

# 水俣病原因工場の産業史・技術史 (1)

飯島 孝 / 岡本達明

はじめに

- I 1932～1950年のチッソ水俣工場アセトアルデヒドプロセス
  - 1. 前史と背景——経営史・産業史的検討
  - 2. アセトアルデヒドプロセスの工業化過程と  
1950年までの沿革
  - 3. 製造法の概略と運転条件
  - 4. 運転実態
- II 1951年の技術革新
  - 1. チッソによる技術的諸問題の総括 (1950年)
  - 2. アセトアルデヒド蒸発分離方式の技術革新とその失敗
  - 3. 助触媒の変更 …… (以上本号)
- III 1953年以降の技術革新
- IV チッソ水俣工場アセトアルデヒドプロセスの総合検討
- V 水俣病の時系列的検討
- VI メチル水銀生成機序の研究について
- VII チッソ水俣工場アセトアルデヒドプロセスにおける  
メチル水銀の生成
- VIII プロセス系外へのメチル水銀の流出と水俣病との相関

はじめに

水俣地方を中心に発生した水俣病は、1956年に発見された。その初発年は、当初、1953年12月とされ、以降、多数の急性・亜急性患者が発生したことは周知の事実である。そして、その後の研究の進展により、水俣病の病像、発生年度、発生地域は、いずれも大きな広がりを持つことが明らかにな

った。現在までの認定患者総数は約 2200 名に達し、なお、膨大な未認定患者が存在するといわれている。

一方、水俣病の原因工場であるチッソ株式会社水俣工場のアセトアルデヒドプロセスは、古く 1932 年に工業生産を開始し、1968 年に運転を停止した。なぜ、操業開始後約 20 年以上もたった 1953 年に至り、激甚な被害を起こすに足る大量のメチル水銀を生成、流出させるようになったのであろうか。また、水俣病の初発年度は一体いつなのであろうか。これらの基本的な疑問は、いまだに解明されていない。その最大の原因は、チッソが、今日に至ってもなお、当該アセトアルデヒドプロセスの技術データや運転データを秘匿して一切公表しないことにある。

筆者らは、長年にわたり苦勞してその内部資料の蒐集に努め、社会科学系・工学系・化学系の研究者による学際的研究体制をつくってきた。蒐集し得た資料はなお少なく、未解明部分も多いが、ここにその研究成果を報告する。

本稿は、まず、チッソ水俣工場アセトアルデヒドプロセスの前史と背景——経営史・産業史的検討を行った後、操業開始から停止に至るまでの製法、運転条件、運転実態の変遷等の技術史を調べる (I~IV 章)。次に、水俣病の時系列的検討を行い (V 章)、アセトアルデヒドプロセスにおけるメチル水銀生成機序に関する研究を検討し (VI 章)、チッソ水俣工場アセトアルデヒドプロセスにおけるメチル水銀の生成を論じ (VII 章)、最後に、プロセス系外へのメチル水銀の流出と水俣病との関係を考察する (VIII 章)。

なお、本稿は、飯島孝「わが国のアセチレン法アセトアルデヒド製造技術の発展」(『化学史研究』Vol. 17, No. 2, 3, 4, 1990 年) を受けており、両者は総論と各論の関係にある。また、研究メンバーによる実験論文にパトントラッチされる予定になっている。

## I 1932～1950年のチッソ水俣工場 アセトアルデヒドプロセス

### 1. 前史と背景——経営史・産業史的検討<sup>1)</sup>

#### (1) 日本のカーバイド工業の成立と日本窒素肥料株式会社の設立

チッソ株式会社の前身である日本窒素肥料株式会社は、1908年8月、曾木電気株式会社と日本カーバイド商會を合併して設立された。日清、日露戦争後、日本の電力事業は発展期を迎え、建設費の安い自流式水力発電所が各地で建設された。曾木電気株式会社（設立1906年、資本金20万円、社長野口遵）もその一つであり、鹿児島県伊佐郡矢楯川曾木滝により800kWの発電を行った。需要先は、主に大口鉱山鉱業所及び牛尾金山株式会社であった。一方、1902年、藤山常一が、三居沢カーバイド製造所（宮城県仙台市）において日本で初めてカーバイドを製造した。野口と藤山は協力して、日本カーバイド商會を設立、曾木電気の余剰電力を利用し、1908年、熊本県葦北郡水俣村に日産15tのカーバイド工場を建設した。三居沢カーバイド製造所も、宮城紡績電灯の余剰電力を利用したものであり、電力多消費産業としての日本のカーバイド工業は、日本の電力事業の余剰電力を前提として成立したものである。

カーバイドの初期の用途は灯火用であったが、カーバイドを原料として石灰窒素肥料が製造されるに至り、その産業基盤が確立されたといつてよい。石灰窒素は、1895年、ドイツのフランクとカローが、カーバイドを高熱で窒化して初めて製造することに成功した。これにより空気中の窒素を固定して肥料として使用し、さらにこれからアンモニアを製造することができた。アンモニアから硫酸と爆薬がつくられる。野口と藤山は苦心の末、1908年、フランク・カローの石灰窒素製造法特許を買うことに成功し、日本窒素肥料株式会社（資本金100万円、専務野口、常務藤山、以下、日本窒素という）が設立さ

表1 日本窒素肥料株式会社製品製造・販売高 (1908~1923年)

(単位:t)

年次	カーバイド		石灰窒素		変成硫安	
	生産高	販売高	生産高	販売高	生産高	販売高
1908	127	114				
1909	1,774	1,454				
1910	5,016	3,170	1,416	343	159	159
1911	6,825	4,332	3,279	292	1,395	1,322
1912	7,597	3,870	5,117	2,835	60	132
1913	8,688	3,682	6,225	2,263		
1914	12,347	3,856	7,844	1,852	7,519	4,779
1915	20,129	2,214	13,830	1,345	16,983	19,158
1916	20,099	1,276	24,589	489	20,529	21,051
1917	20,920	160	25,576	506	20,783	20,867
1918	38,117	2,563	43,016	281	34,324	34,247
1919	53,724	138	65,036	537	52,263	50,725
1920	45,781	70	55,997	470	46,881	29,410
1921	55,028	1,429	64,840	772	53,607	60,387
1922	48,890	524	61,801	1,364	53,308	59,328
1923	53,229	323	61,743	1,384	54,195	44,462

資料「日本窒素事業概要」1930年

れるに至ったのである。

日本窒素水俣工場の石灰窒素工場が完成したのは、1909年11月であったが、回分式のフランク・カロ式窒化炉による製造は順調にいかなかった。そこで、藤山は独自の連続式窒化炉の研究に着手し、1910年完成させた。また、同年、大阪府稗島工場において石灰窒素を硫安に変成してこれを販売した。

これ以降、明治末期から大正にかけて、日本電気工業(1910年、魚津)、北海カーバイド(1912年、苫小牧、藤山が日本窒素を退社して設立)、電気化学(1916年、大牟田)等、日本各地で続々とカーバイド工場が建設され、石灰窒素及び変成硫安を製造した。日本のカーバイドの生産量は、1926年には早くも13万4000tに達し、ドイツの4万tに次いで世界第2位の地位を占めた。日本窒素は、1914年、熊本県八代郡鏡町に石灰窒素年産2万7000t、変成



表2 日本窒素肥料株式会社収入及び支出表 (1908~1923年)

年次	期別	収入金		支出金		利益金		配当率 %
		千円	合計	千円	合計	千円	合計	
1908	上	25	68	7	25	18	43	10
	下	43		18		25		10
1909	上	88	233	46	138	42	95	10
	下	145		92		53		10
1910	上	254	535	180	393	74	142	10
	下	281		213		68		10
1911	上	317	708	250	562	67	146	10
	下	391		312		79		10
1912	上	389	897	266	611	123	286	10
	下	508		345		163		10
1913	上	562	1,100	365	717	197	383	10
	下	538		352		186		10
1914	上	577	1,424	483	960	94	464	8
	下	847		477		370		10
1915	上	1,382	3,017	678	1,408	704	1,609	12
	下	1,635		730		905		15
1916	上	2,041	4,434	944	1,983	1,097	2,451	15
	下	2,393		1,039		1,354		20
1917	上	2,400	5,727	970	2,347	1,430	3,380	25
	下	3,327		1,377		1,950		25
1918	上	4,537	10,668	2,192	5,639	2,345	5,029	30
	下	6,131		3,447		2,684		30
1919	上	9,101	17,530	6,143	11,541	2,958	5,989	30
	下	8,429		5,398		3,031		30
1920	上	10,033	17,383	4,517	10,348	5,516	7,035	104
	下	7,350		5,831		1,519		20
1921	上	5,757	11,590	4,553	9,199	1,204	2,391	15
	下	5,833		4,646		1,187		15
1922	上	5,179	10,919	3,982	8,153	1,197	2,766	15
	下	5,740		4,171		1,569		15
1923	上	6,910	12,658	4,700	8,902	2,210	3,756	15
	下	5,748		4,202		1,546		15

資料 『日窒事業大観』

硫安年産2万3000tの鏡工場を建設、さらに1918年、水俣に石灰窒素年産5万t、変成硫安年産4万tの新工場を建設した。この間、1914年7月第一次世界大戦が勃発、日本への硫安輸入が途絶したため硫安価格が暴騰し、同社は非常なる高利潤をあげた。1908~1923年の同社のカーバイド、石灰窒素、変成硫安の製造・販売高及び収支表を、表1、表2に示す。

## (2) 変成硫安から合成硫安へ

昭和期に入ると、石灰窒素を原料とする変成硫安は、低コストの合成硫安によってほぼ駆逐された。1908年、ドイツのハーバーとボッシュがアンモニア合成法を発明、1913年、ハーバー・ボッシュ法による合成アンモニアと合成硫安が、ドイツ BASF で初めて製造された。その後、1915年から1918年のハーバー・ボッシュ法の発展により、銃後と戦線の両面におけるドイツの第一次世界大戦遂行が可能となった<sup>2)</sup>。飯島は、アンモニア合成は、触媒を利用した化学反応、高圧反応装置、原料ガスの製造・精製などのプロセスシステムの三つの面を欠くわけにいかず、総合的な化学工業の技術であり、その工業化には総体的な技術水準の飛躍を必要としたと指摘している<sup>3)</sup>。日本でも、1918年、官立の臨時窒素研究所が設立され、1920年、政府がハーバー・ボッシュ法の基本特許を平和条約によってドイツから取得し、後に東洋窒素組合（三井、三菱、住友などの各社）が譲り受けた。

