オメガプロセスを含めて65万 t/yに拡張されている。また、現代石油化学（大山）と三星総合化学（大山）ではSD法により、それぞれ37.5万 t/y、11万 t/y能力で稼働中である。

中国では、1977年に燕山石化で日曹/SD法により、EG工場が稼働した後、ポリエステル繊維需要の高まりとともに、EG製造工場が多数建設された。しかし、表1でみるようにEGの負の需給差は大きくなるばかりである。2004年に発表された中国の2010年までのPET粗原料の消費見通し⁴²⁾（表8）をみると、EGの国内自給率は、2003年の28.6%から2010年の27.3%とほとんど変化がない。国内での生産よりも中東などの安いEGを輸入することを考えているためであろう。

表 8 中国の 2004 年における PET 粗原料の消費見通し (単位 ; 千 t) *1

		2003 年	2005 年	2008 年	2010 年	年平均 伸び率
PTA	国産	3,950	5,700	10,500	13,000	9.2%
	輸入	4,520	5,800	4,400	3,440	
	自給率	46.6%	49.6%	70.5%	79.1%	
EG	国産	1,000	1,250	1,610	1,850	9.0%
	輸入	2,500	3,510	4,560	4,920	
	自給率	28.6%	26.3%	26.1%	27.3%	
PX	国産	1,700	2,240	3,180	4,410	17.5%
	輸入	210	1,500	3,750	4,170	
	自給率	89.0%	59.9%	45.9%	51.4%	

*1 文献 42)から作成

中国の EG 生産能力は、2016 年までに 590 万 t/y になる。2010 年 4 月中旬より、寧波にある中石化鎮海練化会社の 65 万 t/y の EO/EG プラントが生産を始めた。このプラントは鎮海練化の 100 万 t/y エチレンプラントの一部で、EO を生産し、それを原料に EG を生産する。

石炭系 EG 設備の拡大が中国で進んでいる⁴³⁾。石炭系 EG は 2009 年に国家石化振興計画の一部となっている。中国は石炭資源が豊富であるため、石炭技術の開発は国内化学工業界のブームとなっている。石炭系 EG は世界で注目される技術であり、華東理工大学は、自主開発した石炭系 EG 技術で大きく成果を上げ 30t/y のテストプラントに成功、1000t/y 規模の中間工場の生産を進めている。また、2010 年第 1 四半期で、中国国内で計画されている石炭系 EG プロジェクトは 20 件近くあり、総投資額は 500 億元近くになる。

中国の石炭系 EG に宇部興産の技術が使われようとしている。宇部興産は、石炭ガス化で得られる合成ガス (CO/H₂) を EG に変換する技術を、中国にライセンス供与する⁴⁴⁾。DMO を製造する技術と、DMO を還元して EG を製造する技術である。貴州省に石炭ガス化設備と EG30 万 t/y (DMO72 万 t/y) の製造設備を建設し、2012 年末から 2013 年初頭に稼働開始する予定である。

台湾では従来、EG は典型的な輸入依存型製品の 1 つであったが、南亜塑膠 (麦寮) の大型設備 (142 万 t/y 能力) の稼働で状況が一変した。現在、4 社 4 工場 EG が生産されている。最初に EG を生産したのは中国人造繊維 (CMFC) で、1976

年に Shell 法の E0 (4 万 t/y)、EG (5 万 t/y) を国産化した。三菱エンジニアリングがエンジニアリングを行った。その後、東陽化学が UCC 法、南亜塑膠 (麦寮) が SD 法で E0/EG 工場を稼働し、2010 年の生産能力は 240 万 t/y で、生産量が 214 万 t、国内需要が 113 万 t、輸出が 128 万 t になっている⁴⁵⁾。

2) テレフタル酸 (TPA) および高純度テレフタル酸 (PTA)

