ナフサ分解によるエチレン製造

—昭和35年5月24日例会講演—

日本石油化学株式会社 中 島 利 幸

要旨：—エチレンは製油所の副生ガス中には少量しかふくまれていないため、その大量製造には特にこの目的のために炭化水素を熱分解しなければならない。

エチレン製造の原料はエタン、あるいはプロパンのようなLPGと石油留分あるいは原油のような液状炭化水素とに大別されるが、日本、英国、ヨーロッパなどでは主に石油留分、特にナフサが原料として使用されている。

製造方法は、ナフサを約30lb/in²g, 700~800°Cの所定条件で分解したのち、分解ガスはアセチレン、炭酸ガス、硫化水素などの不純物が除去されるよう精製され、ついで蒸留により各留分に分別される。

製造工程は分解工程、予備蒸留工程、分解ガスの精製工程、低温蒸留工程および高温蒸留工程にわかれており、低温蒸留工程では0°C以下の低温および高圧で蒸留をおこなうため、分解ガス中の水分の除去装置および大規模の冷凍装置が必要とされる。

製造工程からでる製品としては、主製品のエチレンのほか、水素のメタンの混合物である副生ガス、エタン、プロピレン、ブタジエンを相当量ふくんだC₄留分、ペンタン留分、ベンゾール、トルオールキンロールなどを多量ふくんだ高オクタン価の分解ガソリンおよび重油がある。

I. 緒 論

1920年Standard Oil of New Jerseyが製油所の副生ガス中のプロピレンからイソプロピルアルコールをつくることに成功して以来、オレフィンから各種化学製品をつくる方法が研究され、発達してきた。

しかし製油所から出る副生ガスのうちには、プロピレンを20容量%位含んでいるものもあるが、エチレンは数%にすぎない。

従つてプロピレンは、これを目的とする特別な分解を行なわなくとも得られるが、石油化学工業の大宗であるエチレン系製品の原料であるエチレンは、特にその目的のために製造されなければならない。

一方、第二次世界大戦以降の急激な石油化学工業の発展に伴う原料オレフィンの需要増大を補うためには、単に製油所からの副生ガスだけでは到底まかないきれず、ここにエチレンおよびその他のオレフィンの製造を主目的とする新たな分解法が研究され、実用化されてきた。これが炭化水素の高温熱分解によるエチレンの製造法である。

II. エチレン製造の原料

現在石油化学製品の最も重要な原料はエチレンである。このエチレンを炭化水素の熱分解によつて製造する場合には、同時にプロピレン、ブチレンおよびブタジエンが副生される。従つてエチレンを製造することがすなわちその他のオレフィンと同時に製造することになる。

エチレンを製造する原料は、各石油化学工場の規模および立地条件によつて異なるが、これを分類すると次のようになる。

(1) 製油所の副生ガス

米国のように製油能力が大きく、製油操作の際の副産物であるガスから多量のLPGが期待できる地区で利用されている。

この副生ガスは約35~40mol%のC₂およびC₃などの炭化水素および6~9mol%のエチレンを含んでいる。

(2) エタンおよびプロパン

米国のある地区のように、天然ガソリン、工場の残

余ガスまたは湿性天然ガスから抽出する方法によつてエタンおよびプロパンが安価に得られる地区で利用されている。

エタンおよびプロパンはエチレン製造にとつて最良の原料で、エチレン収率は、エタンの場合75重量%、プロパンの場合45重量%であり、これを石油留分よりの収率約20重量%と比較すると遙かに有利なことがわかる。

(3) 石油留分

日本、英国、ヨーロッパなど、製油所ガスおよび湿性天然ガスの産出量の少ない国で使用されている。

原料としてはパラフィン系ガソリン、灯油および軽油が用いられ、副産物として芳香族を多量含んだ高オクタン価の分解ガソリンが相当量製出される。

この分解ガソリンは高オクタンガソリン混合剤として、また芳香族抽出原料として使用される。

(5) 原油

原料購入の上では便利であるが、比較的多量の重油が副産物として製出されるので、余り経済的でなく、一部の場合にしか採用されていない。

以上を大別すると、エチレンの製造は、エタン、プロパン、ブタンなどの LPG を熱分解する方法と、石油留分のような液状炭化水素を熱分解する方法に区別される。現在日本では三井石油化学、住友化学、三菱油化および日本石油化学の4社でエチレンを製造しているが、いずれも石油留分であるナフサを原料としている。

Ⅲ. エチレン製造の概略

ナフサを分解してオレフィンに製品するにはいろいろの方法がおのおの特長を持つて工業的に行われており、これらの選定は原料、製品の条件などにしたがって決められる。

製造法を概略説明すると、ナフサの熱分解は吸熱反応で、しかも吸熱量が大きいため、それに必要な熱を供給しなければならない。

すなわち炭化水素はまず過熱スチームを加えながら熱分解をする。この過熱スチームは、反応物質の濃度をうすめ、また炭化水素の分圧を低下させることによつて、不適当な副反応並びに炭素化を防ぐために加えられるものである。

ついで分解ガスは炉を出るやいなや熱交換器による間接冷却により、または直接に冷却水を分解ガス中に注入することにより急冷される。これは熱分解および脱水素反応を最適の程度にとどめ、重合および環化反応などの副反応によるオレフィンの損失を防ぐため

