

# 石油熱分解ガス中のアセチレンの濃縮精製法

千代田化工建設KK研究所\* 十 川 透\*\*

## 1. 緒 言

最近におけるアセチレン系の有機合成化学工業の飛躍的な発展に伴い合成化学用のカーバイトの需要は逐年増加の一途をたどっている。戦後カーバイト業界においても前世紀的産業から脱皮して大型密閉炉の採用等により合理化の努力は進められているが、高騰する電力料金より考え操業率の向上にも限度があり今後の激増するアセチレンの需要に対しては石油系のアセチレンにその優位を譲らざるを得ないものと思われる。

石油系原料を熱分解したガス中のアセチレンの濃度は10%前後でこれを合成原料として使用する場合はその目的に応じて精製濃縮する必要があり、その方法の適否がアセチレンの最終的な価格に大きく影響を与える。今まで文献で紹介された方法につき簡単な説明を加え利害得失を検討して見ることにしたい。

## 2. 分解ガス組成

メタンまたは石油系炭化水素を原料とするアセチレンまたはエチレンを製造する熱分解方法には各種の方法が

あり、内外の文献<sup>1)</sup>に紹介されているので、ここには説明を省略することとし、分解ガスの組成を第1表に示した。

蓄熱式とはウルフ法<sup>2)</sup>のような蓄熱炉による熱分解法で、部分燃焼式はザクセ法や S. B. A. の一型バーナーのようなメタンガスに酸素をプレミックスして特殊なバーナーで部分燃焼させ、その発熱で残りの部分を熱分解せしめるもので、欧米では戦前から工業的に実施されている。完全燃焼式は S. B. A. の二型バーナーや、イーストマン法<sup>3)</sup>のようオフガスの一部または他の燃料を酸素で完全燃焼させ、その高温燃焼ガス中に予熱した分解原料を噴射して熱分解を行わせるものである。

これ等の各方式による石油系原料の熱分解による生成ガス中のアセチレンの濃縮は7~11%に過ぎず、完全燃焼式では CO<sub>2</sub> が10%以上含まれている。またナフサ等石油溜分、LPG等を原料とすれば有機合成化学原料としてアセチレンにも劣らない重要なエチレンがアセチレンと同量以上に得られ、これを分離精製しないとこの方法は経済的に企業化し得ないことはいうまでもない。またこの表には示していないが、メチルアセチレン、ダイアセチレン、ビニルアセチレン等の高級アセチレンや、アレン、ブタジエン等のダイオレフィン等が少量含まれている。

これ等の分解ガスからアセチレンを濃縮するには選択的溶剤を使用する吸収法または吸着材を使用するハイパーソープション法が使用される。エチレン分離のため使用される深冷分離法はアセチレンの場合一般に使用されない。これはアセチレンは-81.5°Cで凝固することと1.5気圧以上の分圧で分解爆発のおそれがあるためである。

工業的に実施されているのは専ら選択的溶剤を使用する吸収法であり、ジメチルホルムアミド(以下 D. M. F と略称する)を用いる法、液安を使用する S. B. A 法、メタノールを使用するモンテカチニー法等がある。

第1表 アセチレン製造法別、ガス組成 (vol %)

	蓄熱式		部分燃焼式		完全燃焼式 (A)		完全燃焼式 (B)	
	分解ガス	廃ガス	分解ガス	廃ガス	分解ガス	廃ガス	分解ガス	廃ガス
CO <sub>2</sub>	1.2	1.3	4.3	—	14.7	—	10.6	—
CO	7.0	7.9	26.0	29.6	6.0	13.9	13.1	16.5
H <sub>2</sub>	55.1	61.7	53.6	61.0	33.7	57.3	36.4	53.2
CH <sub>4</sub>	15.5	17.5	5.7	6.5	18.1	28.8	15.0	21.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.2	3.6	—	—	16.7	—	11.2	0.3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	11.0	0.2	7.8	—	9.1	—	9.8	—
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.2	0.2	—	—	1.0	—	—	—
其 他	7.0	7.6	2.6	2.9	0.7	—	3.9	8.1
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

