

石油分解ガスよりオレフィンの分離について

千代田化工建設KK* 研究部長 林 建 樹

序 言

近代石油化学工業に於て、その主幹原料としての、エチレン、プロピレン等の軽質オレフィンの役割は決定的に重要である。即ち、石油化学の範疇に属する化合物の大部分は C_2 、 C_3 及び C_4 の不飽和炭化水素の結合や組合せから成り立つて居るために、先ず以つて、之等のオレフィンを分離する事が、石油化学工業に於ける重要な段階の一つとなつて居る。

一口にオレフィンの分離と云つても、その包含する分野は意外に広い。一般的に云つて、その困難さは分子量の増大と共に増加する。即ち最も簡単な分子構造を有するエチレンからブチレンに至る範囲は、単純なる蒸溜又は液体助剤を併用する蒸溜によつて比較的容易に分離せられる。助剤を併用する蒸溜とは、助剤の蒸気圧が高い場合は共沸蒸溜となり、低い場合は抽出蒸溜となる。分子量が増大するにつれて、之等の方法は不可能となり、選択的溶剤による分別抽出とか、吸着剤による分別吸着とかも考えられるが、工業的重要性は今のところ発見されていない。軽質炭化水素に対する分別吸着によるオレフィンの分離は、勿論可能であり、事実、アメリカやヨーロッパでは多少行われている。

蒸溜による分離法は、学問的には余り興味があるまいと思われる。それは全く単純なる蒸溜であつて、然も、殆んどが二成分系の、変則的なところのない、全く綺麗な蒸溜の典型的なものであるからである。然し、工業的には、この単純な方法が広く普及しているのであつて、吾々の興味を引きつけ、研究心を奮立たせる様な困難な問題があつても、それは今のところ工業的要請の域外にある。本稿では月並だが、軽質オレフィンの工業的分離法の概要を説明するに止めた。

石油分解ガスよりエチレンの分離

エチレンを石油分解ガスより分取する方法には、大体、次の四方法がある。

- 1) 低温分溜法
- 2) 分別吸収法
- 3) 分別吸着法
- 4) 分別溶解法

*東京市鶴見区鎌倉町7

1. 低温分溜法

(Low Pressure Fractionation)

本法は、所謂、ボドビールニアク低温分溜法として、炭化水素混合ガスの分析に広く用いられている方法と全く同一の原理によるものである。

先ず原料ガスは徹底的に脱水乾燥される。云う迄もなく低温に於て水分が氷結するおそれがあり、又圧力下にて水と炭化水素とは、結晶性の水和物を形成する性質があるからである。脱水剤としては、シリカゲル、アルミナゲル等の固型脱水剤の外に、エチレングリコールの如き液状脱水剤もある。

先ず($H_2 + C_4$)フラクションと C_2 フラクションとの分溜が行われる。Key Component はメタンとエチレンである。メタンをリフラックスとして用いるために、精溜塔の操作条件は頂部に於て温度 $-150^\circ C$ 、圧力 $1 kg/cm^2$ ゲージである。リフラックスとしては塔頂より溜出するメタンを圧縮し、之を $-145^\circ C$ 迄熱交換により冷却し、最後に、自己蒸発によつて $-150^\circ C$ にする。Key Component の比揮発度は5と云う大きな値であるから還流比は0.1程度で十分であり、段数も、30段止りである。

第二塔では、エチレンを塔頂より溜出し、エタン及びそれ以上の沸点を有する成分を塔底より分取する。この場合、作業圧力を高くし($25-30 kg/cm^2$)、且つ、作業温度を高く($-20^\circ C$)保つ高圧法と、圧を常圧附近($1 kg/cm^2$)に取り温度を($-100^\circ C$)附近に保つ常圧法とがある。両法を比較するに、前者は冷凍系が単純でプロパン又はアンモニアによる冷凍が容易に採用出来るが、後者は溜出物の自己蒸発及び熱交換によらなければならぬ。その反面、精溜は後者の方が容易で、例えば、前者の段数が60段に対し、後者は35段で足りる。勿論、還流比を3:1程度に考えた場合である。

