

UOP MOLEX 法について

日本揮発油KK* 渡辺伊三郎**

1. 緒言

UOP社(UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY)は過去数十年間にわたり石油精製工業にとって貴重な利用価値を有する幾多のプロセスを提供してきた。

ここに紹介する新しいプロセスは“モレックス法”と称せられ石油溜分中の正パラフィンの一括分離を目的とするものである。

今世紀当初では、ガソリンの品質の良否は偶然性に支配され、換言すれば、天然産の組成にしたがつて一義的にその組成が決められていた。

しかし、今日ではガソリンは完全な人工製品で、最高級ガソリンとなればイソパラフィン、アルキレート、アロマチックなどの特殊な合成化学薬品の混合物であるといえる。また並級ガソリンといえどもこの傾向の他ではない。そのため、多くのガソリン製造装置、たとえば接触改質装置、接触合触装置、アルキレーション装置、ポリメリゼーション装置などからの製品の混合割合が重要問題になっている。加鉛リサーチ法オクタン価100、加鉛モーター法オクタン価93という規格のプレミアム級ガソリンを例にとれば、このガソリン中には最早多量のオレフィン及びC₅以上の正パラフィンの存在は許されない。いい換えれば、イソパラフィン、アロマチック成分が望ましく、ナフテン成分はその限界点に位置するわけである。

この場合の規格に合う代表的な製品ガソリンは12VOL.%の正ブタン—直溜ペンタン混合物、36VOL.%の接触分解ガソリン、36VOL.%の接触改質ガソリン及び16VOL.%のC₃—C₄アルキレートの混合物である。

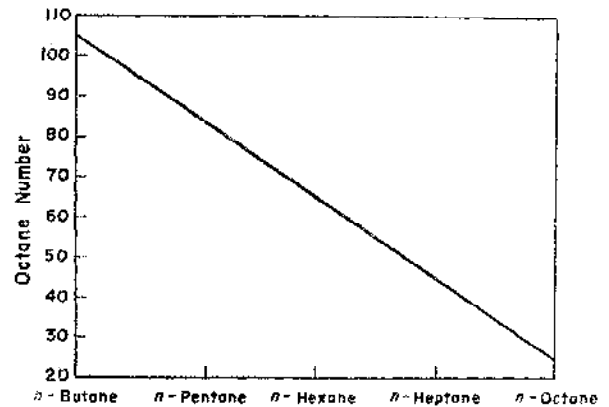
化学成分で示すと、パラフィン—52VOL.%、オレフィン—14VOL.%、ナフテン—4VOL.%、アロマチック30VOL.%の混合物である。

しかしここで注意しなければならないことはこのパラフィンの三分の二以上がイソ・パラフィンでなければならないということである。

即ちアルキレーション装置、異性化装置が不可欠な所以である。逆にいえば、正パラフィンの除去が重要な石油精製工程となる。

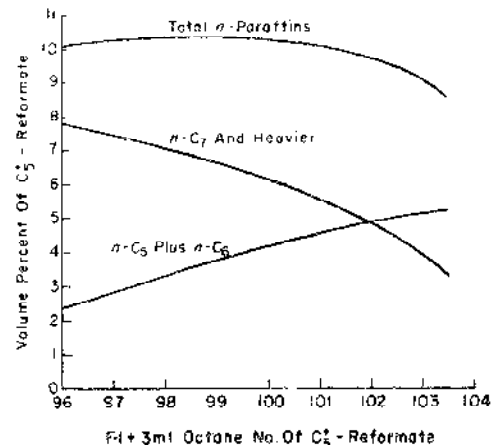
正パラフィンは非常に低費で、正ヘプタンの如きはオ

クタン価0の標準物質として用いられる程であり、最も軽質な正ブタンを除いて全て現在のオクタン価規準に達しない。また、分子量が大になるにつれてオクタン価は急激に低下する。第1図は正パラフィンのオクタン価と