近年増加を続けた PTA 需要は、2008 年に世界的な景気後退の影響を受け減少したが、2009 年には回復基調に戻り、その後もアジアを中心に増勢を続けている。アジア域内では中国、インド、アセアンが増勢となるのに対し、日本は減少傾向にある。稼働率もポリエステルが増産が見込まれる中国、インドでは上昇傾向が顕著となっている。非繊維向け需要の割合が大きい北米・西欧では需要は底堅く推移しており、ダウンストリームの充実を指向する中東は、生産、需要とも拡大する見通しである。

東アジアの PTA/DMT 製造会社と生産能力を表 8 に、1974 年の日本の PTA/DMT 製造会社と生産能力を表 9 に示した。現在、日本では水島アロマ、東レ、三井化学の 3 社 3 工場 で PTA を生産しているが、1974 年には DMT を 5 社 7 工場 で、TPA を 4 社 3 工場 で製造しており、PTA も 4 社 4 工場 で製造が始まっていた。1974 年の生産能力は 3.4 万～12 万 t/y であったが、現在では 25 万～40 万 t/y と大型化している。1974 年の生産技術は、DMT が Witten 法、TPA は MC 法が主であったが、現在では、水島アロマ、東レ、三井化学のいずれも自社技術で PTA を生産している。また、三菱化学は PTA 事業のすべてを海外移転しており、中国・寧波三菱化学 (60 万 t/y)、インド・MCCPTA インディア (127 万 t/y)、三菱化学インドネシア (64 万 t/y)、韓国・三南石油化学 (170 万 t/y) で PTA の生産を行っている。

表9 東アジアのPTA/DMT製造会社一覧

国	会社名	工場	製法	製品	生産開始	生産能力 (千 t/y)	
						2011年	備考
日本	水島アロマ	水島	自社	PTA		250	
	東レ	東海	自社	PTA		250	
	三井化学	岩国大竹	自社	PTA		400	
	小計					900	
韓国	Samsung	蔚山	Amoco	PTA	1980	1,000	3系列
	Petrochemicals	大山	Tecnimont	PTA		400	増設計画あり
	S. K. ケミカルズ	蔚山	Eastman	PTA		450	
				DMT		150	
	KP ケミカル	蔚山			1990	1,000	3系列
	三南石油化学	麗川	三菱化学	PTA	1990	1,700	3系列
	泰光産業	蔚山	Tecnimont	PTA	1995	960	
	暁星	蔚山	三井化学	PTA	1997	350	
	小計					6,010	
台湾	中美和石化	林園	Amoco	PTA	1979	1,420	5系列
	中美和石化	台中	Amoco	PTA	2003	700	1系列
	台湾化繊 (FCFC)	宜蘭・龍徳	Dynamit Nobel	PTA	1989	1,100	
		雲林・麦寮		PTA	1999	1,140	2系列
	東展石油化学	観音	Tecnimont	PTA	1991	420	
	遠東杜邦石化	観音	ICI	PTA	1992	900	増設計画あり
	小計					5,680	
中国	遼陽石化	遼寧省・遼陽	Dynamit Nobel	DMT	1980	140	
		遼寧省・遼陽	ICI	PTA	1996	760	
	天津石化総廠	天津	Dynamit Nobel	DMT	1981	140	
			三井化学	PTA	2000	250	
	燕山石化	北京・燕山	Amoco	PTA	1982	36	
	揚子石化	江蘇省・南京	Amoco	PTA	1988	1,150	
	上海石化	上海・金山	三井化学	PTA	1984	250	増設計画あり
			東レ	DMT	1976	25	
	烏魯木斎	ウルムチ	ICI	PTA		75	
	儀征化繊	江蘇省・儀征	Amoco	PTA		950	1,950 (計画)
	BP 珠海化学	広東省・珠海	Amoco	PTA	2003	1,350	
	洛陽石化総廠	河南省・洛陽	Amoco	PTA		225	
	齊魯石油化工	山東省・済南	三井化学	PTA	1991	75	500 (計画)
	翔鷲石化	福建省・厦門	Eastman	PTA	2003	1,500	3,000 (2012)
	浙江華聯三石化	浙江省・紹興	Eastman	PTA	2005	1,800	
	逸盛石化	浙江省・寧波	Invista	PTA	2005	2,130	
	三菱化学	浙江省・寧波	三菱化学	PTA	2006	600	
	台湾化繊	浙江省・寧波	Dynamit Nobel	PTA	2007	600	
	中国東方石化	上海		PTA	2006	600	1,200 (計画)
	逸盛大化石化	遼寧省・大連	国産	PTA	2008	2,000	
	漢邦 (江陰) 石化	江蘇省・江陰	Invista	PTA	2010	600	
	佳龍石化紡織	福建省・石獅	Invista	PTA	2010	600	
	三房巷実業集団	江蘇省・無錫	国産	PTA			900 (2012)
	桐昆集団 (嘉興石化)	浙江省・嘉興	国産	PTA			700 (2012)
	小計					15,716	