材料的に特に注意すべき問題として、普通の軟鋼は、 $-30^\circ C$ 以下では、その性質が非常にもろくなり、装置として用い得なくなる。そのために低圧低温蒸溜法では、所要の部分はニッケルを含有する特殊鋼(3-4%)を用いるか、銅又はアルミニウムを用いる。然るに良く知られている様に、銅は、微量に存在するアセチレンと

結合して、極めて爆発性の強い銅アセチライドを生ずる故、厳に避けねばならない。アセチレンは一般にエチレン溜分に混入して来る。アルミニウムは、強度的に銅に対し著しく劣り、加工性も容易ではなかつたが、近年、アルゴン電弧溶接法の進歩に伴い、アルミニウムの加工は極めて容易になつた。

2. 分別吸収法 (Fractionating Absorption)

本法はメタン及びそれより軽い成分とエチレンとを分離するために、吸収油を用いて、吸収と精溜を同時に行わせる方法が比較的広く用いられている。これは後述する抽出蒸溜の範疇に属するが、エチレン含有量の小さいガスからのエチレン分取に広く用いられる方法である。前述の低圧低温分溜法では、エチレンの含量が低くなるにつれて、エチレン単位量当りの冷凍のための動力費が非常に高くなるために、一般石油分解ガスでは、本法を採用する場合が多数である。

本法では吸収塔の底部にリボイラーを有し、塔の上半部ではエタン・エチレンの吸収を行い、下半部では吸収油に同伴されたメタンを分溜して追い出す機構になつている。即ち、云いかえれば、第一塔でエタン・エチレンの吸収と、メタンのストリップングとを同時に行うわけである。作業条件としては、塔頂に供給される吸収油の温度は 20°C で、作業圧力は $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度である。塔底のリボイラーの温度は 120°C 附近に保たれる。吸収油としては、ベンゾール乃至トルオールが用いられ、必ずしも純品を必要としない。作業中の吸収油の損失は、原料ガス中に伴われて塔に入るベンゾール類の量と大体バランスしているので、長期の操業に於ても追加の必要はない。

第一塔に於てメタン以下の軽質ガスを分離した原料ガスは、第二塔に於てエタン・エチレン吸収油(プロパン・プロピレン溜分以上を含む)から分離し、第三塔に於てはエチレンとエタンとを分溜する。第三塔の作業は前項に述べた低温分溜法の場合と変わらないわけであるが、本来、本法は全体として低温を避けているので、高圧分溜法を採用し、軟鋼を機器材料とする向きが多い。即ち、第二塔に於て、塔頂温度 -8°C 、圧力 $32\text{kg}/\text{cm}^2$ の下にエタン・エチレンを他の高沸点成分から分溜し、第三塔に於ては、塔頂よりエチレンを、塔底よりエタンを分取する。之の場合の作業条件は、塔頂温度 -7°C 、圧力 $27\text{kg}/\text{cm}^2$ である。塔頂温度の調節のために、プロパン冷凍器が多く用いられる。

アセチレンは一般に $0.1\sim 0.5\%$ (Mol)の割合で分解ガスに混在している。アセチレンを除去するには、軽く水

素添加してエチレンにするか、或は、吸収塔の操作条件の調節により、吸収塔頂より廃ガスとして放出するのが一般である。混在する炭酸ガスも亦注意を払う必要がある。

3. 分別吸着法 (Fractional Adsorption Process)

活性炭、シリカゲル等の吸着剤が各種の炭化水素に対し、選択的吸着性がある事は古くより知られていたが、この原理を巧妙に連続的に応用した Hypersorption Process は注目に値する。