第1図

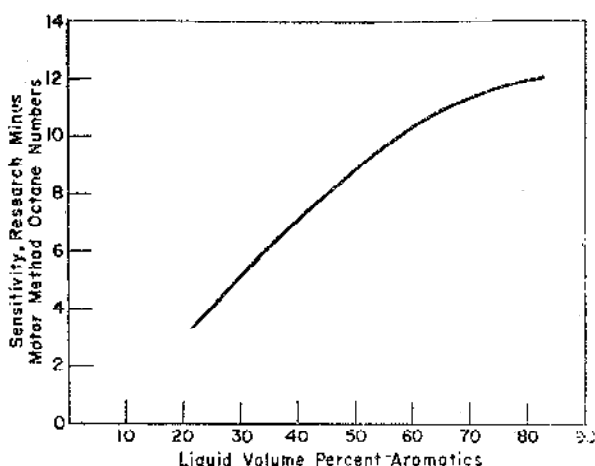
分子量の関係を示したものである。正パラフィンは直溜ガソリンに最も多く含まれるが、苛酷な条件で処理された改質ガソリンにも全沸点範囲にわたって存在し、全パラフィンひいては全ガソリンの品質低下に大なる影響を与える。第2図は改質の苛酷度と改質油中の正パラフィン含有量との関係をま代表的なミッド・コンチネント・ナフサについて示したものである。どのような苛酷度においてもペプタン以上の正パラフィンが常に存在すること、苛酷度が増すと正ペンタン、正ヘキサンの量が増加することに注意されたい。



第2図

* 東京都千代田区大手町2の4 新大手ビル
**技術部長

従来の石油精製技術では、このパラフィン全体としての低品質には何らの対策も施さず、アロマチック含有量を増加せしめることによりガソリンのオクタン価向上を策してきた。アロマチック含有量の多いガソリンは確かにリサーチ法オクタン価が高い。しかし同時にセンシティブィティ（リサーチ法オクタン価—モーター法オクタン価）も高く、実際のエンジンでの効率はそのリサーチ法オクタン価が示す程ではない。実際のエンジンでの効率はリサーチ法オクタン価とモーター法オクタン価の間にあるオクタン価を目安として決められる。従つてセンシティブィティが高いとリサーチ法オクタン価が高くて良い燃料とはいえないわけである。第3図は改質油のアロマチック含有量とセンシティブィティの関係を示す曲線である。アロマチック含有量の多いガソ



第3図

リンはまた燃焼が清浄に行なわれない嫌いがある。従つてガソリン中のアロマチック含有量のある程度以上に増加することは望ましくない。

正パラフィンを除去することによりパラフィン全体としての品質を改善し、一定オクタン価においてアロマチック含有量の低い、センシティブィティの低いガソリンを製造することが非常に重要になるわけである。

このようにオクタン価水準が上昇するに従つてガソリンの化学成分はますます重要な要素となる。事実、現在プラットフォーム原料についてそうであるように、将来ガソリンの品質を語るにはその化学成分を考慮せざるを得なくなるのであろう。

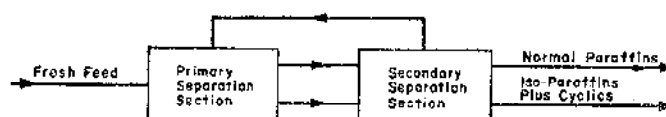
2. モレックス法

本法は“MOLECULAR SIEVE”を使用してガソリン中の正パラフィンを他の型の炭化水素より一括して除去するプロセスである。

最初天然産斜方沸石に発見されたように、ある種の物質が正パラフィンに対して親和性を有することは古くか

ら知られていた。しかしながら実際の炭化水素分離装置として工業化するには避け難い種々の困難があつた。その困難さを克服することにより開発されたモレックス法は合成法による ZEOLITE 類似の物質を SIEVE として用い、一回操作により全ガソリン溜分から正パラフィンを連続的に除去でき、消費するユーティリティも少なくて完全な分離ができる。

第4図はモレックス法の作業系統図で、装置は根本的には第1段及び第2段の2つの分離部門からなる。



処理条件は通常の製油装置のそれと大差なく、吸着剤は等温固定床として使用され、原料及び分離生成物は一様にかつ連続的に処理される。また、通常満足すべき建設資材が用いられる。