第一次世界大戦の勃発により暴騰した国内硫安価格は、1918年をピークに低落し、大正末から昭和初期にかけて約1/2～1/3となった。アンモニア合成技術を基にドイツの I.G. やイギリスの I.C.I. 等の巨大企業は、1928年、欧州国際窒素カルテル (C.I.A.) を結成し、日本硫安市場の独占を企図し、低価格を武器として対日ダンピングを行った。

日本の石灰窒素メーカーの対応は、多く、競争力を失った変成硫安の製造を中止し、石灰窒素製造のみを行うというものであった。ただ、日本窒素のみが、いち早く合成硫安メーカーへの転身を図った。一方、大正末から昭和初めにかけて、鈴木商会、日本人造肥料、昭和肥料等が新たに合成硫安工業に参入した。ハーバー・ボッシュ法の基本特許が日本政府に握られているため、その技術核心をなすアンモニア合成法を取得するには、ハーバー・ボッシュ法の後を追って発明された外の特許法を買ってくるほかはなかった。こうして、日本窒素は1923年、イタリアからカザレー法を、鈴木商会は1925年、フランスからクロード法を、日本人造肥料は1928年、ファウザー法をそれ

ぞれ特許購入し、工場を建設して操業を開始した。昭和肥料のみは、臨時窒素研究所が開発した「東工試法」によった。

日本窒素のビヘイビアーを述べれば、1921年、野口がイタリアに行き、カザレー博士のアンモニア合成実験装置を見て、その特許購入を決断した。代価は1000万リラ(約100万円)であった。同年、宮崎県延岡に合成硫安年産1万2500tの工場建設に着手、1923年に完成させた。水素源は水電解によった。実験装置段階の技術を、いきなり工業化したわけである。当然、爆発引火等の事故が多発したが、正常運転のめどが立たないうちに第2期、第3期と延岡工場の拡張を図り、1927年には年産5万tとなった。さらに、1926年、アンモニア合成工場の単位機器の能力を約3倍にアップして、合成硫安年産6万tの第2工場を水俣に建設した。延岡も水俣も、アンモニア合成工場の機器はすべて輸入した。1923年、延岡1期工場がスタートしたときの合成硫安の製造コストは、同社の従来の変成硫安がt当たり90数円であったのに対し、40数円であったという<sup>4)</sup>。

そして、野口は息つく間もなく、1926年、朝鮮赴戦江の大規模水力開発に着手(19万kW)、その電力を使って朝鮮咸鏡南道興南に合成硫安年産40万tの大工場の建設を企図した。その際、アンモニア合成工場の機器はすべて国産品に切りかえ、コスト削減を図った。赴戦江第1～第3発電所、興南工場が完成したのが、1930年であった。

カザレー式アンモニア合成法の成功により、従来の石灰窒素は全く不要になった。そこで、日本窒素は、1926年、新たに信越窒素肥料(直江津)を設立、鏡工場の設備を移して石灰窒素の製造に当たらせ、鏡工場を大日本人造肥料に売却した。水俣工場の石灰窒素製造設備も、1928年頃、信越窒素に移しその製造を中止した。ここに至り、日本窒素の創業以来製造を続けてきたカーバイドは、その主要用途を失うことになった。日本窒素のカーバイド生産量がピークに達したのは、1921年の5万5028tであったが、1928年には4875tまで激減したのである<sup>5)</sup>。

### (3) 日本におけるアセチレン有機合成化学の成立と展開

変成硫安が競争力を失ったことにより、日本のカーバイド工業は大きく退行した。しかし、第一次大戦中にカーバイドを原料とするアセチレン有機合成化学が誕生し、世界のカーバイド工業は、第一次大戦後新しい発展段階に入っていた。1910年代になると、アセチレンの加水反応によって得られるアセトアルデヒドの工業生産がドイツで開始された。そのアセトアルデヒドから酢酸が製造され、無水酢酸、アセトン等の誘導品が次々と工業生産されていったのである。例えば、アセトンは、大戦中、綿火薬用膠化剤及び飛行機翼の塗料である酢酸繊維素の溶剤として重要であった。当初、木材乾留の副産物から、次いで、醱酵法により製造されたが、大戦中にヘキスト及びワッカー社が酢酸から商業生産を開始するに至った。さらに第一次大戦後、酢酸繊維素をフィラメント化する研究が行われ、イギリスのセラニーズ社が、1923年、アセテート（酢酸人絹）を初めて本格的に工業生産した。以降、フィラメント糸の世界生産高に占めるアセテートのウエイトは逐年増加していき、1932年には10%、1942年には20%に達した。これに伴い、アセテートの原料である合成酢酸製造工場もまた、欧米各地に簇生していったのである。

日本においては、酢酸は、木材の乾留によって得られる木酢を原料として製造されていた。第一次世界大戦の勃発により、それまでドイツから酢酸を輸入していた東南アジア地方の市場は、必然的に日本品を購入することになり、1908年には日本の酢酸製造メーカー数は31社に達し、空前の活況を呈した。しかし、大戦後、国際トラストであるドイツ酢酸連合会が結成され（アメリカ、ヨーロッパの主要合成酢酸生産国8カ国が参加）、その低コストによりたちまち世界市場を席卷し、ために日本の酢酸業界は工場閉鎖が続出するに至った。

この事態に対応するため、日本酢酸、伊藤酢酸、近藤製薬、広栄製薬の4社は、酢酸カルテル——大日本酢酸製造組合をつくり、生産制限等を行うと

ともに、ドイツのワッカー社から技術導入を図った。しかし、高価格及び販路制限等のきびしい条件を提示されたため導入を断念、1925年、合成酢酸の研究機関を設立し、自社技術の開発に着手した。合成酢酸の工業化は、軍事上も重要であったため、1927年から3年間、合計9万円の工業奨励金が商工省から与えられた。そして、1928年3月、岐阜県大垣市に工場を建設、同年5月、日本最初の合成酢酸を製造した。生産能力は月産60tであった。この間、1927年2月、上記4社は日本合成化学研究所(資本金20万円)を設立、1928年12月、日本合成工業株式会社(以下、日本合成という)と改称した。1930年には、その製造技術を改良し、生産量は月産600tとなった<sup>6)</sup>。

一方、カーバイドの主要用途を失った日本窒素は、アセチレン有機合成化学の展開を企図した。まず、アセトアルデヒド及び合成酢酸を自社技術で製造することにし、1925年研究に着手、1928年テストプラントを、次いで1932年3月、月産150tのアセトアルデヒド工場及び合成酢酸工場を水俣に建設した。その酢酸工場は爆発事故を頻発させたが、以降、毎年のように生産増強を行い、1937年にはアセトアルデヒドの生産能力は月産900tとなった。そして、1932年、大日本酢酸製造組合に加入し、1933年、日本合成と内外酢酸市場を日本合成65%、日本窒素35%の割合で分割独占する協定を結んだ。この販売比率は、1939年には日本窒素64%、日本合成36%と逆転した。

日本合成と日本窒素のその後の事業展開を述べれば、欧米におけるアセチレン有機合成化学の発展を追いつき、両社ともアセテートを最終目標にして酢酸誘導品の生産を企図した。アセテートを製造するには、無水酢酸とアセトンと酢酸繊維素をつくらなければならない。日本合成は、1932年無水酢酸、1935年酢酸エチル、酢酸繊維素、1938年アセトンを、日本窒素は、1934年無水酢酸、酢酸繊維素、1936年アセトン、1937年酢酸ビニールをそれぞれ製造した。少量のアセテートを試験的に製造したのが、両社とも1936年で



あった。

しかし、国産技術によりようやく生産された酢酸繊維素は、1938年頃より主に飛行機翼塗料として軍需用に向けられ、平和産業であるアセテート工業への展開は阻害された。日本でアセテート工業が本格的に始まるのは、戦後のことである。

こうして、日本のカーバイド工業は、石灰窒素を製造する肥料系に加え、新たに成立した有機合成系との二極構造となった。1935年以降になると、さしものドイツ酢酸連合会の統制もゆるみ始め、技術導入が可能となってきた。昭和肥料とラサ工業は、1934年、昭和合成（資本金300万円）を設立、ドイツのツァーン法を導入し、1936年、新潟県鹿瀬にアセトアルデヒド月産60tの工場を建設、酢酸の製造を開始した。大日本セルロイドは、セルロイドの原料である酢酸綿用酢酸の自給を目的とし、新潟県新井に工場を新設し、1935年カーバイド、1937年アセトアルデヒド及び酢酸、1938年無水酢酸、酢酸繊維素の製造を始めた。アセトアルデヒドの製造技術は、大阪工業試験所の技術及びツァーン法によった。同じく1938年には、鉄興社も新たに参入し、酒田工場を建設して、カーバイド、石灰窒素及び酢酸の製造を開始した。アセトアルデヒド製造技術はドイツから導入し、自社技術を加えたものであった<sup>7)</sup>。結局、日本のカーバイド工業における有機合成系メーカーは合計5社となったわけである。この5社は、1940年、それまで大日本酢酸製造組合により酢酸の独占販売権を握っていた三井物産及び新たに酢酸市場に加わった三菱商事と販売契約を結び、以降、戦時統制時代に入っていった。

表3は、1926～1945年の日本のカーバイド生産量並びに部門別消費量を示す。これでわかるように、戦前におけるカーバイド消費のピークは、1938年の40.0万tであるが、このうち66.6%までが肥料用で、有機合成用は9.9%、4.1万tに過ぎなかった。有機合成用は逐年増加しているものの、1943年の21.0%、6.2万tが最高である<sup>8)</sup>。日本における戦前のアセチレン

表3 日本のカーバイド生産量並びに部門別消費量 (1926~1945年)

(単位:t)