Hypersorption 法は米国加州の Union Oil Co. の発明で、高い塔頂より活性炭を流下せしめ、頂部で吸着を、その下部で比較的難吸着性のエチレンの脱着を、更にその下部で比較的易吸着性のプロピレンの脱着を行い、最後に加熱により完全脱着再生せる活性炭を塔頂へ送りもどす方法である。連続蒸溜は、混合成分の蒸気圧の大小による連続分離法であるが、Hypersorption 法は吸着剤に対する親和性の差を利用した連続法で、全く連続蒸溜とか、連続抽出とかの連続式物質移動プロセスと同一概念で処理される方式である。

一般にオレフィン含有ガスはブタチエン等の容易に重合する共軛二重結合を有する成分を含有しているので、これ等が吸着剤に於て重合し、活性炭を損う事が欠点とされている。

4. 分別溶解法 (Selective Dissolution Process)

適当なる溶剤を用いて、オレフィンのみを溶解する半は一応考えられるところであるが、今の処、この原理に立つ方法を見当らない。然し、液体亜硫酸にしる、フルフラールにしる、フェノール、ニトロベンゼン等、いずれもオレフィンに対する溶解度がパラフィンに対するものよりも大きいから、追求の如何によつては、前述の諸法よりもより簡単なオレフィン分離法が展開するかも知れない。

これとは多少異なる原理に立脚するもので、ドイツで発展した方法に銅塩法 (Copper Salt Process) がある。古来、第一銅イオンとオレフィンとは附加物を生成する事が認められていたが、ドイツ I.G. 社ではこれを実用化し、硝酸第一銅、エタノールアミン、アンモニアの混合水溶液を以てエチレンを溶解し、エチレンを含む水溶液の温度を上げてエチレンを放出する方法を實際 Oppau 及び Leuna で施行した。私は将来、オレフィンの分離法ではこの系統の方法が一番延びるのではないかと信じているが、現状では問題にされていない。

プロピレンの分離

プロピレンの分離は、エチレンの場合と全く同様に、類型として取扱い得る。但しプロピレンとプロパンの分離は、その沸点差が、常圧で 5.6°C 、 $35\text{kg}/\text{cm}^2$ で 9°C となるからエチレン・エタンの夫々 14.7°C 及び 24°C に比し困難となつて来るが、この程度の沸点差のものを工業的に精密分溜する事は大した困難はない。但し、分溜物の組成が95%以上は甚だ困難である。