表10 1974年の日本のTPA/DMT製造会社と生産能力(単位;千t)

会社	工場	製法	製品	生産能力	備考
帝人	松山	Witten法	DMT	34	
	徳山	Witten法	DMT	50	
	愛媛	Witten法	DMT	100	
三井石油化学	岩国	MC法	DMT	110	
松山石油化学	松山	MC法	TPA	90	PTA、36
クラレ油化	四日市	MC法	DMT	85	
東レ	東海	自社技術	TPA	100	PTA、25
	三島	自社技術	DMT	120	
水島アロマ	水島	MC法	TPA	58	PTA、38、
三菱化成	黒崎	MC法	TPA	60	PTA、60(自社)
		MC法	DMT	100	

韓国では、1971年からポリエステルの生産を始めたが、原料DMTはすべて輸入であった。第一毛織が三井石油化学工業と米アモコ(50:15:35)と設立した三星石油化学が1980年にAmoco法でTPAを製造して初めて自給率が39%になった。その後、1989年にポリエステル原料の自給化を目指し、Eastman技術によりDMT10万t/y、PTA15万t/y設備を建設した。建設には三星エンジニアリングが関わった。その後、1997年に増強して、DMT8万t/y、PTA52万t/y体制になった。Eastman ChemicalやLurgiとライセンス・ビジネスを共同で展開することで合意し、中国でPTA60万t/yの納入実績がある。

現在、韓国では6社7工場でPTAを製造している。Amoco、Technimont、Eastman、三菱化学、三井化学の技術が導入されている。生産能力は35万~170万t/yで大規模化している。三菱化学の系列会社である三南石油化学は3系列で170万t/yの生産能力をもち、三菱化学の技術でQTAを製造している。

台湾では、中美和石化が1979年にAmoco技術でPTAの生産をはじめた後、4社6工場でPTA生産能力568万t/yに達している。Amoco、Technimont、ICI、Dynamit Nobelの技術が用いられているが、Dynamit Nobel法はDMTからPTAを製造するものである。

中国では、上海石化が1976年に東レの技術でDMTの生産をはじめたが、現在ではPTAの生産に大きくシフトしている。PTAの自給率は、2003年の46.6%から2010年には79.1%に大きく伸ばしている。技術的には、Amoco法が5件、Dynamit Nobel法3件、Invista法3件、三井化学法5件、Eastman法2件、ICI法2件、三菱化

学法 1 件になっているが、逸盛大化石化（遼寧省・大連）の国産技術による 200 万 t/y 設備の完成が注目される。国産技術による PTA 設備は三房巷実業集団（江蘇省・無錫、90 万 t/y）と桐昆集団・嘉興石化（浙江省・嘉興、70 万 t/y）で 2012 年に完成予定である。

3) パラキシレン (PX)