年度	生産	輸出	消費								
			肥料				有機合成用		市販	その他	合計
			変成硫安用	石灰窒素用	計 (A)		(B)				
				A/C%		B/C%					
1926	134,347	1,040									
1927	140,262	2,444									
1928	142,639	2,636									
1929	216,169	3,584									
1930	282,507	4,513	59,800	59,800	119,600	63.92	5,700	2.97	61,800		187,100
1931	170,742	5,629	86,400	86,600	173,000	75.28	7,100	2.08	49,700		229,800
1932	233,892	6,476	22,900	105,000	127,900	66.89	8,900	4.50	54,400		191,200
1933	216,728	8,962	55,700	100,400	156,100	68.68	12,100	5.07	61,100		229,300
1934	254,174	11,895	45,000	112,900	157,900	64.85	17,900	7.00	67,700		243,500
1935	279,700	14,714									
1936	329,056	15,895	53,321	207,907	261,228	70.69	25,692	6.61	82,362	240	369,522
1937	357,239	13,997	50,509	228,007	278,516	73.01	23,008	5.81	79,622	350	381,496
1938	350,722	10,599	45,451	221,245	266,696	66.64	40,979	9.91	91,719	803	400,197
1939	357,122	物よ									
1940	356,957	資り									
1941	360,280	統輸		167,491	167,491	46.49	52,602	14.60	119,156	21,031	360,280
1942	306,388	制出		138,940	138,940	45.35	45,725	14.92	107,823	13,900	306,388
1943	301,143	規禁		118,902	118,902	40.27	62,240	21.08	99,255	14,834	295,231
1944	271,580	則止		111,492	111,492	42.15	40,255	15.21	97,699	15,088	264,534
1945	143,272	に		78,661	78,661	61.21	11,422	8.88	34,093	4,325	128,501

資料 カーバイド工業会その他

近藤完一「日本の化学工業 カーバイド・アセチレン工業 (1)」『月刊化合』Vol. 5, No. 3, 1963年, pp. 21-22に岡本が一部加筆。

水俣病原因工場の産業史・技術史 (1) (飯島/岡本)

表4 日本窒素水俣工場合成酢酸及び主要誘導品生産量 (1932~1945年)

(単位:t, アセテートのみポンド)

	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938
アセトアルデヒド	259	1,269	2,385	3,575	4,934	6,106	7,269
酢酸	484	1,859	3,436	4,510	6,208	7,457	9,429
無水酢酸			30	30	60	60	60
酢酸ビニール						0.5	1.5
アセトン					30	60	120
酢酸繊維素			2	10	11	13	13
アセテート							2,900

	1939	1940	1941	1942	1943	1944	1945
アセトアルデヒド	9,001	9,161	8,700	8,480	7,470	7,196	2,314
酢酸	10,688	10,464	9,509	9,312	9,017	7,427	1,286
無水酢酸	60	60	60	60	100	100	100
酢酸ビニール	24	60	90	120	85	350	906
アセトン	160	160	160	160	160	160	160
酢酸繊維素	99	194	88	122	233	261	24
アセテート	6,400	6,000	2,100				

資料 日本窒素水俣工場文書により作成。

有機合成化学工業は、酢酸及びその誘導品の製造を主体とし、発展段階もそこまでであった。酢酸誘導品の主要な用途は、酢酸繊維素のほかは溶剤であり、「新興溶剤」と呼ばれた。日本の戦前のアセチレン有機合成の歴史は合成酢酸の製造史である<sup>9)</sup>、といわれるゆえんである。総合的の化学工業としての発展は、戦後を待たなければならなかった。すでに述べたように、日本の化学工業は、合成硫酸にしるアセチレン有機合成化学にしる、財閥系以外の資本により発展した。そこで、「新興」工業と呼ばれた。三井、住友等の財閥系資本が日本の化学工業に参入するのは、日本においてアンモニア合成技術が確立した1930年代以降のことであった。

最後に、日本窒素の収支に占める合成酢酸及びその誘導品のウェイトについて見ておこう。表4は、1932~1945年の水俣工場合成酢酸及び誘導品の生産量を、表5は、1943年下期~1944年下期の日本窒素の工場別製品収入を示す。水俣工場の合成酢酸及びその誘導品の生産量は、1932年以降逐年

表5 日本窒素工場別製品収入

(単位:円)

	1943 年下期	1944 年上期	1944 年下期
水俣工場	7,477,275	10,733,336	10,727,248
アンモニア	49,777	39,316	44,341
硫酸	990,420	1,453,463	1,413,434
稀硝酸	114,660	39,257	154,595
濃硝酸	1,065,474	2,177,259	1,782,435
酸素	23,326		
無機計	2,243,657	3,709,295	3,394,805
カーバイド	184,845		
アセトアルデヒド	71,989		
酢酸	1,042,159	1,030,599	424,669
無水酢酸	12,061		
アセトン	1,107,978	1,820,654	1,993,392
酢酸繊維素	800,603	1,242,094	954,877
チッソラック	54,519	64,111	78,004
チッソニール		972,081	1,709,588
酢酸誘導品計	3,274,154	5,129,539	5,160,530
塩化ビニール			543,542
中間製品		143,464	361,037
研究製品	925,324		
有機計	4,199,478	5,273,003	6,065,109
助成金収入	1,034,134	1,791,035	1,277,329
興南肥料工場	31,209,223	51,070,756	50,229,058
興南金属工場	7,987,867	16,579,144	12,458,272
本宮工場	9,111,049	12,685,173	12,615,984
永安工場	3,900,992	7,680,443	6,435,965
研究工場	84,179	136,138	68,235
鉱業部	2,483,848	3,174,741	3,252,930
青水工場			313,571
日本窒素合計	62,254,435	102,099,034	96,181,266

資料 日本窒素「重役会決議録」添付の「製品収入内訳表」、大塩武『日本コンツェルンの研究』1989年、p.159

増加していき、1943年下期には、軍需助成金を除く水俣工場製品収入の内、50.8%（有機合成計65.2%、無機計34.8%）を占めるに至った。1943年は、日本窒素の新興コンツェルンとしての全盛期であり、このとき、水俣工場の収入は日本窒素合計の12%であった。しかし、日本窒素が合成酢酸の製造を開始した1932年は、朝鮮興南工場が操業を開始して間もない時期であり、合成酢酸の製造成功により、「興南工場の赤字も水俣の酢酸でまかなう」といわれるほどの高利潤をあげたのである。

## 2. アセトアルデヒドプロセスの工業化過程と 1950年までの沿革

### (1) 工業化から敗戦まで

同プロセスの工業化過程並びに戦前の運転実態については、すでに岡本の詳細な報告があるので<sup>10)</sup>、ここでは、それをごく簡単に要約するにとどめる。

酢酸の原料であるアセトアルデヒド  $\text{CH}_3\text{CHO}$  は、アセチレン  $\text{C}_2\text{H}_2$  に水を付加して生成される。この水和反応は、硫酸水溶液中で、硫酸第二水銀  $\text{HgSO}_4$  を触媒に用いて行う。触媒水銀は反応過程で還元され、金属水銀になって沈殿する。そこで、劣化した触媒を酸化・再生させるため、助触媒を必要とする。その製造方式は、アセチレンガスに対し多量の反応液を循環接触させる反応液循環方式と、反応液に対し過剰のアセチレンガスを循環接触させるガス循環方式の二通りがあるが、原理は同一である。

チッソ水俣工場のプロセスは、反応液循環方式であり、母液循環法と呼ばれた。その工業化の主要なネックは、連続式製造技術の確立、生成したアセトアルデヒドの分離法、機器の設計と材質等にあった。主要機器の設計は、Lewis; *Principles of Chemical Engineering* (1923), Perry; *Chemical Engineer's Handbook* (1934) 等を唯一の教科書として行われた。したがって、工業化の当初は、「工場を造ってみる。悪ければ直す。またやってみる」



という試行錯誤が繰り返された。それでも、次第に順調に生産されるようになり、逐年増設されていった。単位ユニットは、増設の順序に従い1期、2期……と呼ばれた。各期の稼働時期と能力は次のとおりである。

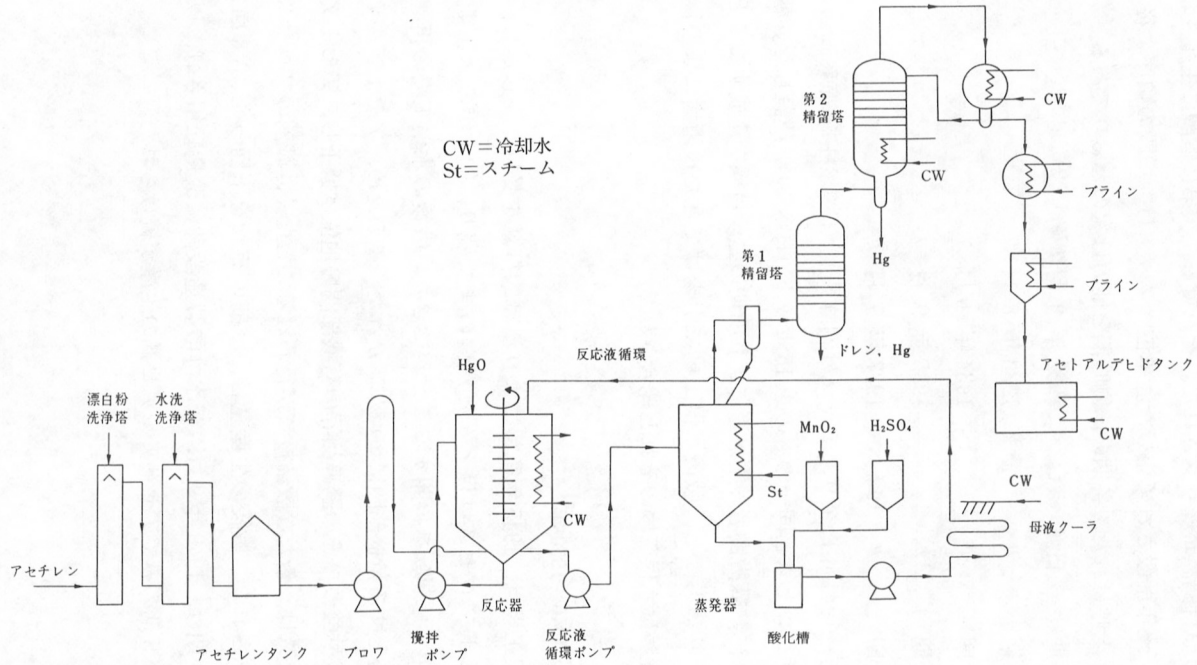
1期	日産 5t	1932年 3月稼働
2期	〃	1933年 8月 〃
3期	〃	1934年 10月 〃
4期	〃	1935年 9月 〃
5期	〃 10t	1937年 9月 〃