(備考) 完全燃焼式 (A) はエチレン対アセチレン比が 2/1 (B) は 1/1 の場合を示す。

\* 東京都神田鎌倉町7

\*\* 研究第一部長

以下簡単に各方法につき説明を加えて見る。

### 3. 選択的溶剤による精製濃縮法

3.1 選択的溶剤アセチレンの選択的溶剤として具備すべき要件を列挙すればつぎの通りである。

- (1) アセチレンの溶解度が優れていること。
- (2) エチレンの溶解度が低く選択性に勝っていること。
- (3) 化学的に安定で吸収操作条件下でアセチレン、エチレンその他のガスと反応しないこと。
- (4) 一般に使用される工業用金属材料に対し腐食性がないこと。
- (5) 沸点、蒸気圧、粘度、凝固点等の物理性状が操作条件に適していること。
- (6) 人体に対し毒性が少ないこと。
- (7) 工業的に製造容易で安価なこと。

これ等の諸条件を完全に満足する理想的な溶剤は現在までには発見されていないようであるが、(6)、(7)の条件を多少我慢すれば D. M. F は略々満足すべきものといえる。

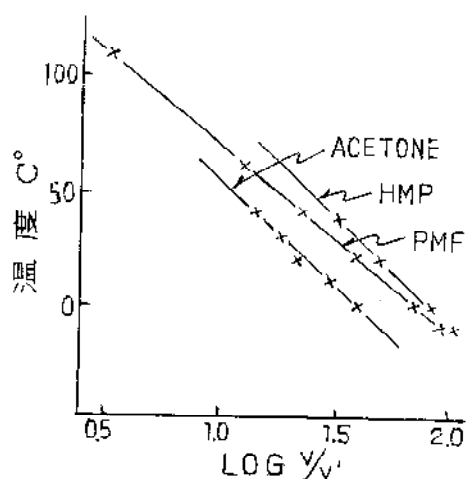
操作条件を加圧、低温下で行えばアンモニア、メタノール等も改善のものとして企業的に使用し得るものとい得る。

なお、各種有機溶剤のアセチレンに対する溶解度については旧くから各種の研究が行われているが、A. G. McKinnis<sup>4)</sup>は溶剤分子内の原子対または活性中心の Donor strengths から溶解度を表す式を提案して、著しく異なる分子構造を有する35種の溶剤につき実験値と計算値を比較し、9.6%の誤差以内に納めることを論じている。

また溶解度の温度補正につき次式を提案している。

$$\log V' = \log V + 0.0113(T - 298)$$

但し  $V'$  は 25°C における  $C_2H_2$  の溶解度  
(ml  $C_2H_2$  St. T.P/mol Solvent)



第1図 各種溶剤の溶解度の温度変化

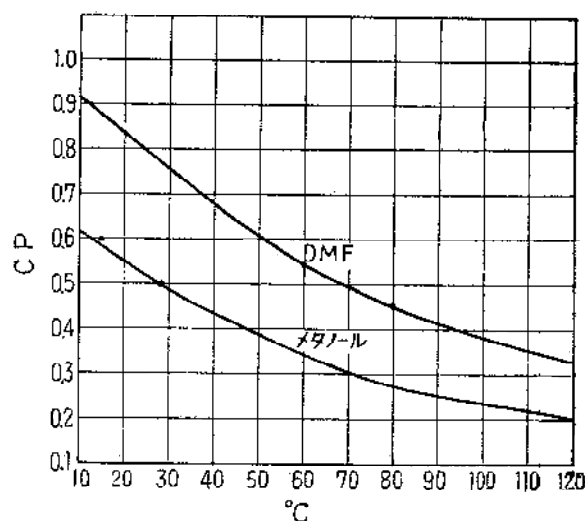
第1図にアセトン、D. M. F 及び H. M. P (ヘキサメチルホスホルアמיד) のアセチレンの溶解度の変化を示した。横軸に  $\log V/V'$  をとれば各溶剤共略々同様な温度勾配を有している。