第1表は3種の異なる C_{11} 及び C_{16} 炭化水素をパイロット、プラントで処理して得られた結果である。STOCK A は C_{16} パラフィンの混合物、STOCK B は C_{11} 、 C_{16} パラフィンの混合物、STOCK C はレックスフォーメートの軽質溜分でパラフィンの他にオレフィン及びアロマチックを含む。また、第2表 STOCK D 及び E は改質油を処理して得られた結果であり、STOCK F は直溜油のモレックス分離の結果である。

モレックス装置はこのように高濃度の重質パラフィンを含むガソリンを処理することも可能である。どの場合もパイロット・プラントは長期にわたつて運転され、分離結果も良好で、顕著な SIEVE の活性の低下は認められなかつた。

3. モレックス法の経済性

3-a モレックス法と溜蒸法

モレックス法の適用に当つて考慮すべきことは蒸溜法との比較である。それには3つの場合があり、第1は蒸溜法が有利な場合、第2はモレックス法が有利な場合、第3は蒸溜によつて不可能な分離をモレックス法で行なう場合である。イソ・ブタンと正ブタン、イソ・ペンタンと正ペンタンとの分離のように簡単な場合は両者の選択は原料の濃度、処理容量、製品純度などを考慮した上で決定されるであろう。モレックス装置の方が蒸溜装置に比べてユーティリティ消費量が本質的に少いが、容易な分離に対しては建設費が高くつくであろう。しかし複雑な分離を行なおうとすれば蒸溜法では建設費、ユーティリティ消費量が急激に嵩むが、モレックス法ではこの

第1表

PILOT PLANT SEPARATIONS ON PENTANE-HEXANE STOCKS

	Stock A-Net, Gaso, Hexanes			Stock B-Nat, Gaso, C ₅ +C ₆			Stock C-Light Rexformate		
	Feed	Denorm. Product	Normal Product	Feed	Denorm. Product	Normal Product	Feed	Denorm. Product	Normal Product
Analysis, Wt. %									
nC ₅	0.0	0.0	0.0	17.5	0.4	41.2	23.0	1.7	70.3
nC ₆	39.1	0.7	99.2	25.3	0.6	57.6	8.5	0.3	25.9
Iso-paraffins	51.8	84.4	0.7	51.5	88.2	1.1	54.0	78.1	1.7
Napthenes	9.1	14.9	0.1	5.7	10.8	0.1	6.5	9.3	0.2
Aromatics	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.9	7.0	0.1
Olefins	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.1	3.6	1.8
Total n-paraffins, Wt. %	39.1	0.7	99.2	42.8	1.0	98.8	31.5	2.0	96.2
Octane Number.									
F-1 Cl.	61.4	79.5	28.0	66.8	84.1	46.0	78.6	90.0	56.7
F-1+3ml	84.4	96.0	63.7	87.4	98.4	72.9	94.5	102.0	80.8
F-2 Cl.	59.4	80.4	25.3	—	83.6	41.9	76.0	85.9	53.3
F-2+3ml	85.3	97.4	65.3	—	101.3	75.1	95.1	101.2	—

第2表

PILOT PLANT SEPARATIONS ON GASOLINE BOILING RANGE STOCKS

	Reformate Stock D			Reformate Stock E			Straight Run Stock F		
	Feed	Denorm. Product	Normal Product	Feed	Denorm. Product	Normal Product	Feed	Denorm. Product	Normal Product
Vol. % Aroms, ASTM Distn.	53			57			4		
I. B. P.	120			142			220		
10%	166			178			250		
30%	250			230			280		
90%	331			292			317		
E. P.	420			352			363		
Wt. % n-Paraffins									
C ₅	4.4	0.4	37.1	2.7	0.2	25.4	0.0	0.0	0.0
C ₆	3.8	0.5	30.6	3.7	0.4	33.6	0.7	0.1	2.2
C ₇	2.9	0.6	21.6	3.5	0.7	29.8	3.2	0.2	10.8
C ₈	—	—	—	—	—	—	11.2	0.4	38.3
C ₉	1.3	0.3	9.4	1.1	0.4	7.4	9.9	1.9	30.0
C ₁₀₊	—	—	—	—	—	—	3.9	0.8	11.7
Total n-Paraffins, Wt. %	12.4	1.8	98.7	11.0	1.7	95.2	28.9	3.4	93.0
F-1 Clear O.N.	89.5	95.0	35.3	93.6	99.1	37.0	20.9	38.7	<0
F-1+3ml O.N.	98.2	101.3	65.3	101.2	104.9	65.2	53.8	65.7	10.3