一方、1941年に至り、チツソは朝鮮興南(日窒燃料工業竜興工場)に水俣工場5期プロセスと同一のものを16セット(日産150t)建設した。朝鮮のプロセスは、熟練労働者の不足等により所期の生産目標を達成することができなかった<sup>11)</sup>。しかし、戦後水俣工場に引揚げてきた技術者により、朝鮮での運転経験は水俣工場のそれと総合された。

## (2) 1946～1950年

水俣工場は、1945年空襲により潰滅的打撃を受けた。しかし、アセトアルデヒドプロセスはほとんど無傷のまま残り、約1年の休止期間を経て1946年2月運転を再開することができた。戦後の水俣工場の再建は、硫安を中心とする無機部門に重点が置かれた。このため、アセトアルデヒドからの合成酢酸及びその誘導品等の有機部門の地位は低下し、アセトアルデヒドプロセスは、新たな設備投資が行われることなく、戦前のプロセスがそのまま運転された。戦後の生産量は、戦前のそれを下回った(IV章図8参照)。3期と4期は、1949年9月、無水酢酸製造設備に改造転用され、以降、1・2期及び5期のみでアセトアルデヒドの生産が続けられた。

図1 常圧蒸発・常圧蒸留方式フローシート (1937年)



### 3. 製造法の概略と運転条件

#### (1) 製造法の概略

プロセスのフローシートを図1に示す。

原料アセチレンは、母液の入った反応器にブローで吹き込まれ、加水反応により液中に1.5~2.0%のアセトアルデヒドが生成する。反応器は、生成器と呼ばれた。硬鉛製で、1期で径1.5m、5期で径1.5m、高さ5mであった。反応器は、気液の接触をよくするため、内部に攪拌機をつけ、さらに外部からも循環ポンプで液を流動させた。生成したアセトアルデヒドを含んだ母液は、循環ポンプで常圧の蒸発器に送られ、スチームで約100°Cに加熱され、アセトアルデヒドが蒸発分離された。蒸発器は、分溜器と呼ばれた。硬鉛製で、1期で径1.2m、高さ2.5m、5期で径2m、高さ4mであった。分離後の母液は、循環ポンプにより、酸化槽及び水冷式クーラーを経て再び反応器に送られる。蒸発器で発生した蒸気は、アセトアルデヒド含有量約29%であり、常圧・泡鍾式の第1及び第2精留塔に送られ、100%アセトアルデヒドに精留される。第1精留塔は、下部ステンレス上部硬鉛製で、1期で径0.5m、高さ6m、2期で径1.1m、高さ4.8mであった。次いで、コンデンサーで冷却され、製品タンクに溜められる。第1及び第2精留塔で分離された水は、第1精留塔下部より排出される。これが精留塔ドレンであり、精ドレンと呼ばれた。触媒酸化水銀は、定時的に一定量が生成器上部から投入される。助触媒(酸化剤)の二酸化マンガンは、やはり定時的に一定量が酸化槽に投入される。金属水銀に還元した触媒水銀は一部回収され、硝酸で酸化して再び酸化水銀にし、再使用した。

すなわち、反応液循環による常圧蒸発・常圧蒸溜方式(以下、単に常圧蒸発方式という)であった。

## (2) 主要運転条件

1955年5月、朝鮮のアセトアルデヒドプロセスの操作法の大綱が、水俣工場の操作法をも参考として、「アセトアルデヒド製法編」と題する工場文書にまとめられた。先に述べたように、朝鮮のプロセスは水俣の5期と同一であるので、この文書記載の内容は水俣のプロセスにも当てはまるであろう。そこで、主要運転条件を同文書より抜粋する。ただし、反応温度は、水俣工場は60°Cであった。

### ① アセチレン水加反応

アセチレン吹込量及び圧力	238 m <sup>3</sup> /H, 700 m/m Hg
反応圧力	300 m/m Hg
反応母液量 (5期)	8 m <sup>3</sup>
攪拌能力	400 m <sup>3</sup> /H
循環量	40 t/H
反応母液組成	
硫酸 (遊離)	15%
硫酸マンガン MnSO <sub>4</sub>	10%
硫酸第二水銀 HgSO <sub>4</sub>	0.145%
硫酸第二鉄 Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3%
アセトアルデヒド CH <sub>3</sub> CHO	1.25%
母液温度	65°C

なお、アセチレンの規定純度は99%以上で、最初、ヘラトール、カタリゾール等の清浄剤により、1937年頃より晒粉により精製された。

### ② 蒸発分離

母液加熱量	40 t/H
母液比熱	0.75
母液蒸発器入口温	60°C
出口温	100°C
蒸気圧力 (コイル)	1.5 kg/cm <sup>2</sup>
蒸気主管圧力	4.0 kg/cm <sup>2</sup> 以上
蒸気使用量	3400 kg/H
水の蒸発量	1100 kg/H
母液のアルデヒド含有量	
加熱前	1.25%
加熱蒸発分離後	0.2%

### ③ 精留

成分	アセトアルデヒド	420 kg/H
	精留塔ドレン量	1100 kg/H

条 件	第1精留塔	下温	98°C 約
		上温	75°C 約
	中間クーラー	上温	60°C 約
	塔頂温		20.8°C 正
	還流比	製品1：還流	1.5
④	触媒酸化水銀添加量		2.0 kg/H
⑤	助触媒二酸化マンガン添加量 (最初塊状, 1937年末頃より粉状に変更)		
	50% 粉末		20 kg/H

#### 4. 運転実態

運転定員は、1直（8時間1シフトを1直と称した）当たり、反応器運転1名、蒸発器運転2名計3名。運転工の上に、酢酸製造プロセスの運転をあわせて監督する組長1名、係員1名がいた。

この時期のプロセスの運転は、調節計器は存在せず、現場計器のみを頼りに、主としてバルブ・コックの開閉調整により行われた。蒸発器の運転は特に熟練を要した。

連続運転は、次の理由により度々中断を余儀なくされた。

##### ① 母液の劣化

母液は、重合物、分溜残物、硫酸マンガン等が逐次蓄積して劣化した。このため、母液の総入れ替えまたは部分入れ替えが必要であった。

##### ② 還元金属水銀の機器内集積

還元された金属水銀が、反応器、蒸発器、酸化槽、精留塔等機器の至るところに集積した。このため、ある期間運転すると、各機器内に集積した金属水銀の回収が必要であった。

2期を1938年11月30日～12月27日の28日間運転した後、各機器から回収した金属水銀量を調査した社内資料がある<sup>12)</sup>。これによると、反応器19.70 kg (2.3%)、蒸発器82.6 kg (9.5%)、酸化槽5.26 kg (0.6%)、精留塔運転中463.90 kg (53.5%)。第1精留塔下部にコックをつけ、プレートに溜まって落ちてくる金属水銀を回収した)、精留塔295.70 kg (34.1%)、その



表6 1期母液廃棄量及び水銀損失量  
(1938年11月26日～39年8月16日)

No.	作業 日数	アセトアル デヒド 出来高	HgO			計算母液総排出量		平均一日 母液 排出量
			総使用料	損失量	回収効率	MnO <sub>2</sub> より	HgSO <sub>4</sub> より	
1	日 32	t 135.5	kg 1,230	kg 350	% 72.9	t 17.1	t 46.0	kg 1,440
2	37	170.6	1,770	554	68.7	35.0	72.5	1,960
3	49	260.3	2,323	510	78.0	61.5	60.0	1,220
4	70	326.2	3,277	935	71.5	119.0	112.0	1,580
5	70	327.0	3,207	980	69.4	114.0	155.0	2,200

母液組成を〔H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 14%, MnSO<sub>4</sub> 10%, FeSO<sub>4</sub> 1.5%〕と仮定し、上記 MnO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 使用量より逆に母液排出量を各々別に算出す。平均一日排出量は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> よりの結果より計算。

他 0.38 kg (0%), 計 867.54 kg (100%) であった。これに対し、アセトアルデヒド出来高 135.5 t, 酸化水銀使用高 1227.85 kg (金属水銀換算 1137.00 kg) で、回収効率 76.3% であった。機器内にいかに金属水銀が集積したかがわかる。

### ③ 機器の故障の頻発

特に、蒸発器蛇管, ポンプ, 配管等に故障が頻発した。このため作業環境は劣悪であった。運転者は高熱の硫酸母液を「あび」、水銀まみれとなり、作業着はすぐぼろぼろになる有様であった。

劣化母液, 精留塔ドレン, 機器, ポンプ等の故障による流出母液, 定修期間や故障時の各機器洗滌水等は、すべてプロセス廃水溝を経て水俣湾へ排出された。廃水溝には、金属水銀が「ぎらぎら」光っていた<sup>13)</sup>。

母液廃棄量及び水銀の損失量について、1期を対象に、1938年11月26日より1939年8月16日に至る間の延べ218日について調べた結果は、表6のとおりであった<sup>14)</sup>。

これによると、1期延べ218日の運転で、HgO 総損失量 3,329 kg, 一日平均損失量 15.3 kg, 廃棄母液総量 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> より計算して) 445.5 t, 一日平均

廃棄量 2.04 t であった。

2～4 期プロセスは生産能力が 1 期と等しいので、一日当たり HgO 損失量及び母液廃棄量も等しく、5 期プロセスは生産能力が倍なので、各数値も倍と仮定して計算すると、1～5 期全体で一日当たりの HgO 総損失量は 91.8 kg、廃棄母液量は 12.24 t に達したことになる。

戦前の運転実績を総合すれば、1～4 期の平均連続運転日数は 65 日であり、一連続運転中に平均 4 日の故障箇所修理のための停止が必要であった。また、一連続運転後 10 日の定修期間が要った。これを年間に直すと、運転日数 294 日、故障修理 22 日、定修日数 49 日、計 365 日であった<sup>15)</sup>。