#### 3.2 D. M. F 法

D. M. F とは先に述べたようにジメチルホルムアמיד  $[(CH_3)_2NCHO]$  の略称であり、工業的にはジメチルアミンから合成されるが未だに国産化されてはいないようである。主要な物理性状を挙げればつぎの通りである。

沸点	153°C
凝固点	-61°C
比重 $d_4^{25}$	0.944
分子量	73.09

粘度は水と同じ程度で温度に対する変化を第2図に示した。アミン特有の不快感を有し、人体に対し有毒であり皮膚を犯すので誤って触れた場合は水で洗わなければいけない。水には任意の割合で溶ける。

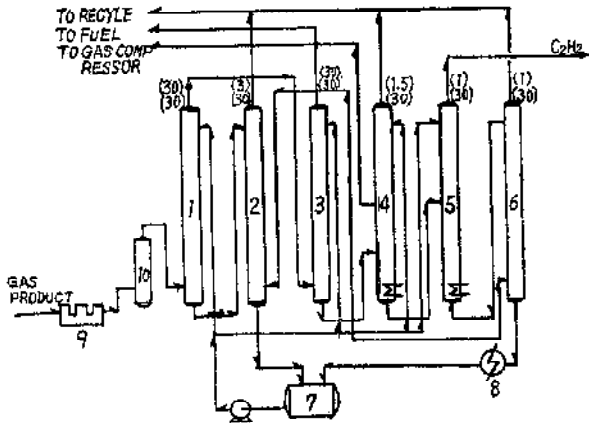


第2図 VISCOSITY OF DMF & METHANOL

アセチレンの選択的溶剤として優秀なことは古くから知られており、1959年代にデュポンが米国特許<sup>5)</sup>を得ている。従つてアセチレンの選択的溶剤としての使用法自体に関する特許はすでに消滅している筈である。

最近アメリカのウルフ社 (Wulff Process Co.) は D. M. F による常温処理による高級アセチレンをまず除き、ついでアセチレンを濃縮精製する方法でアメリカ特許を得ている<sup>6)</sup>。第3図にそのフローシートを示した。

ウルフ炉を出た分解ガスは電気収塵装置で脱塵の上ガスコンプレッサー (9) により 30atm に圧縮され冷却器で冷やされた後仰のノックアウト塔で液状物を除かれ、(1) のダイアセチレン吸収塔にかけられる。この塔ではアセチレン吸収塔の約  $\frac{1}{100}$  量の D. M. F を用い、30atm 30°C で分解ガスと向流接触させ、ダイアセチレンを除く。塔底から出た D. M. F は(2)のダイアセチレンストリッ



- (1) DI-ACETYLENE 吸収塔
- (2) DI-ACETYLENE ストリッパー
- (3) ACETYLENE 吸収塔
- (4) スタビライザー
- (5) ACETYLENE ストリッパー
- (6) DMF 精製塔
- (7) DMF タンク
- (8) DMF 冷却器
- (9) ガスコンプレッサー
- (10) ノツアウト
- ( ) ATM
- [ ] °C

第3図 ウルフ法アセチレン濃縮精製法

パーで 3 atm に減圧されダイアセチレン及び少量のエチレンプロピレンを塔頂からとり出し、リサイクルガスに加えられる。

第1塔の塔頂から出たガスは(3)のアセチレン吸収塔で同じく 30 atm で D. M. F によりアセチレンを吸収される。この塔頂から出る廃ガスの主成分は、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$  で、分解炉の加熱用燃料に用いるほか、(2)塔のダイアセチレン、(6)塔の高級アセチレンなどのストリッピングのガスとして使用される。次に(3)塔の塔底から出たアセチレンを吸収した D. M. F は、第4塔でスタビライズして、アセチレン以外のものを除く。すなわち少量の D. M. F (第3塔の約 5%) を上部から注入しながら、塔底を  $125^\circ C$  のスチームで間接加熱する。塔の中央から出るものはアセチレンを含んでいるので濃縮系内のコンプレッサーへ循環し、塔頂から出るガスはエチレンを多く含んでいるので、分解炉へ返す。塔頂の温度は  $35^\circ C$  で圧力は  $1.5 atm$  である。(4)塔の塔底から出た D. M. F は(5)塔の中央部へ供給され、アセチレンをストリップされる。このため塔圧を  $1 atm$  に下げ、塔底をスチームで  $150^\circ C$  に間接加熱する。この塔でも塔頂から少量の D. M. F を滴下して、メチルアセチレンなど溶解度のよいものを除いて、純度を向上させる。かくて塔頂から 95~99% に精製されたアセチレンが得られる。塔底から出た D. M. F は、アセチレンより溶解度のよい高級アセチ