ようなことがないから技術的にも経済的にも遙かに有利である。

第3表に示す例は第1表中 STOCK B を異性化する場合の異性化生成物の分離に両法を使用した場合の比較である。この場合のように、分離生成物を再び異性化装置で処理する場合、分離手段が蒸溜法であれば、C₆ 環状化合物が循環正パラフィン中に残存し、漸次蓄積してそのためかなり大きな異性化装置が必要となる。モレック

ス法では環状化合物はイソ・パラフィン中に残存するのでこのような問題が起らない。従つて異性化装置での建設費の節約分だけモレックス装置の建設費が安くなつたと見做すことができる。建設費、運転費、収率など全ての点についてモレックス法が蒸溜法に比し有利であることが第3表より判る。このように、モレックス法は軽質炭化水素混合物から正ペンタン、正ヘキサンを分離する場合も蒸溜法より適当で経済的な方法である。

第3表

ECONOMIC COMPARISON OF FRACTIONATION WITH MOLEX
PENEX ISOMERIZATION OF 2500 B/D OF MIXED
PENTANES AND HEXANES TO 100.3 F-1 PLUS 3 ml

	Penex With Fractionation	Penex With Molex
Investment Cost		
Penex Unit	\$ 780,000	\$ 650,000
Separation Unit	900,000	855,000
Total:	\$1,680,000	\$1,505,000
Operating Cost, Dollars/Day		
Labor and Administration	267	267
Steam	640	240
Fuel	80	72
Cooling Water	75	30
Power	84	63
Sieve Replacement	—	150
Maintenance	145	130
Local Taxes and Insurance	121	108
Total:	1,412	1,060
Yields		
Isomerized Product, B/D	2,417	2,455
Fuel Gas, 10 ⁶ BTU/D	573	298
Value of Incremental Yield, Dollars/Day		
Isomerized Product	—	239
Fuel Gcs	55	—

NOTE: 1. FRESH STOCK CHARGE RATE:
2. 500BSD

第4表

MOLEX SEPARATION OF C₇+ NORMAL PARAFFINS FROM REFORMATE

	B/C	F-1+3ml, Octane No.	Value, ¢/Gal.	Value, \$/Day
Charge	5,000	96.0	11.75	24,675
Denormal Product	4,570	99.1	13.19	25,317
Normal Product	430	—	9.63	1,739
Increase In Value				2,381
Molex-Installed Cost	\$ 800,000			
Operating Cost, \$/Day				
Labor and Administration			138	
Steam			120	
Fuel			15	
Cooling Water			26	
Power			8	
Sieve Replacement			218	
Maintenance			70	
Local Taxes and Insurance			59	
Total:			654	
Gross Profit, \$/Day			1,727	
Payout, Before Taxes and Before Royalty, Years				1.27

3-b プラットフォーミング法との組合せ^(註2)

モレックス法をプラットフォーミング法と組合せて利用すれば改質油の品質向上に有効である。

これらの組合せ法には幾種類かがあり、各製油所の特殊事情に応じてその経済性を検討することが重要である。

第2図に示したように、全ての改質油はC₅からC₉に至る正パラフィンを含む。その中で正ペンタンと正ヘキサンの総量はそれより重質の正パラフィンの総量よりも多い。

しかし重質正パラフィンのオクタン価が非常に低いので、それを除去することが品質の点より見て重要である。このような分離を蒸溜によって行なうのは実際問題として不可能である。