5 期は、平均連続運転日数 120 日、一連続運転中の故障による停止 5 日、定修期間 15 日で、年間運転日数 315 日、故障修理 9 日、定修日数 41 日、計 365 日であった<sup>16)</sup>。したがって、5 期の運転率は、1～4 期に比べ高かったことになる。

戦後の運転実態も、以上に準じて考えて大過はない。

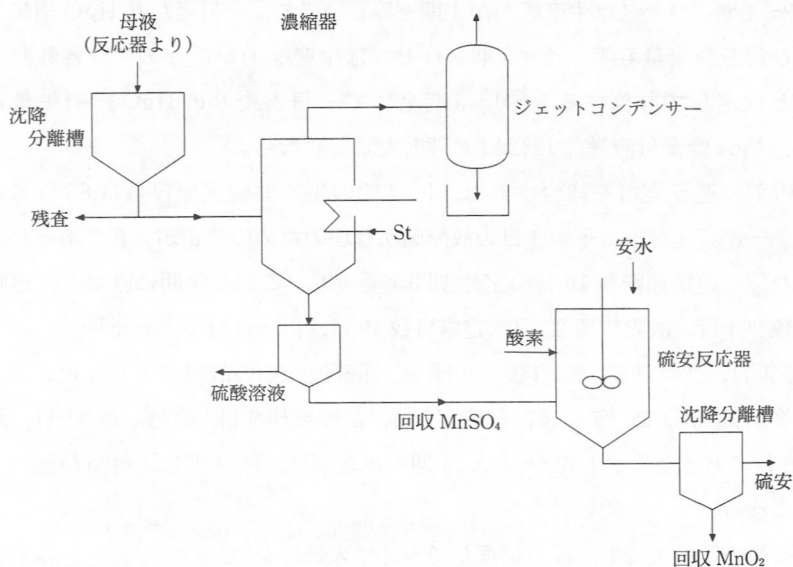
## 5. 1950 年までの主要な技術改良——マンガン回収装置の新設

この期間のプロセスの技術改良について見ると、細かいものは、反応器の攪拌能力アップ等いろいろあるが、主要なものは、1937 年 12 月完成のマンガン回収装置の新設のみである。これは、アセトアルデヒド蒸発分離後の母液を一部抜き取り、排母液中の硫酸マンガンと硫酸を回収し、硫酸マンガンを二酸化マンガンにして再使用するものである。その概要は以下のとおりであった<sup>17)</sup>。

① そのフローシートを、図 2 に示す。

排母液を沈殿分離槽に入れ沈殿物を分離した後、真空を掛けた濃縮器で濃縮すると、硫酸マンガンの結晶及び硫酸液が得られる。この濃縮母液を沈殿槽に移した後、真空濾過し、硫酸マンガンの結晶と硫酸に分離する。次に、この硫酸マンガンを反応塔でアンモニア水及び酸素と反応させ、二酸化マンガンとアンモニア塩溶液を得る。反応が終わると、沈積、真空濾過させてアンモニアと二酸化マンガンを分離する。こ

図2 マンガン回収装置フローシート (1937年)



うして得られた硫酸及び二酸化マンガンを、アセトアルデヒドプロセスに送り、再使用する。この工程は、すべてバッチ式であった。

② 運転条件

〈定員〉 4名

〈排液量及び組成〉

排母液量 (5期の場合)		3500 kg/日
排母液成分	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15%
	HgSO <sub>4</sub>	0.130%
	MnSO <sub>4</sub>	10%
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3%

〈反応温度・所要時間等〉

沈殿分離槽	所要時間	約 8時間
濃縮器 (1台当たり)	真空度	600 m/m Hg
	温度	70~85°C
	濃縮量	5000 kg
	所要時間	3 H
沈積槽	所要時間	約 5 H

反応塔 (1台当たり) 反応温度	10°C
アンモニア水使用量 (13%)	2200 kg
硫酸マンガンの添加時間	7 H
量	1500 kg
反応時間	8 H
酸素使用量 (96%)	56 m <sup>3</sup> /H

<収率>

排母液量 3500 kg 中の硫酸マンガンの量 35 kg ( $350 \text{ kg} \times \frac{10}{100}$ ) の内 28 kg を収量し (効率 80%), 二酸化マンガンを 14.5 kg を得ることができた。また、濃縮 1 回で 5000 kg の廃母液から 100% 硫酸 120 kg を回収した (効率 80%)。

なお、このマンガンの回収装置は、回収操作に工数を要するという理由で、1949 年 4 月に廃止された。

## II 1951 年の技術革新

### 1. チツソによる技術的諸問題の総括 (1950 年)

1951 年は、チツソが、水俣工場アセトアルデヒドプロセスの重要な技術革新を開始した年であった。その技術革新に先立ち、1950 年 5 月、水俣工場技術部は、アセトアルデヒドプロセスについての戦後の自社研究と運転経験等をまとめ、「アルデヒド関係検討会研究結果総合抄録」と題する文書で、問題点の総括を行っている。この文書は、当時の技術水準を知る上でも極めて重要であるので、若干長くなるが、その全文を見てみることにしよう (仮名遣いのみ訂正。なお、文中 R とあるのは、技術部収録レポートの略号と思われる)。

#### アルデヒド関係検討会研究結果 総合抄録

技術部 酢酸試験室 塩出忠次

昭和 25 年 10 月

#### 文 献

23. 5. 14 R216 酢酸係 アルデハイド母液の比熱測定

23. 8. 31	// 385	//	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 清浄剂
23. 9. 1	// 389	横手社員	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> に対する溶解度について
23. 11. 30	// 486	アセチレン クラブ	アルキルビニールエーテルを中間体とするアセチレンより ACH の合成
23. 12. 28	// 535	西田敏男	アセトアルデヒド製造の際のアセチレンガスに供う潤滑油の影響について
//	// 536	//	硫酸水銀を触媒とするアセチレンよりアセトアルデヒド生成に於てアセチレンガス中の不純物の影響に就いて
24. 1. 25	// 605	田中他 3 名	アルデヒド生成器に於けるレザンの生成及其の影響
24. 2. 4	// 617	佐々木他 2 名	アルデヒド生成に於けるアセチレンガスの吸収について
24. 6. 13	// 763	額川, 吉富	高品位 MnO <sub>2</sub> 使用試験結果について
//	// 774	酢酸課	アルデヒド試運転計画
24. 8. 13	// 844	野口 朗	アセトアルデヒド製造装置改良計画案
24. 8. 13	// 845	野口 朗	アセトアルデヒド運転成績及将来の計画
24. 8. 30	// 875	島崎他 4 名	アセトアルデヒド製造に於ける硫酸濃度及温度の影響
//	// 876	今泉他 5 名	アセトアルデヒド—水—硫酸系蒸気圧測定 アルデヒド生成母液の発泡現象に就いての研究
24. 8. 30	// 877	三島他 2 名	アセトアルデヒド生成液中の触媒機構
//	// 878	戸田, 平木	アルデヒドの助触媒
24. 9. 26	// 897	昆 吉郎	アルデヒド装置改良案
24. 9. 30	// 903	野中, 坂本	アセトアルデヒド生成反応に於ける助触媒としての酸化剤
25. 3. 30	// 1162~1161	技術部	標準作業法 有機, 無機
25. 3. 24	// 1173	技術部	標準作業法 酢酸係
25. 4. 11	// 1197	川谷, 坪井	アセトアルデヒド真空分溜器試験
25. 5. 29	// 1262	中村 清	アルデヒド母液の硝酸による酸化方法について
25. 6. 3	// 1270	塩出他 3 名	アセトアルデヒド生成反応の助触媒としての気泡状酸素について
25. 9. 4	// 1410	沢井 清	硫満安の製造法

## 緒 言

アルデヒド関係の文献を、R を主としてまとめる事を中村課長より命ぜられしままに、R 及び自分の観た文献、特許及び経験を基にして、大体の知識を簡単にまとめてみた。由来アルデヒド関係の現象は泥沼といわれ、之の明確な判断は極めて困難である事を承知せねばならぬ。ここにアルデヒド製造に関係する主な要点をあげれば、次の如き



ものである。

1. 理学的問題

- イ) アセチレンの反応機構及水和型式
- ロ) 反応温度
- ハ) 硫酸濃度
- ニ) 触媒, 助触媒
- ホ) 反応液中のアルデヒド濃度及気相中のアルデヒド分圧

2. 化学工学的問題

- イ) 母液の攪拌量及生成器の能力
- ロ) 母液の循環量
- ハ) 分留器の能力
- ニ) アルデハイドの分離方法

3. その他

- イ) 機械的障碍
- ロ) 材料の腐蝕
- ハ) 発泡現象
- ニ) Resin 化の現象
- ホ) 油の影響
- ヘ) アセチレンの精製

此の事柄は、それ自体解明の困難な事が多い。加え、個々の要素が相互に重なり合っ  
て解明を益々困難にしている。就中、化学工学的見地と反応温度、硫酸濃度、助触媒と  
Resin 化の問題とは互いに分離出来ぬ関係にある。

アセトアルデヒドの水和方法の概略を述べれば、精製したアセチレンガスを硫酸水銀  
を含む硫酸水溶液中に吹込む。ここにアセチレンが水和してアセトアルデヒドを生ずる。  
之を適当な方法で分離して純アセトアルデヒドを得る。此の際、アルデヒドは重合して  
Resin 化し、之が主となって触媒たる水銀塩を還元するため、次第に能力が減退してく  
る。之を防ぐために適当なる助触媒を加えて、水銀塩の活性を保たしめる事も行われて  
いる。現在斯界に行われている方法は、過剰アセチレン吹込方式により、生成せるアセ  
トアルデヒドを追出し、水洗捕集して之を分留してアルデヒドを得るのである。アセチ  
レンは循環して用いる。

4. 当工場アルデヒド製造装置について

以上が大体の概略で、詳細は省略して、此の抄録の目的たる当水俣工場のアルデヒド  
製造装置について、主として考慮され又考慮すべき点について既述の順に検討してい  
こう。