レンを含んでいるので、最終後の(6)塔で残留ガスを完全に追出し、D. M. F は貯槽に返される。ストリッピングのためには前述した(3)塔の廃ガスを使用し、塔頂ガスは分解炉へ循環する。

D. M. F の損失はアセチレン 1 t に対し 3~5 l と称せられ、きわめて少量であるから、D. M. F は輸入品で相当に高価(約 350 円 1 l)ではあるがアセチレンの単価に与える影響は余り大きくはない。尚 D. M. F による操作は常温以上の比較的高温で操作出来ることを特長としているが、他面この為スチーム消費量が多く、また操作途中でダイアセチレン等高級アセチレン又はダイオレフィンが重合して不安定な化合物を作り、系内に滞留するおそれがあると言われる。

また、このフローシートには  $CO_2$  の洗滌工程が含まれていない。第1表に見る通りウルフ法(溶熱式)の分解ガス中には  $CO_2$  の含有量は 1.2% で僅少であるが、 $CO_2$  は D. M. F によく溶けるので最後まで残つて来る。酸素を使用する完全燃焼式の場合のように  $CO_2$  の含有量の多いガスの精製には D. M. F 処理の前に  $CO_2$  の除去を行つた法が有利なことはいふまでもない。

### 3.3 液安法

液安がアセチレンの吸収剤として優れていることは古くから知られており、第2次大戦中にはアンモニアにアセチレンを溶かして自動車用の代用燃料として使用された模様である。戦後ベルギーの S. B. A 社でナフサを熱分解したガスからアセチレンを濃縮するために液安を使用し、つぎのような利点を確認し選択的溶剤として最適であると推奨している。

- (1) 液安の低温 ( $-30^\circ C$  以下)におけるアセチレンの溶解度およびエチレンとの選択性は  $0^\circ C$  の D. M. F よりも優れている。(第5図参照)
- (2) 精製濃縮操作が低温で行われるのでダイアセチレン等高級アセチレンやジオレフィンが重合するおそれが無い。
- (3) ジアセチレンの沸点は、 $^\circ C$  でアンモニアより高くアセチレンをストリップする場合に最後に塔底に残り精製が容易である。
- (4) アセチレンがアンモニア蒸気と共存する場合加圧しても爆発するおそれが少なく安全である。
- (5) D. M. F より価額が安く入手し易い。

S. B. A 法液安によるアセチレンの精製濃縮方法について簡単に説明を加えて見よう。

熱分解ガスは水洗及び油洗によつて、カーボンとタールを除去された上、約 7~10 atm に加圧後、安水及び苛性ソーダによつて脱炭酸、脱水が行われる。安水は再生塔により再生され循環使用される。脱炭酸されたガスは

約  $-30^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$  に冷却された上、高級アセチレン、芳香族を特別なケロシンで洗滌除去される。ケロシンは脱ガス塔で抜気して更にベンゾール等を回収し、循環使用する。ケロシン洗滌塔を出た分解ガスは、更に冷却され液安により洗滌され、アセチレンを液安に吸収させ、塔頂ガスは、ケロシン洗滌塔に入る分解ガスと熱交換されて水洗塔に送られ、ガス中のアンモニヤを洗滌回収された後エチレン回収装置に送られる。塔底から出たアセチレンを吸収した液安は塔に入る液安と熱交換され、エチレンストリッパーで少量のエチレンを除かれる。塔底から出たスタビライズされたアセチレンを吸収した液安は、アセチレンストリッパーに入り最終的にアセチレンをストリップされ、塔頂ガスは水洗塔でアンモニヤを洗滌除去され99.6%の高純度のアセチレンとなる。塔底から出た液安は一部はそのまま循環使用され、一部はアンモニヤ蒸溜塔に送られ蒸溜によりアンモニヤは塔頂に、高級アセチレンは塔底に分離除去され、アンモニヤは循環使用される。各水洗塔で回収された安水は、アンモニヤ再生器に入り加圧蒸溜されアンモニヤとして再使用され、水も循環使用されるので損失は比較的少ない。