ブチレン類の分離

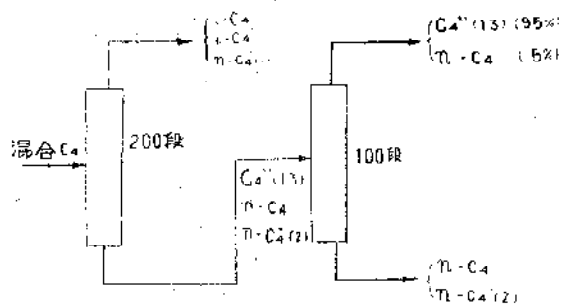
ブチレンをブタンより分離する場合には、事情は甚だ複雑となる。

C_4 炭化水素の沸点を表示すれば次表の如くなる。

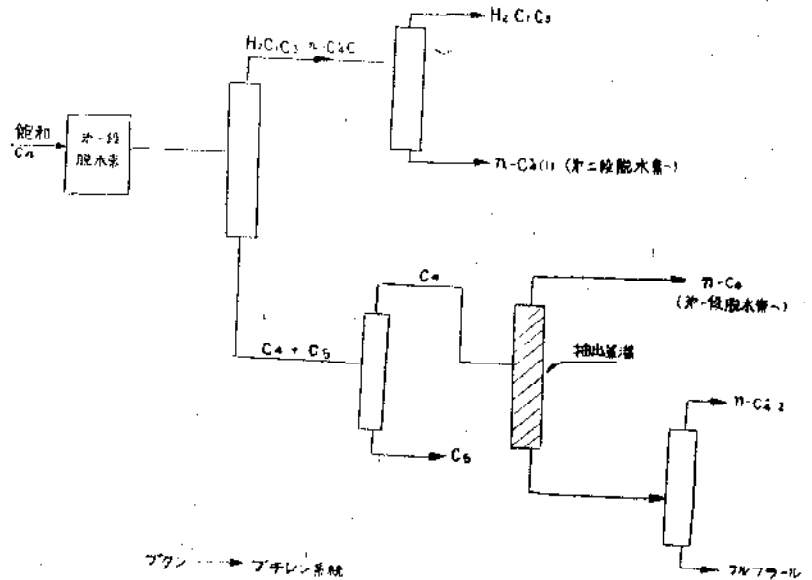
成分	沸点 $^{\circ}\text{C}$ (760mm)	比揮発度
i-C ₄	-11.7	1.209
i-C ₄ =	-6.6	1.070
n-C ₄ = (1)	-6.5	1.046
C ₄ = (1.3)	-4.7	1.000
C ₄ = (1.2)	—	—
nC ₄	-0.5	0.871
n-C ₄ = (2) Trans	+0.3	0.843
n-C ₄ = (2) Cis	+3.7	0.776

C_4 のオレフィン類の分離は、工業的には、ブタジエンの分離が最も重要な問題である。即ち、ブタンを脱水素してブチレンとなし、これを更に脱水素してブタジエンを製造し、合成ゴムの原料を供給する場合である。

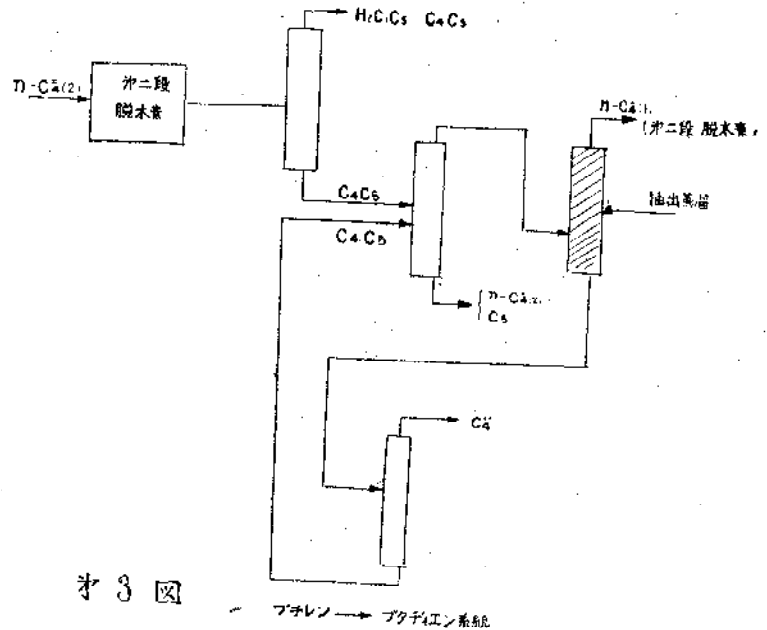
ブタジエンを分溜のみにより分離する事は原理的な困難がある。即ちブタジエンは n-ブタンと共沸混合物を形成するからである。米国に於ける初期の合成ゴム工業に於ては、ブタジエン中にn-ブタンが存在していても、漸後の工程で差支えなかつたために、初期の段階では専