アジア地域におけるポリエステル需要の拡大を背景にし、アジアのパラキシレン (PX) メーカーは供給拡大要請に応じて増産投資を進めてきた。2011 年秋時点でのアジア諸国の PX 生産能力と増設計画⁴⁶⁾を表 11 に示した。生産能力の大きさは中国、韓国、日本、台湾、タイの順になっている。また、1 工場当たりの平均生産能力は台湾、韓国が大きく、PX 生産先発国である日本が最も小さい。また、中国の 200 万 t、韓国の 90 万 t、シンガポールの 80 万 t などの大型増設計画がある。

表11 アジア諸国のパラキシレン生産能力と増設計画

国名	工場数	現有能力	工場平均	新增設計画	完成
日本	13	3,955,000	304,231		
韓国	6	5,288,000	881,333	900,000	2012 年以降
中国	15	9,331,000	622,067	2,000,000	2012 年以降
台湾	2	2,280,000	1,140,000	140,000	2012 年末
シンガポール	2	880,000	440,000	800,000	2014 年
タイ	4	2,204,000	551,000	100,000	2012 年
マレーシア	1	550,000	550,000		
インドネシア	2	920,000	460,000	600,000	
合計		25,408,000		4,540,000	

*1 2011 年秋時点での保有能力

日本の PX 需要は、国内の PTA や DMT 向けだけでなく、近年は多くの PTA 設備が稼働する中国や東南アジア向け輸出が高い比率を占めるようになり、2010 年には 318 万 t を生産したが、233 万 t (73.4%) を輸出した。日本の PX 生産能力⁴⁷⁾を表 11 に示した。ジャパンエナジー（現 JX 日鉱日石エネルギー）、三菱化学、三菱商事の合弁会社である鹿島アロマティックスは 2008 年 1 月から輸入コンデンセートを原料に接触改質装置と PX 製造装置などを稼働させ、PX (42 万 t) と軽質ナフサ (85 万 kl)、ベンゼン (19 万 t) などを生産した。

JX エネルギー (51%) と三菱ガス化学 (49%) の合弁会社であった水島パラキ

シレンは、三菱ガス化学の異性化・分離技術を使用して1998年に23万t/y能力に拡充し、2007年には10万t/yを増強している。このように1990年代後半から設備の増強が行われてきたが、一方で、三菱化学（水島）の10万t/y設備は2010年5月に停止している。

表12 日本のパラキシレン生産能力（単位；t）

会社名	工場	生産能力	技術	
JX日鉱日石エネルギー	水島	490,000	UOP	1997年6月に7万t増強
	川崎	350,000		1996年10月に10万t増強
	知多	400,000		1997年7月に3万t増強
	大分	420,000		
水島パラキシレン	水島	400,000		2007年10月に10万t増強
鹿島石油	鹿島	162,000		2007年秋に2万t増強
鹿島アロマティックス	鹿島	450,000		2007年11月完成
東燃ゼネラル石油	和歌山	100,000	ESSO	
	和歌山	136,000	UOP	
	堺	257,000	UOP	2007年に1万t増強
出光興産	千葉	265,000		1996年4月に3万t増強
	徳山	214,000	UOP	2006年秋に1.4万t増強
帝人	松山	311,000	E/SO ^{*1}	
三菱化学	水島	(100000)	E/SO ^{*1}	2010年5月に停止
合計		3,955,000		

*1 エンゲルハルト/スタンダード・オイル

韓国でのPX生産は、1980年に高合（現KPケミカル）が蔚山（12万t/y能力）ではじめたのが最初である。その後、ポリエステルブームが起こり、1990年にSK EnergyとGS-Caltex、1997年後半から1998年初頭にかけてS-Oil（双龍精油）、三星総合化学（現三星トータル）、現代精油（現HC Chemical⁴⁸⁾）が一斉に参入して6社体制となり、現在の6社6工場15系列に至っている。この6社15系列の状況⁴⁹⁾を表12に示した。