得られたアセチレンの純度は 99.6 以上と称せられ、分解ガス中のアセチレンの回収率は97%ということである。

第2表に本方法によるアセチレンの精製濃縮に必要なユティリティーを示した。液安法の有利な点については前述した通りであるが、欠点としては液安の蒸気圧が、D. M. F やメタノールに比して高く、取扱が幾分厄介であり、この回収のために予想外に多量のスチームを必要とし、D. M. F の場合と余り差がないことである。また折角多量の分解ガスを  $-30^{\circ}\text{C}$  以下に冷却して置きながらアンモニヤ回収を水洗で行うために、常温まで戻していることは、つぎのエチレンを深冷分離で行う場合、

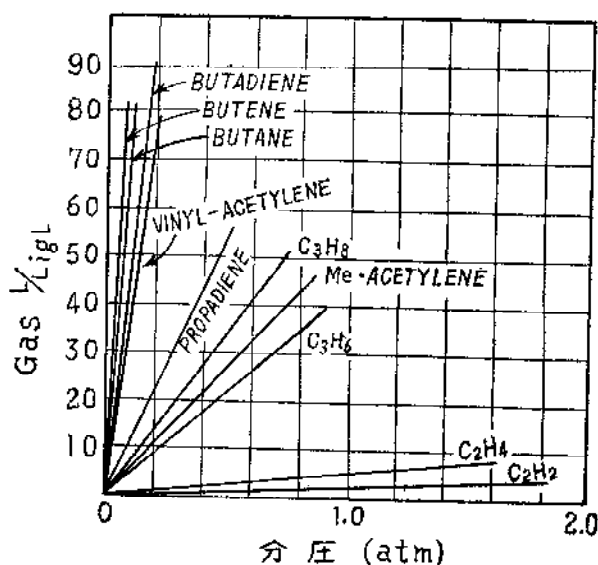
第2表 アンモニヤ法によるアセチレン精製コーティリティー ( $\text{C}_2\text{H}_2$  1 ton 当)

$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_2$	Unit	1	2
電 力	Kwh	1,410	1,880
スチーム 3 atm	Ton	2.6	2.5
25atm	Ton	8	7.2
燃 料	Kcal	—	—
冷 却 水	Ton	750	650
プ ロ セ ス 水	Ton	11	10
NaoH	kg	15	15
ケ ロ シ ン	"	25	50
$\text{NH}_3$	"	25	25

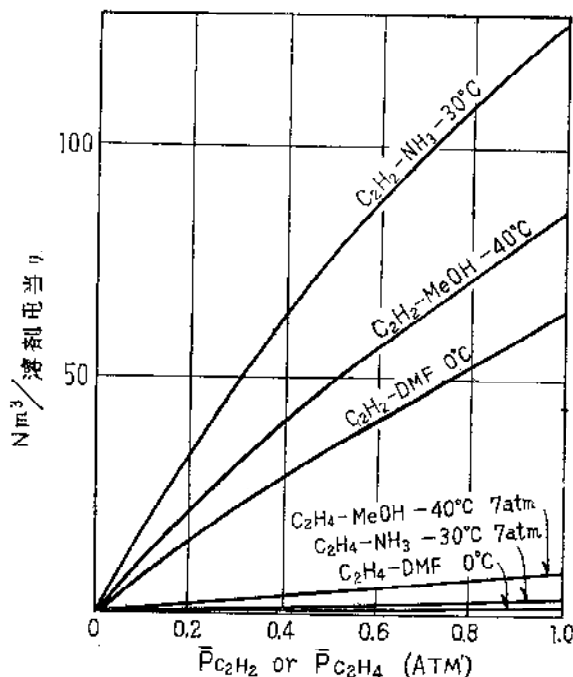
熱効力の面のみで無く、改めて脱湿工程を加える必要があり、余り感心出来ない。他の溶剤たとえばメタノール

等により低温のまま洗滌すれば、痕跡程度残っているアセチレンも除去出来て、深冷分離との結びつきは巧く行くのではなからうか。また深冷の行程中に液安分離の行程を加えることも考えられるが、上述した諸方法の内果してどの方法が有利か、さらに詳細に技術的及び経済的検討を加える必要がある。