A. 当工場の Plant について損失

当工場の Plant は独特で、母液を循環させて蒸気でアルデヒドを追出す形式によ  
り、又助触媒は  $MnO_2$  を用いる。ドイツ等のより約 1/5 の能力しか出していない。  
本邦内の他社との比較検討した所では、現在の所、優劣は断じ兼ねる。目下の改造  
の方向は、出来る丈水俣式を改造して、且他社社の理想型を想像して、之らより最後  
の方向を決めるべきである。

水俣式の最も難点は、① 蒸気量の多いこと ②  $MnO_2$  が助触媒として使用され、

Scale が出来、又連続運転に支障あり ③ 分離器の構造が面倒であり、残留アルデヒド多く、クロトンアルデヒドや Resin 化して触媒を害す。

之が対策として、目下、真空分離方式の計画が行われつつある。それで、Scale と蒸気量の問題は、一挙に解決されると考えられる。但し、Blower の機械的な問題が出てくる。(R844 野口氏)

#### B. アセチレン反応機構

主に三島氏 (R877) が研究された処である。アセチレンは硫酸水溶液に物理的に吸収され、有機水銀化合物 (中間体と言われる) を生じる。此の中間体は、水銀塩等のものが触媒作用するのであろうが、まもなくアルデヒドを生じる。此の反応は甚だ早いと見てよい。反応の機構に対しては全く不明である。中間体についても不明である。

物理吸収にて 15% 硫酸に対するアセチレンの溶解性及溶解速度は、水の方が約 1 倍半位大である。反応に必要な水銀濃度は、Volhald 法で Hg 0.2% 位で充分である。之は、15% の硫酸濃度に於いて、中間体は 15°C にて此の濃度に達する。(R875 島崎氏 R817 佐々木氏) 塩類は、アセチレンの吸収に対し可成の溶解度を減ずる。硫酸第一水銀の方が、第二水銀より反応速度の促進の効果は大である。アルデヒドと其の重合物 (Resin) は、水銀塩を逐次還元して金属水銀にすると共に反応は止まって来る。

#### C. 反応温度

反応温度は、30°C~90°C まで種々の方法があるが、当工場の場合、80°C、10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度が最も原単位上よい。(R845 野中氏) 小実験には、60°C、20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度がよい。(R617 佐々木氏) 又 70°C、15% もよい。(R875 島崎氏)

温度が上昇すると、

- ① 反応速度が早まる
- ② 分溜蒸気量は減少
- ③ Resin 化は早い
- ④ アルデヒドが生成器より逃げ易くなる
- ⑤ 二酸化マンガ、硫酸、水銀等の消費が多い

低温は、水銀中間体等の溶解度が減ずるので、余り低いのはよくない。80°C を越すと、アルデヒドは Resin 化する傾向著しく、又水銀の還元も早い。(R605 田中氏) 又、低温では、アセチレンの吸収は余りおちない。(動的 method) (R875) しかし、又、温度高い程おちるといふ。(静的 method) (R617 佐々木氏) 此の点は、しかし、問題にする必要なし。

ここで一言。分溜器の液温度 85°C 以下になると、アルデヒドの残留多く、母液の老廃著しい。温度が上がると、精溜塔よりのドレンが多くなる。

#### D. 硫酸濃度

種々あるが、濃度が高い程水銀化合物の溶解度大。従って、水銀化合物の析出による還元は少い。しかし、反面、H<sup>+</sup> が増加すると俱にアルデヒドの Resin 化の傾向大である。母液へのアセチレンの静的 method による吸収では、酸濃の高い程悪い。(R605 佐々木氏) 此の点は問題にする必要なし。

硫酸濃度は、30% を越すと 50°C でも Resin 化が可成著しい。(R617 田中氏) 硫

酸によって、アルデヒド—水系中のアルデヒドの Vapour Pressure は大となる。硫酸 15%、温度 60°C の時は、0.45% Hg より以上は中間体の PPt を生ず。(R877 三島氏)

#### E. 触媒 助触媒

現在工業化されている方法では、すべて第二水銀硫酸塩を主触媒としている。しかし、之にアセチレンの有機水銀塩が触媒となるかも知れぬ。又、第一水銀も著しい触媒作用がある。之は、大体 Volhad 法で 0.2% 前後をなすように補給して行く。之は、アルデヒド、アセチレン、アルデヒド重合物等によって、次第に還元されて水銀(金属)となり、反応系外に出て行くため次第に減少する。之を時々酸化水銀の形で補充して行くが、一方、之の還元防止乃至酸化剤として種々の酸化剤を加えていくのがある。

当工場では、二酸化マンガンを加えている。之は良い酸化剤であるが、不純物のため Scale がたまり易く、装置の erosion 及び分溜塔の伝熱を下げるし、又硫酸と母液がすたる事実がある。しかし、二酸化マンガンがある限り金属水銀は析出せず、アセチレンの吸収はつづくという其の効果は絶大である。(R875 島崎氏)

世上最も用いられる助触媒は、硫酸第二鉄である。硫酸第二鉄は、二酸化マンガンより効力はとぼしい。硫酸第二鉄と二酸化マンガン併用が最も良いという事は言われている。(R903 野中氏)

又、電解酸化の方法も考えているが、工業化したのはない。(R878 戸田氏)

自分の経験によれば、硫酸第二鉄も二酸化マンガンに劣るとは考えられぬ。しかし、此の時還元されて生ずる第一鉄を硝酸で酸化するのが問題である。水銀の los は 1.2 kg/t アルデヒド位で、他社に比べて少ない。助触媒は全く加えぬ所もある。

水銀の還元は、クロトンアルデヒドが最も著しい。アセトアルデヒドは大した事はない。(R605 田中氏)

#### F. 反応液中のアセトアルデヒド濃度及気相中アルデヒド分圧

反応液中のアルデヒドは、3.5% 以上になると現在の Plant では Resin 化大、母液老廃。(R845 野口氏) 又、3.2% なら、水銀塩の還元は 50°C では大したことではない。60°C、70°C で少しであるが、80°C になると可成りびく。0.02%/1 hr 位の減少になる。(R605 田中氏)

気相部分のアルデヒド分圧は、硫酸及塩によってアルデヒド—水の平衡図より大となる。

液相中のアルデヒド濃度について、R はすべてアセチレンの吸収量が少ないので、最高何処まで可能か不明である。現在のプラントでは、母液中のアルデヒドは 1.8% 前後で、分溜器で Steam で分溜後 98°C では約 0.6% 位に減じている。

80°C で真空分溜試験によれば、真空度に比例して母液中のアルデヒドの残量は減じ、-500 mm Hg で 0.5% 位になる。(R1197 川谷氏)

見部長の計算によれば (R897)、真空分溜蒸発型式に於て、分溜器の出入口の母液中のアルデヒドの濃度の差を 0.5%、濃度の平均を最低 1.35% として計算してあるが、此の際母液の濃度が高ければ、動力に於て非常に有利である事を示されている。

例

C1入口のアルデヒド濃度  $\frac{C1+C2}{2}$       3   2.5      2   1.7   1.35

C2                      ”

C1-C2=0.5%                      Hpmn/t   4000   4830   6450   8600   12100

しからは、アルデヒド母液の濃度をどの程度迄高める事が事実上可能か？ 之に対しては、前述の如く R中の実験は余りにもアセチレンの吸収量が少ないので、参考になるのが少い。僅かに、野中氏 (R903) の実験よりすれば、母液中のアルデヒド%が温度 60~80°C の実験に於て 6.37%~5.94% になっているのがあり、又 2.58%~3.83% になっているのが見える。

一般に、硫酸鉄系助触媒の場合が、母液中に残存するアルデヒドが多い (即ち揮発度小) ようである。自分の過去の実験では、過剰アセチレン形式の生成器では、残留アルデヒドは極めて少ないようであった。

因みに      { H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>CHO~B.P   90°C   80°C   70°C   60°C   50°C   40°C  
                  { CH<sub>3</sub>CHO~wt%      1.5   2.6   5.8   10.4   16.5   26

## G. 化学工業的諸問題

### ① 生成器に於て

攪拌機 (120 rpm) を止めるに、1.5% 収量低下。

攪拌ポンプ (4台 400 t/H) の中 1台止めれば 7%, 2台 12%, 3台とめれば 17% 収量を減ずる。(R605 田中氏)

新しい測定によれば、大攪拌機を止めた時は 6%, 攪拌ポンプを止めた時は 32% の収量を低下している。(川谷氏) 軸流ポンプを用いて、充分今迄の攪拌ポンプの代用を心得ている。亦回収塔をつければ、攪拌機は不要にもなっている。

要するに、生成器は、アルデヒド 13 t/D 位の能力は充分有る。しかし更に濃度分布を考えれば、まだ能力は上がるかも知れぬ。

### ② 母液循環

熱損失への面と対応するが、循環量は概して大い程よい。

### ③ 分溜器について

分溜器は構造複雑である。分溜器の能力は少いと思われる。分溜器が充分はたらい、残留アルデヒドが少い方が好ましい。(但し、無意味な水の蒸発を考慮されねばならぬ。現在の所では、Steam 蛇管に Scale がつき伝熱が悪くなる。又、Steam でアルデヒドを追出すのはどうも能のない話である。真空分溜法は非常に快適な考えだと思われるが、blowar に問題があるようだ。(詳細は昆氏 R897)

## H. その他の事について

### ① 機械的障碍

酢酸係での修理の過半は、アルデヒド関係である。之は、一つに装置の老朽による事も大であるが、液相循環であるから MnO<sub>2</sub> 不純物の Scale の erosion も大きい。

### ② 装置の腐蝕

他工場は、材質 (ステンレス、ゴム内張) の不適によわっている。当社は、全く此の点心配はない。

### ③ 発泡現象

分溜に非常に災いするが、発泡さす主なものは、中級 Resin である。(R876 今

泉氏)

④ Resin 化現象

温度, アルデヒド濃度, 硫酸濃度が高い程著しい。運転の標準は, 大体, 60°C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15%, 循環量 35~37 t/H, 70°C, 10%, 40~44 t/H, 80°C, 10%, 46 t/H 位の所である。(R 845 野口氏)