表13 韓国のパラキシレン6社6工場15系列の現状

企業	地名	生産能力	新增設	ライセンス	エンジニアリング	完成
KP Chemical	蔚山	200,000		UOP	Lummus	1980
	蔚山	350,000		UOP	Kellogg/KECL	1990
	蔚山	200,000		UOP	Kellogg	1995
SK Global Chemical	蔚山	108,000		UOP	Raytheon	1996
	蔚山	250,000		UOP		1997
	蔚山	400,000		Axen		2005
S-Oil	温山	700,000		IFP/東レ TEC		1997
	温山	900,000				2010
HC Petrochemical	大山	380,000				2004
	大山		800,000	UOP		2013
三星-Total	大山	450,000		UOP	三星 Engg	1997
	大山	150,000		UOP(PX-Plus)	三星 Engg	2005
GS Caltex	麗川	400,000		UOP	LG Engg/大林産業	1990
	麗川	400,000		UOP	LG Engg/大林産業	1995
	麗川	400,000		Mobil(MPTX)	LG Engg	2003

1980年にはじめて稼働した高合（現 KP ケミカル）の設備は12万 t/y 能力で、ライセンスが UOP、エンジニアリングが Lummus であった。表 13 に示したように韓国では UOP 法による PX 製造が多く、そのほかに Axen、IFP/東レ、Mobil の技術がライセンスされている。エンジニアリング部門では、近年三星 Engg、LG Engg、大林産業など韓国企業の進出が著しい。LG Engg は 2006 年に中国・青島麗東化学会社の UOP 法 70 万 t/y 設備のエンジニアリングを行っている。また、設備の大型化も進行している。HC Chemical は 2013 年を目途に UOP 法の 80 万 t/y 設備を建設しており、SK Global Chemical が JX 日鉱日石エネルギーとの合弁で蔚山に 100 万 t/y 設備の建設を、GS Caltex が昭和シェル、太陽オイルと世界最大規模の PX 製造工場を増設することで MOU を締結したと報じられている。

中国でのポリエステル繊維の本格的生産は、1979 年に帝人の技術協力のもと上海石油化工公司以て開始された。パラキシレン (PX) から DMT を経る短繊維の一貫生産であった。この際の PX 製造設備 (1.8 万 t/y) は東レ/三井造船のライセンスで、東レエンジニアリングがエンジニアリングを行った。同年、北京燕化石油化工股份有限公司の UOP 法設備 (6 万 t/y) が中国国内のエンジニアリングで建設された。その後、1982 年に天津分公司 (7 万 t/y、UOP/日揮)、遼陽石化分公司 (12.2 万 t/y、Amoco/Engelhard/Technip)、1985 年に上海石油化工公司 (20 万 t/y、UOP/Lurgi)、1989 年に齊魯石油化工股份有限公司 (6.4 万 t/y、UOP/TEC) が建設された。

さらに 1990 年代に 4 件の UOP 法設備が建設された⁵⁰⁾。

2000 年代に入ってポリエステル生産が大々的に始まり、PTA 需要が急増し、PX の供給拡大が要請され、2010 年までに 16 件の設備が建設された。その規模は 15 万～94.5 万 t/y であり、UOP 法 8 件、Axen 法 3 件、Exxon Mobil 法 1 件、不明 4 件になっている⁵¹⁾。最大規模をもつウルムチ石油化工分公司 (94.5 万 t/y) は PX のほか、ベンゼンを 36 万 t/y 生産する 1 ラインでは世界最大級のものである。福建聯合石油化工有限公司 (70 万 t/y) は 100 万 t/y の BTX 製造工程と、トルエン不均化、MX 異性化、PX 分離工程をもち、ベンゼンを 30 万 t/y 生産する。プロセスは Exxon Mobil、エンジニアリングは Lummus であり、37 億 6600 万元が投下されている。

このような製造設備の拡大により、中国の 2010 年の生産量は 470 万 t になったが、需要は 740 万 t で、自給率は 63.5%にとどまっている。また、2016 年には生産能力が 1030 万 t/y になり、生産量は 980 万 t になることが予測されているが、需要の 1650 万 t を充足することができず、自給率は 60%弱になることも予測されている。