第4表に示す例は改質油からC₇以上の正パラフィンのみを除去する場合のモレックス法の経済性である。

これはたとえば改質装置を最高の能力と最高の苛酷度で運転している製油所で、ガソリンのオクタン価は上げたいが未だ異性化装置—改質装置—モレックス装置の完全な組合せを用いて得られる最高のオクタン価は必要でないといった場合に相当する。

すなわち改質油から重質正パラフィンを除去することによりその製油所はガソリンのオクタン価を向上せしめることができるわけである。

第4表より明らかな如く、装置の償却は非常に早い。

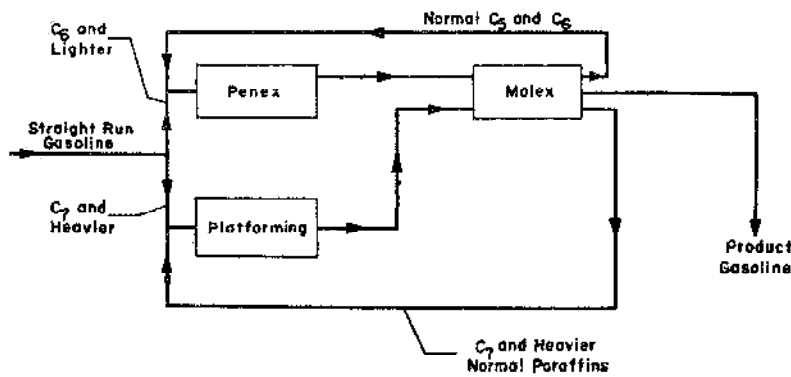
3-c ペネックス—^(註2)プラットフォーミング法との組合せ

第5図に示すような異性化法、改質法、モレックス法の組合せを用いるとどのような直溜ガソリンからも最高のオクタン価の製品を得ることができる。

第6図にC₅以上のミッド・コンチネント直溜ガソリンをこれらの諸装置で処理した場合の収率と加鉛リサーチ法オクタン価との関係を示す。点線は直溜ガソリン中のC₇以上の部分を改質し、改質油を直溜C₅及びC₆溜分と混合した場合についての関係曲線である。

目標とするオクタン価が高くなるにつれてこの三装置の組合せによる場合の方がより高い収率をあげることができる。

改質装置のみを用いた場合、到達可能な最高オクタン価は102で



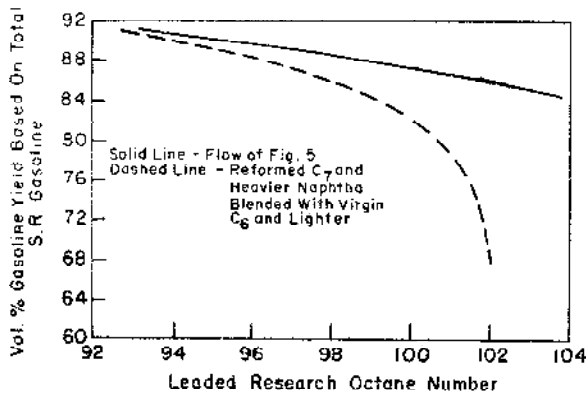
第5図

あるからこれより高いオクタン価水準では比較することは不可能である。

第5表はリサーチ法単味オクタン価93のガソリンを製造することができる改質装置にベネックス及びモレックス装置を追加した場合の経済的な検討結果である。原料はC₆, 10.4VOL.%, C₆, 14.2VOL.%を含む代表的なミッド・コンチネント直溜ガソリンである。製品正パラフィンに対して軽質燃料油の価格が用いられた。

これらの装置を追加してもその償却は非常に早いことが判る。

改質装置をより苛酷な条件で運転すれば、より高いオクタン価のガソリンを得ることができるのは確かであるが、102オクタン以上のガソリンの価格が不明であるからその場合の経済性は明らかでない。逆に改質装置をより緩和な条件で運転しても、この諸装置追加の経済性は猶良好である。例えば改質油のリサーチ法オクタン価が85の場合でも償却は1年半である。