第 1 図



オ 2 図



オ 3 図

ら単純なる精溜によるブタジエンの精製が行われた。その骨核は第 1 図の如き方式である。

この方式で得られるブタジエンの純度は 95% であるが、其後、更に高純度 (99% 以上) のものが要請されるにおよび、新しく抽出蒸溜法が発展した。この場合に、蒸溜助剤として用いられる液体は、n-ブタンとブタジエンとの共沸関係を破り得る程度の選択的溶解性を有るものが研究せられた結果：

a) 選択的溶解性の大きい事。

水、フルフラール、フェノール、アセトン、

b) 炭化水素そのものに対する溶解度が大きい事。

アセトン、フルフラール、フェノール、水、

c) 取扱上不快でない事。

水、フルフラール、アセトン、フェノール、
f) 価格低廉なる事。

水、フルフラール、アセトン、フェノール、
g) 沸点高く然も再生容易なる事。

水、フルフラール、フェノール、アセトン、
等の諸条件を勘案し、結局、フルフラール（水4%を含むもの）が最適である事が確定的となつた。

フルフラールを助剤として抽出蒸溜を行う場合に、各成分の比揮発度の関係は次表の如くなる：

成分	比揮発度
i-C ₄	2.6
n-C ₄	2.020
n-C ₄ [≡] (1)	1.718
i-C ₄ [≡]	1.666
n-C ₄ [≡] (2) Trans	1.190
n-C ₄ [≡] (2) Cis	1.065
C ₄ [≡] (1.3)	1.000

これより、ブタジエンの高純度のものを分取する最終的ステップとしては第2図及び第3図に示す方式が与えられる：

ブタジエン製造工程は非常に複雑であるが、オレフィン分離系統の大要は前記の通りである。いずれにしても沸点範囲の極めてせまい溜分の分離であるから、蒸溜段

数も200~100と云つた非常に高い塔が多数必要である。

アセチレンの分離

石油系炭化水素の熱分解によるアセチレンの製造は、近年次第にその重要性を認められて来た。石油系炭化水素を熱分解して得たアセチレンは、カーバイドからのものと異り、水素及び他の炭化水素を混合して居るので、その精製が問題となつて来る。勿論、出来たままの10%以下のアセチレンをそのまま用いて反応させる研究も行われている。

アセチレンの分離、濃縮は水による選択的溶解を利用する方法が取られて来たが、近年、Dimethyl formamide (DMF) が優秀なるアセチレンの選択的溶解性を有する事が認められ、今後はこの溶剤が広く利用せられるであろう。

溶剤としての条件は、単に選択性が大きいのみならず、溶解度が大きい事が必要条件である。水とDMFを比較するに、選択性は水の方が大きいにもかかわらず、DMFが注目されているのは、溶解力が水の10倍以上である点である。同一量のアセチレンを溶解するのに、概略的に云つて、水はDMFに比し10倍の圧を加えるか、10倍量の溶剤を循環せねばならないから、動力費に於て当然不利な立場に立つ。

ガス状オレフィンの利用

資源技術試験所* 雨宮登三

東海硫安工業KK** 藤井正一

石油精製工業の重要な工程の1つであるクラッキングに於ては、分解ガソリンとともに副産物として分解ガスが得られる。この分解ガス中には第1表に示す様な各種のオレフィンが含まれている。(1) また近年エチレン或はアセチレンを得るための特殊クラッキングも行われる。

これらオレフィンがリフォーミングプロセスからの芳香族と並んで石油化学工業の2大主要原料であることは今更いうまでもないが、その実際の利用はすでに米国の他で大規模に実現しており、例えば1950年に米国で石油化学製品の原料として生産された各種オレフィンは第2表に示す通りであつた。(2)

第1表 分解ガス中に存在するオレフィンガス

各 称	沸 点 (°C/760mm)	臨界温度 (°C)	臨界圧力 (atm)
エチレン	-103.7	9.9	50.9
アセチレン	-83.6	39.7	62.0
プロピレン	-47.7	91.4	45.4
イソブテン	-6.6	144.7	39.5
1-ブテン	-6.5	144	—
1:3-ブタジエン	-4.7	163	42.9
trans-2-ブテン	+0.3	—	—
cis-2-ブテン	+3.7	155	—

* 埼玉県川口市
** 三重県四日市市