台湾では現在、台湾中油 (CFC、林園) 4 系列、台湾化学繊維 (PCPC、麦寮) 3 系列があり、すべて UOP 法である⁵²⁾。2010 年の生産能力は 244 万 t/y、生産量は 219 万 t であり、需要の 348 万 t を満たしていない。

5. おわりに

ポリエステル (PET) 繊維は、ナイロンやアクリルよりも遅れて登場したが、現在ではコストと性能のバランスに優れるため、世界的規模で急成長を遂げ、天然繊維を含めた各種繊維の中で、最大の生産量を占めるに至っている。ポリエステル繊維生産シェアをみると、中国の 67.4%をはじめとし、アジアの生産シェアが 92%超になっている。ポリエステル繊維は衣料用だけでなく、工業材料用にも利用される。また、ポリエステルは繊維だけでなく、プラスチックとしてボトル容器や各種フィルムなどにも広く使用されている。

PET は当初、テレフタル酸 (TPA) から誘導されるジメチルテレフタレート (DMT) とエチレングリコール (EG) のエステル交換反応により製造されたが、高純度テレフタル酸 (PTA) の製造が可能になると、PTA と EG との直接重合法により製造

されるようになった。TPA はパラキシレン (PX) の液相空気酸化により製造されるが、高純度化に大きな課題があったため、Witten 法により製造される DMT が原料に用いられた。現在では、高純度化が可能となり、PTA が大規模に製造されるようになった。

EG はエチレンオキシド (EO) の水和反応により製造され、EO はエチレンの直接酸化により製造される。EO の水和反応は確立した方法になっているが、過剰に水を使用するため、ジエチレングリコール (DEG) やトリエチレングリコール (TEG) の副生を避けることができなかった。DEG や TEG が生じないエチレンカーボネート (EC) を経由する方法が実用化された。EC は EO と二酸化炭素の反応により生成し、これを水和する方法である。エチレンを用いない EG の新しい合成法として合成ガスを用いた方法が注目される。Rh 触媒を用いた合成ガスから EG 生成が最も注目されるが、いまだに実用化されていない。その一方でシュウ酸ジメチル経由の石炭系 EG が実用化されようとしている。

現在の PTA や EG の製造技術はほぼ完成されたものであるが、これらの製造が 1960 年代に日本で石油化学工業の導入とともに始まった。その後、韓国、台湾、中国でポリエステル工業が始まり、その原料の製造技術も導入された。現在までに欧米や日本の技術が東アジア諸国に導入されたが、韓国や台湾からのアジア他地域への技術移転が始まっており、今後の展開が注目される。

-
- 1) 藤井三男編著、『東アジアにおける国際分業と技術移転—自動車・電機・繊維産業を中心として—』、ミネルヴァ書房、p99、2001 年。
 - 2) 『繊維ハンドブック 2012』、日本化学繊維協会、p168。
 - 3) 内田星美、『新訂版合成繊維工業』、東洋経済新報社、p129、1970 年。
 - 4) 加藤哲也、向山泰司、『やさしい産業用繊維の基礎知識』、日刊工業新聞社、p50、2011 年。
 - 5) 赤池龍二、化学経済、2011 年 3 月増刊号、p71。
 - 6) 洪邦夫、大阪経済法科大学論集、第 104 号、2013 年、印刷中。
 - 7) 『2012 年版 16112 の化学商品』、化学工業日報社、p734、2012 年。
 - 8) 洪邦夫、大阪経済法科大学論集、第 94 号、p43、2008 年。
 - 9) 洪邦夫、大阪経済法科大学論集、第 103 号、p1、2012 年。
 - 10) 『2012 年版 16112 の化学商品』、化学工業日報社、p441、2012 年。
 - 11) 経済産業省製造産業局化学課、『世界の石油化学製品の今後の需給動向』
<http://www.meti.go.jp/policy/chemistry/index.html>
 - 12) 佐久山滋、油化学、第 8 巻、第 8 号、p44、1959 年。
 - 13) 熊沢俊彦、有機合成化学、第 35 巻、第 7 号、p590、1977 年。
 - 14) 柿本行彦、化学工学、第 62 巻、第 10 号、p44、1998 年。
 - 15) 『2012 年版 16112 の化学商品』、化学工業日報社、p498、2012 年。