田中氏 (R 605) によれば, 15%, 2%アルデヒドならば, 80°C 以上 Resin 化急速である。

又, 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で 3.2% アルデヒドなら, 50°C では Resin 化も少ないが, やはり 80°C では水銀の還元もひどい。現場の経験では, 分溜器温度が 85°C になったり, アルデヒドが 3.5% を越えてくると, 明らかに母液の老廃を来している。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度は, 30% を越すと Resin 化はひどいし, 温度は 60°C 以下なら Resin 化は甚だ少ない。

⑤ Blower 等から来る潤滑油の影響はない。

⑥ アセチレンの精製

精製法は省略する。現在の所, 洗滌は完全である。精製しないアセチレンは明らかに悪い。

以上, R を主として, 自分の見知した所を加えて, アルデヒド生成反応に対する問題になっている概略をまとめました。

以 上

この文書から, 次の諸点を指摘することができる。

第一に, 理論的解明なき工業生産が常態であったことである。アセトアルデヒド関係の現象は「泥沼」であり, それ自体「解明の困難」な事柄が「相互に重り合って」いたとされる。アセチレン反応機構において, 「有機水銀化合物」が中間体として生じると明記していることは注目されるが, その反応機構は「全く不明」であった。泥沼の中で不明のまま, 1932 年以来経験法則的に生産が行われてきたことになる。その反面, 製造上の問題点は, かなり詳細かつ総合的に研究されていたことがわかる。

第二に, 水俣工場のアセトアルデヒドプロセスについて, 抜本的なマイナスイメージがくだされている。国内他社のプロセスに較べると「優劣は断じ兼ねる」ものの, ドイツ等のプロセスの「5分の1の能力」しか出ていないという。そして, その最大の欠点は, まさに水俣式プロセスの特徴である ① 蒸



気によるアセトアルデヒドの蒸発分離法 ② 助触媒二酸化マンガンの使用に内在するという。

こうして、1951年以降の技術革新は、アセトアルデヒド分離法並びに助触媒の技術革新を軸として行われていくことになった。

## 2. アセトアルデヒド蒸発分離方式の技術革新とその失敗

### (1) 改造計画の内容とその実施

上述した総合抄録を敷衍すれば、水俣工場のアセトアルデヒド蒸発分離方式の欠陥は、次の諸点にあった<sup>18)</sup>。

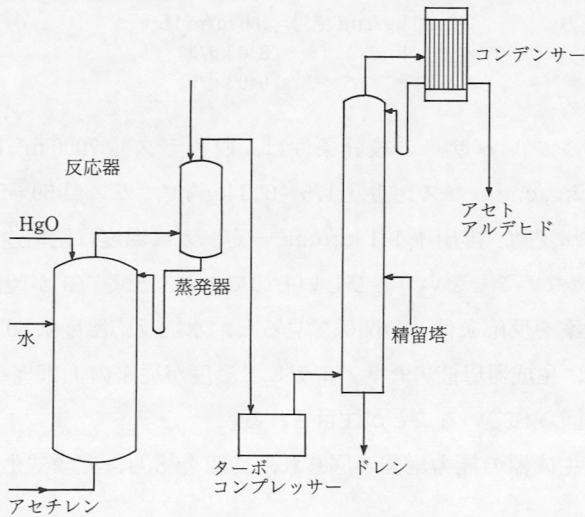
- ① 蒸気を多量に使用すること。アルデヒド t 当たり 4~5 t である。
- ② 蒸発器加熱コイル外側に「スケール」が固着し、加熱能率、したがって製造能力が次第に低下すること。
- ③ 高温に加熱するため、母液中にアセトアルデヒドレジン（樹脂状物）が蓄積すること。
- ④ 加熱コイルに附着した「スケール」の剝離のため、定期的運転中止を必要とすること。また、コイル破損等の故障が起きること。

これらの欠陥は、大量生産（日産150 t）を行った朝鮮において特に痛感され<sup>19)</sup>、その経験を踏まえ1949年9月、新しい方式がチツソから特許出願された。その特許公報（公告 No. 昭26-6909）は次のようにいう。

「本発明はアセトアルデハイドを分溜及精溜するに当り、減圧分溜装置と自然温度用水により冷却すべくせる精溜装置との間に真空ポンプを設置し前記減圧分溜装置より吸収せるアセトアルデハイド含有水蒸気を、該アセトアルデヒドの凝縮温度をして前記用水温度以上に保持せしむる如く適宜圧まで加圧昇温し直接前記精溜装置に送入すべくせる事を特徴とするアセトアルデハイド分溜方法である」

要するに、蒸気加熱蒸発方式をやめ、母液中に生成したアセトアルデヒドを特殊な真空ポンプ（ターボコンプレッサー）で直接吸引し、吸引側で減圧状

図3 真空蒸発・加圧蒸留方式フローシート (1950年・特許公報より)



態、吐出側で加圧状態にして精留塔に送り、真空ポンプの圧縮熱を利用して、精留塔の加熱蒸気を不用ならしめ、自然温度の冷却水で足りるようにしようというものであった。これを、真空蒸発・加圧蒸留方式と呼ぶことにしよう。そして、翌1950年5月、この新方式により5期を改造して日産20tプロセスにする計画が立てられ、改造プロセスが1951年8月に完成した。そのフローシートを図3に示す。改造設備の要綱は、次のとおりであった<sup>20)</sup>。

アルデヒド日産能力	20 t
稼働率 (年平均)	90%
生成器温度	60°C
真空分溜温度	54°C
生成器母液アルデヒド濃度	2.12%
真空分溜残母液アルデヒド濃度	1.28%
ガス量	1220 m <sup>3</sup> /時 (N.T.P)
	7000 m <sup>3</sup> /時 絶対圧 0.210 kg/cm <sup>2</sup>

	温度	54°C
蒸気濃度		57%
分溜圧力	0.210 kg/cm <sup>2</sup> 絶対=160 m/m Hg	
蒸発量	アルデヒド	840 kg/時
	水	640 kg/時

ターボコンプレッサーの設計条件は、取扱ガス量 7000 m<sup>3</sup>/時、吸込圧 0.145~0.2 kg/cm<sup>2</sup>、ガス比重 0.175~0.3 kg/m<sup>3</sup>、ガス温 50~54°C の範囲内でそれぞれ変動、排出圧 1.1 kg/cm<sup>2</sup> 一定、ガス温度は圧縮途中において 120°C を越えないことというきびしいものであり、三菱重工が製作した。

この改造案を反応条件との関係で見ると、水加反応温度は 60°C で変化がないものの、生成器母液アセトアルデヒド濃度が従来の 1.25% から 2.12% にアップが図られていることが注目される。

さらに、生成器の能力増強が図られ、1952 年 8 月、充填式生成器 1 基が新設された。

## (2) 改造計画の失敗

しかしながら、この改造 5 期プロセスは、前後 3 回にわたり延べ 1718 時間運転されただけで、失敗に終わった。その運転実績は次のとおりであった<sup>21)</sup>。

第 1 回 1951 年 8 月 24 日~同年 9 月 19 日運転。

正味運転時間 589 時間。

1 日当たり生産量 10.645 t

第 2 回 1952 年 7 月 21 日~同年 8 月 21 日運転。

正味運転時間 680 時間。

1 日当たり生産量 14.600 t

第 3 回 1952 年 12 月 11 日~1953 年 1 月 4 日運転。

正味運転時間 449 時間。

1 日当たり生産量 14.651 t

失敗の原因は、かんじんのターボコンプレッサーの使用条件があまりにも過酷すぎ、① 母液硫酸ミストを吸入して腐食を起こし、② 吸入ガス中に水銀蒸気を含有するため、水銀が扇車上にスケールとなって付着し、③ 圧縮熱によりアセトアルデヒドが重合物となって、同じく扇車上に付着し、④ コンプレッサーグランド部よりのガス漏洩が著しい等、故障が頻発して満足な運転ができなかったことにあった。また、上記運転実績でわかるようにその補修に多大の時間を要した。このターボコンプレッサーの運転に携わった操作員の証言によれば、グランドよりのガス漏洩のため、防毒マスクを着用することなしには、運転は不可能であったという<sup>22)</sup>。

なお、新式の充填式生成器も、従来の生成器の20～30%の能力しか出すことができず、失敗に終わった。

チッソも、この改造5期には自信があまりなかったものとみえ、従来の蒸発器をスクラップすることなく存置させ、真空蒸発・加圧蒸溜方式で運転するとき以外は、従前方式で5期の運転を行った。また、1・2期は、従前の方式で引き続き運転が行われた。

### 3. 助触媒の変更

#### (1) 硝酸母液酸化装置の新設

次なる技術革新は、助触媒について行われた。同じく「綜合抄録」を敷衍すれば、助触媒として二酸化マンガンを使用するチッソ方式の欠陥は次の諸点にあった<sup>23)</sup>。

- ① 硫酸の消費量が大きい。
- ② 母液中に硫酸マンガンが蓄積するため廃液が必要であり、これに伴い遊離硫酸及び水銀が廃棄される。
- ③ 断続的に廃液を行うため母液組成が変動し、製造量もまた変動する。
- ④ 二酸化マンガン鉱の種類・品位(MnO<sub>2</sub>%)により酸化効率が異なり、製造量が変動する。

- ⑤ 二酸化マンガンに含まれる不純物中の CuO 等が  $\text{CuSO}_4$  となり、蒸発器加熱コイル外側に「スケール」となって附着する。これについては、水俣工場のアセトアルデヒド蒸発分離方式の欠陥②及び④で既述した。
- ⑥ 二酸化マンガン中の珪石分等の不溶解不純物により、装置の磨耗が多い。

この欠陥も、大量生産を行った朝鮮で特に痛感された。朝鮮では、⑥に挙げた二酸化マンガン中の珪砂により耐酸ポンプが相次いで破損し、運転に多大の困難を引き起こした<sup>24)</sup>。