第6図

4. 結論

以上簡単にモレックス法開発の背景及び利用法について記述したが、本装置の設置により受ける利点としては次の諸点をあげることができる。

1. モレックス法を使用して得られるガソリンはこれまでと異つた望ましい化学組成を有する。すなわち劣質な正パラフィンを含ガソリンから一括して除去することにより、高いリサーチ法オクタン価を維持しつつガソリン中のアロマチック含有量を低め、センシティブティを少くし、結果としてオクタン価増加の必要性を低減せしめ得る。

第5表作成のために用いられたと同じミッド・コンチネント・ナフサに対して作成された第7図によつて例示すれば、プラットフォーム・ベネックス・モレックスの結合装置から製造されたガソリンは改質油に比べて一定の加鉛リサーチ法オクタン価において5乃至7%だけアロマチック含有料が少い。

第3図によれば、このアロマチック含有量の減少によりセンシティブティが1だけ下ることになる。

さらに改質装置にベネックス及びモレックス装置を追加することにより、このミッド・コンチネント・ナフサについて、どのような改質装置の苛酷度においても3乃至4の加鉛リサーチ法オクタン価の増加を得ることができる。

(以下30頁へ続く)

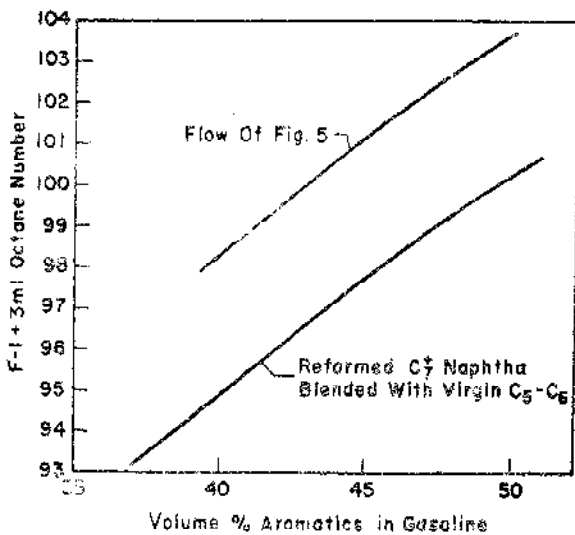
第5表

ECONOMICS OF CATALYTIC REFORMING PLUS ISOMERIZATION PLUS MOLEX

Basis: Reforming Mid-Continent Naphtha to 93 F-1 Clear Octane Number, 10,000 B/D of Full Range Straight Run Gasoline

Product Gasoline Including Light Straight Run	Reforming only	Reforming Plus Isomerization Plus Molex
F-1 4.3ml Octane Number	96.9	102.1
Barrels/Day	8,776	8,530
Value, \$/Gal.	12.10	15.56
Value, \$/Day	44,600	56,071
Incremental Product Value, \$/Day		11,471
Incremental Operating Cost, \$/Day		1,710
Gross Profit, \$/Day		9,761
Incremental Investment		\$2,411,000
Payout On Incremental Investment Before Taxes and Royalty, Years		0.68

(50頁より続く)



第 7 図

2. 副製品である正パラフィン¹⁾は工業的には全く新しい製品で、これに対しては特殊な用途が開かれるかも知れない。たとえば、アルコール、アルデヒドの如き直鎖状有機化合物合成原料となり得るし、また分解が容易に行なわれるのでエチレンなど製造のための高温熱分解装置の原料として望ましい。また、単位重量当りの発熱量

が他の炭化水素に比し最も高いのでジェット燃料、ロケット燃料として有用であろう。勿論改質装置へ循環しても有益であるがその物理的、化学的特性を利用して他の用途に使用することも有意義である。

- (註) 1. レックスフォーミング装置で製造されたガソリンで、改質油中の高オクタン成分のみを抽出して得られたもの。UOP社が特許を所有する。
 2. UOPの発明によるナフサの改質装置でわかも多数稼働中である。
 3. 正パラフィンの異性化装置である。UOP社が特許を所有する。

以上3装置の詳細については筆者宛御問合せ下さい。