- 16) 小林紀久夫、化学経済、(10)、115、2002年。
- 17) 古谷俊之、ペトロテック、第26巻、第5号、2003年。
- 18) 熱田武憲、化学工学誌、第72巻、第8号、p2、2010年。
- 19) 西山貴仁、PETROTECH、第34巻、第8号、p522、2011年。
- 20) J. R. Valbert、USP 3715388、1973年。
- 21) 田村益彦ら、工化誌、第72巻、p581、1969年。
- 22) R. L. Pruett、USP 3833634、1974年。
- 23) 室井高城、ファインケミカル、第40巻、第2号、p64、2011年。
- 24) 室井高城、ファインケミカル、第41巻、第7号、p59、2012年。
- 25) 桜井亮一、小方和夫、有機合成化学協会誌、第24巻、第3号、p174、1966年。
- 26) 小方和夫、下郷一夫、化学、第24巻、第11号、p1025、1969年。
- 27) Henkel & Cie、日特公 昭31-5076、昭31-9463。昭31-10224など。
- 28) Hydrocarbon Processing、第46巻、第11号、p228、1967年。
- 29) DuPont、USP 2636899、1953年。
- 30) Imhausen、DBP 949564、日特公 昭32-2765。
- 31) Mid-Century 社の発明を Scientific-Design 社が開発した技術で、Standard Oil of India(SOI)の子会社アモコ社で工業化されたため、MC 法、SD 法、Amoco 法とも呼ばれる。
- 32) Mid-Century、USP 2833816、日特公 昭34-2666。
- 33) 東島道夫、沼田元幹、触媒、第45巻、第5号、p348、2003年。
- 34) 鈴木弘。ペトロテック、第20巻、p163、1997年。
- 35) 重康素夫、杭原健三、化学工学、第40巻、第6号、p307、1976年。
- 36) 安達康二、PETROTECH、第27巻、第4号、p333、2004年。
- 37) C. Dupraz、L. Mank、アロマティクス、第51巻、第9-10号、p338、1999年。
- 38) 井上慎一、PETROTECH、第23巻、第4号、p321、2000年。
- 39) 佐藤真佐樹、井上武久、『ナイロン、ポリエステル繊維の粗原料をつくる触媒』、『触媒設計』、190、
- 40) 高杉良、『炎の経営者』、文春文庫、文藝春秋、p371、2009年。
- 41) NRF-79-3 総合研究開発機構助成研究『1980年代における日韓国際分業の動向に関するケース・スタディー-鉄鋼・石油化学・繊維の3業種を中心として-』、(株)三菱総合研究所、1981年10月、p259。
- 42) 将 士成、「中国ポリエステル工業の現状と対策」、第10回中国国際化繊会議報告、
<http://www.kaizenken.jp/2004/10china/page03.html>
- 43) 『中国の石油産業と石油化学工業』、東西貿易通信社、p598、2011年。
- 44) http://www.ube-ind.co.jp/japanese/news/2010/2010_35.htm
- 45) 東西貿易通信社編、『東アジアの石油産業と石油化学工業2011年版』、東西貿易通信社、p273、2011年。
- 46) 重化学工業通信社編、『2012年版アジアの石油化学工業』、重化学工業通信社、p14、2012年。
- 47) 重化学工業通信社編、『2012年版日本の石油化学工業』、重化学工業通信社、p574、2012年。
- 48) HC Chemical は、現代精油から変わった現代オイルバンクとコスモ石油との合弁会社(2009年11月設立)である。
- 49) 東西貿易通信社編、『東アジアの石油産業と石油化学工業2011年版』、東西貿易通信社、p157、2011年。
- 50) 『中国の石油産業と石油化学工業2011年版』、東西貿易通信社、p634、2011年。