そこで、助触媒を硫酸第二鉄  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  に変更することが検討された。硫酸第二鉄は、 $\text{Fe}^{+++}$  の形で触媒水銀の還元を防ぐが、自らはその作用の過程で還元され硫酸第一鉄  $\text{FeSO}_4(\text{Fe}^{++})$  となる。この  $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  が酸化剤として働く。還元された硫酸第一鉄は硝酸で酸化して、再び硫酸第二鉄にする。母液中に不溶解不純物が混入することがなく、 $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$  の濃度維持も容易である。ただし、再酸化に使う硝酸を母液から除去することが必要である。チッソは、この方式を硝酸母液酸化と呼んだ。同様の方式は、ドイツや日本合成、大セル、昭和合成等の日本の各社で古くから採用されており、硝酸母液酸化はチッソ独自の技術革新ではなく、一般方式への変換を意味するものであった。しかし、チッソのチッソたるゆえんは、他社から技術導入を図ることなく、基礎実験から始めて新方式を実施していった点にある。

この基礎実験は 1950 年 5 月～1951 年 2 月頃の間に行われ、次いで、1951 年 3 月頃 2 期プロセスを使ってテスト実験が行われた。これにより一応のめどを得たので、既存プロセスに隣接して硝酸母液酸化装置が建設され、1951 年 8 月より稼働した。

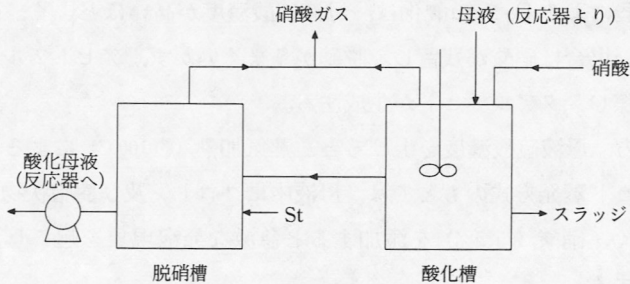
## (2) 装置の概略と運転条件

### 1) 装置の概略

硝酸母液酸化装置は、1951 年 8 月～1958 年 2 月の間は回分式で、1958 年



図4 硝酸母液酸化装置フローシート (1958年)



3月以降は連続式で運転された。フローシートの概略を図4に示す。

各期アセトアルデヒドプロセスにおいてアセトアルデヒドを蒸発させた母液の一部を抜き取り、ポンプで排液受入タンクに送る。この排液をまず加熱器で約80°Cに蒸気加熱して揮発分を蒸発させる。次に、酸化器(約5m<sup>3</sup>)に入れ約90°Cで攪拌しながら濃硝酸を滴加し、1~2hr酸化し還元した硫酸第一鉄を再び硫酸第二鉄にする。酸化が終わると脱硝器に入れ、液温を100°Cに上げて0.5~1hrぐらいブローでアエアーを吹き込み、液中のNOガスを飛ばす(脱硝。煙突から黄色い煙が出なくなると、脱硝完了と見なした)。回分式のときは酸化と脱硝は同一容器で行ったが、連続式になると別個の容器にした。回分式における一回の処理量は2000~2500l、1直8時間当たりの回分数は約5回であった。脱硝が終わった液を完成液と称し、完成液タンクに入れ約8時間自然冷却した後、各期アセトアルデヒドプロセスに設けられたタンクに送り再使用した<sup>25)</sup>。

## 2) 運転条件

硝酸母液酸化装置の運転条件については、資料を入手することができなかった。ただ、水俣工場技術部基礎実験の諸報告(昭和25年12月)及び「鉄系助触媒によるアルデヒド製造試験報告第1報」(昭和26年4月)を入手できたので、これにより概略を把握するほかない。

この社内資料を見ると、主要な問題は次の点にあった。

- ① 硝酸による  $\text{Fe}^{++}$  の酸化は、母液硫酸濃度が高いほどよく、硫酸濃度が低い場合は硝酸が残留し、脱硝がうまくいかず、アセトアルデヒド生成に際しメタアルデヒドが生成する。
- ② 一方、母液硫酸濃度を上げると、蒸気加熱（約  $100^{\circ}\text{C}$ ）によるアセトアルデヒド蒸発方式のもとでは、母液中にクロトン及び樹脂状物が生成しやすく、硝酸（65.5%）を添加すると急激な発泡現象を起し液と共に溢出する。

そこで、同年3月19～21日に行った製造実験では、母液硫酸濃度を2%上げて17%としてみた。その結果、硫酸濃度をもう少し下げても酸化、脱硫が可能であることがわかり、硫酸濃度を10～13%として再テストを行うことになった。その結果は不詳である。

結局、①は解決できたものの②に制約され、抜本的な解決のためには、常圧蒸発方式をやめて真空蒸発方式に変更せざるを得ないことがわかった。前項で述べた蒸発分離方式の技術革新は、助触媒の変更とセットとなる問題であったわけであり、その本格的進展は1953年以降に持ち越された。

なお、硝酸母液酸化工場の稼働に当たって、母液組成の変更はあまりなかったものと考えてよいであろう。

### 3) $\text{Fe}^{+++}$ 消費量と母液酸化量

製造実験では、母液中の全鉄5%、酸化液  $\text{Fe}^{+++}$  3.75%（酸化率75%）、循環母液  $\text{Fe}^{+++}$  1.25%（酸化率25%）とし、 $\text{Fe}^{+++}$  消費量 15 kg/アルデヒド t で、アセトアルデヒド 12 t/日 のとき母液酸化量は 7 t/日 と見積もられた。7 t の母液の酸化に要する時間は約 5 時間であった。

### (3) 運転実態

運転定員は、1直2名（後に計器をつけ1名に減員）であった。

運転のネックは、母液中のクロトン、樹脂状物が多いと、滴加した濃硝酸

と爆発的に反応し、母液の大部分があめ状の泡となって酸化器の煙突(約5m)から溢出してしまふことにあった。そのときは、運転を止め、雨合羽を着て煙突から床上に溢れた泡を水で洗い流し、再び酸化器に母液を入れ操作を再開した。連続式になった後は、運転を続けながら泡を水洗した<sup>26)</sup>。1960年初め頃の水俣工場酢酸課文書では、「煙突から泡を吹出し、多量の洗滌水で洗い流した場合、排出量(母液+水)連続 $2\text{ m}^3/\text{H}$ 」と記している。このために生ずる不足分は、別に設けられた約 $2\text{ m}^3$ の地下タンクに、水、硫酸、硫酸第一鉄を規定量入れ、攪拌した後、酸化器、脱硝器にかけて新液をつくり補充した。

母液中の総鉄分のコントロールは、当初は分析手、後には操作員が鉄量を分析して行った。アセトアルデヒドプロセスの各期の操作手から、「母液が悪い」というクレームが電話で入ると、硫酸第一鉄量を増やして対処した<sup>27)</sup>。

1951年8月～1954年8月までの3年間は、硫酸第一鉄を成分中に含有する硫酸工場の硫化鉱石焼滓が使用された。1954年8月に至りかかる乱暴なやり方は改められ、硫酸第一鉄を購入して使用するようになり、同時にその使用量は製造日報に記載されることになった。

〔註〕

1) 参考文献

岡本達明『聞書水俣民衆史』第2巻『村に工場が来た』草風館, 1989年, 同第4巻『合成化学工場と職工』同, 1990年, 同第5巻『植民地は天国だった』同, 1990年

日本窒素肥料株式会社『事業大観』1937年

大塩武『日窒コンツェルンの研究』日本経済評論社, 1989年

L. F. Haber, *The Chemical Industry 1900-1930*; 佐藤正弥, 北村美都穂訳『世界巨大化学企業形成史』日本評論社, 1984年

飯島孝『日本の化学技術』工業調査会, 1981年

日本長期信用銀行調査部『カーバイド工業』1958年

酢友会『日本新興溶剤史』1954年

近藤完一「日本の化学工業 カーバイド・アセチレン工業 (1)」『月刊化合』  
Vol. 5, No. 3, 1963 年

- 2) L. F. Haber, 前掲書, p. 308
- 3) 飯島, 前掲書, p. 63
- 4) 詳細は, 旭化成工業株式会社『薬品部 30 年史』1954 年, pp. 80-89, 338-341 参照。
- 5) 日本窒素肥料株式会社『事業概要』1930 年, 製品製造販売高累年比較表による。
- 6) 飯島孝「わが国のアセチレン法アセトアルデヒド製造技術の発展」『化学史研究』  
Vol. 17, No. 2, 1990 年, pp. 62-63
- 7) 飯島, 前掲論文『化学史研究』Vol. 17, No. 2, 1990 年, p. 75, 同, No. 3, 1990  
年, pp. 115, 118
- 8) 近藤, 前掲論文, p. 22
- 9) 日本長期信用銀行調査部, 前掲書, p. 118
- 10) 岡本, 前掲書, 第 4 巻。岡本達明「合成化学労働の初期形態について」『化学史  
研究』Vol. 17, No. 1, 1990 年
- 11) 大島幹義『プロセス工業』化学工業社, 1939 年, pp. 57-58
- 12) 「水銀」第 4 巻 1939 年 1 月 17 日, 水俣工場文書
- 13) 岡本, 前掲書, pp. 114-117
- 14) 「母液排出量ト水銀回収効率トノ関係」1939 年 9 月 23 日, 水俣工場文書
- 15) 「水俣工場アセトアルデヒド合成工場能力査定表」1947 年 9 月 3 日, 水俣工場文  
書
- 16) 同上
- 17) 「アセトアルデヒド製造編」1947 年 5 月 10 日, 水俣工場 四宮重夫
- 18) 「アルデヒド五期分溜装置改造計画」1947 年 5 月 10 日, 水俣工場製造部醋酸課
- 19) 大島, 前掲書, pp. 60-61
- 20) 前出 18)
- 21) 「アルデヒド製造設備の現状と生産確保対策」1953 年 3 月, 水俣工場製造部
- 22) 出口月人 (操作員, 大正 3 年生) よりの聞き取り, 1990 年 11 月
- 23) 「アルデハイド母液の硝酸による酸化方法について」1950 年 5 月 15 日, 水俣工  
場製造部醋酸課 中村清
- 24) 大島, 前掲書, p. 58
- 25) 小形寅彦 (係員, 明治 43 年生), 坂本銀平 (操作員, 大正 11 年生), 山下義弘  
(操作員, 昭和 4 年生) よりの聞き取り, 1990 年 9 月~1991 年 1 月
- 26) 同上
- 27) 同上