第4図にケロシンに対する高級アセチレンおよびジオレフィン類の  $-30^{\circ}\text{C}$ 、全圧 7 atm の場合の溶解度を示した。この図を見ればこれ等の不純分を除くためケロシン洗滌が如何に有効かよく判明する。



第4図 ケロシンに対する高級アセチレン等の溶解度 ( $-30^{\circ}\text{C}$ , 7 atm)



第5図

(以下26頁へ続く)

(43頁より続く)

### 3.4 メタノール法

メタノールによる、アセチレンの精製濃縮は、イタリアのモンテカチニー社で実施している。メタノールは常温ではアセチレンのエチレンに対する選択性がよいとはいえないが、低温になるに従って、アセチレンの溶解度は著しくよくなるが、エチレンの溶解度の増加は余り多くないので、終局的には選択性はよくなっている。第5図に  $-40^{\circ}\text{C}$  7 atm におけるアセチレン、エチレンの溶解度を示した。  $0^{\circ}\text{C}$  常圧における D. M. F のアセチレン、エチレンの溶解度より共によく溶けるので選択性は劣っている。また  $-30^{\circ}\text{C}$ 、7 atm の液安と比較するとアセチレンの溶解度は、メタノールの方が低く、逆にエチレンに対してはメタノールの方が高いので、選択性については、液安が最も優れているといえる。

モンテカチニー法のメタノールによる吸収分離のフローシートは、公表されたものがないので、前の二方法と詳しい比較は出来ないが、前述したように本質的にエチレンとの選択性が十分でなく、高級アセチレン、ダイオレフィンの精製についてもより綿密に行う必要があると思われるが、説明資料が不十分で検討し得ない。結論的にいえば、天然ガスまたはメタン等を原料とする分解の場合は、これ等の不純分が少ないので十分使用し得るものと推定されるが、ナフサ等を分解した場合の生成ガスのように、エチレンや高級アセチレンが比較的多く含まれている場合には、余り推奨出来る方法ではないと思われる。只非常に有利な点は、エチレンの深冷分離と結合する場合は  $-40^{\circ}\text{C}$  ~  $-70^{\circ}\text{C}$  で、アセチレンを吸収し、水分や  $\text{CO}_2$  の完全に除かれた低温のエチレンを含むオフガスが得られることにあると思われる。またスチームやメタノールの原単位も、アンモニヤの場合より低いようである。

## 4. む す び

以上現在工業的に実施されているか或は開発中のアセチレン精製濃縮方法につき簡単に説明を加えた。各方法の特長、利害については上述した通りで各々一長一短があり、ナフサ等の石油溜分を分解原料とする場合については、どの方法も工業的実績を有していないので技術的及び経済的見地からの優劣に関する順位を論ずるのは時期尚早であると思われる。要は次のアセチレン、エチレン及び廃ガスの利用を総合的に考え、その企業形態に最も適合した、必要にして十分な方法を採用すべきである。由来アセチレン工業は、カーバイトを原料として発達した工業であるから、99%以上の高純度のアセチレンを対照として発達して来ているので、稀薄なアセチレンを原料とする方法について実績を有していない。メタンの部分燃焼によるアセチレン製造の元祖たる、ドイツの B. A. S. F ではザクセ法の生成アセチレンを薄いままで、アセトン合成原料に使用しているといわれている。

石油アセチレン製造設備において、分解部分と、精製部分に大別する時、建設費は前者を1とした場合後者は4~4.5程度となり、精製装置に要する費用は馬鹿にならない。稀薄なアセチレンの利用に関する研究を促進することも、石油アセチレンの企業化に対し重要な問題であろう。

## 文 献

- 1) Chem. Eng. News, Jun 17 76~83 (1957)
- 2) A. I. Ch. E San Francisco Meeting Sep. 14 (1953)
- 3) Chem. Eng. Progress Jan. 54 41~48 (1958)
- 4) Ind. Eng. Chem. 47 850~853 (1955)
- 5) 米国特許 2, 146, 448
- 6) 米国特許 2, 830, 677