である。この急冷された分解ガスはさらに精製された後、分離され、製品オレフィンとなる。

Ⅳ. 熱分解方式

加熱方式からすれば、外熱式と内熱式にわけることができる。

外熱式は最も普通の方法で、管状炉 coil furnace を用いるのがこれである。すなわち外部から熱せられた管の中を炭化水素を気相でととして分解する方式で、一般には触媒を使用しないが、Catarole 方式においては Cu-Fe 系触媒を使用する。この外熱管状炉式には Lummus, Foster-Wheeler, Stone & Webster など数多くの方式がある。

内熱式は被分解物を加熱体と直接接触させて分解する方式である。

外熱式では、管状炉に耐熱鋼を使用しているが、耐熱温度に制限があるため、分解温度に制限をうける。これに対し内熱式では耐熱性ボール、いわゆる pebble または砂を反応器の内部で加熱し、これを直接原料と接触させるため、分解温度を比較的高温にまで上げることができる。

この方式は Philipps 社で始められ、次いでドイツでは Otto および Lurgi 社において研究されている。

そのほか、酸素による部分燃焼によつて熱を供給する部分酸化法がある。

いずれの方法を採用するにしても、かかる熱分解において望ましい条件は、原料油に対し発生するガス量が多いこと、そのガス中のエチレンの含有率が大いこと、アセチレンのような高度の不飽和炭化水素の生成は極力抑制され、副生油は価値が高いベンゾールおよびトルオールを多量に含んでいることなどである。

これらの関係を左右する因子は分解工程における接触時間、温度および圧力である。これら因子の相互関係については、原料油の性質にもよるので一概にはいえないが、大体次のようなことがいえる。

温度を一定とする場合、エチレンの収率に最も大きく影響するのは接触時間である。

接触時間が長過ぎると、水素およびメタン、ならびにアセチレンおよびカーボンの生成の大きくなって、エチレンの収率は低下する。

分解の最適温度は 700~800°C 付近にあるようである。

反応圧力は反応速度にほとんど影響を与えないが、1次分解生成物の縮合または重合を促進する。工業的には大体 30lb/in²g 程度の圧力が採用される。

熱分解に際し、反応油蒸気の分圧を下げる目的で稀釈剤として蒸気を使用するのが普通であるが、これは水蒸気の比熱が比較的大きいことにより、熱分解に伴う吸熱による温度降下が防がれ、また水柱ガス反応の生起によるカーボンの堆積が抑制されるという効果がある。

次に重質ナフサを使用した場合の分解ガスの組成の 1 例を示す。

第 1 表 重質ナフサ分解による分解ガスの組成

原 料 油	重質ナフサ		軽 油	
	低転化	高転化	低転化	高転化
転 化 度	分解ガス組成 (重量%)			
水 素	0.4	0.8	0.2	0.5
メ タ ン	6.2	10.9	6.1	9.0
エ チ レ ン	11.8	22.5	11.0	21.3
エ タ ン	3.0	2.4	4.0	3.1
プロピレン	10.5	12.0	10.6	14.6
プロ パ ン	0.4	0.4	0.9	0.6

V. 分解ガスの精製

エチレンを原料とするポリエチレン、酸化エチレンなどの製造においては触媒を利用するが多いが、硫化水素などイオウ化合物の存在はしばしば触媒の機能を害し、また装置の腐食を早める。なおアセチレンおよび炭酸ガスも接触反応の触媒毒となる場合が多い。

つぎに分解ガス中の水分の存在は、分解ガスの低温蒸留の過程において氷晶あるいはガス水和物を生成して弁の開塞など致命的な故障の原因となる。

したがってガスの分離を円滑にし、エチレンを有効に利用するためには、脱水、脱アセチレン、脱硫などの精製が必須条件となってくる。

(1) 分解ガス中の水分の除去

脱水は、ガス分離に低温分留法を採用する場合、特に重要な操作で、基本的には次の 4 法に大別できる。

- (イ) 冷却法、(ロ) 冷却を伴う圧縮法、
- (ハ) 吸着法、(ニ) 吸収法。

もちろんこれらの方法の 2, 3 を組合せたり、併用することもできる。

(2) アセチレンの除去

エチレンを合成原料として使用する場合、接触反応における触媒の寿命を保持するため、アセチレンは除去しておく必要がある。しかしながら、オレフィンガス中のアセチレンは、物理的な普通のガス分離によつては完全に分離除去することが困難である。

高純度のエチレンを得るためのアセチレン除去法としては、(イ) 接触水素添加法、(ロ) 溶剤抽出法、(ハ) 部分酸化法などがあるが、(イ) が主として行われ、(ロ) も欧州では行われているようである。

(3) イオウ化合物の除去

分解ガスに伴なってくるイオウ化合物は硫化水素などが多く、これらはカセイソーダ洗浄によつて除かれる。

VI. 分解ガスの分離、精製

ガス分離には低温分留法が最も広く適用されている。その他、吸収法、抽出法、吸着法、化学分離法等の方法もあるが、これらは省略して低温分留法についてのみ述べる。

低温分留法は本質的には石油精製の基本作業である分別蒸留と同じであつて、ただ対象が主として $C_1 \sim C_4$ のガス状炭化水素であり、これらを液体において処理するため適当な圧縮と冷却が必要とされる。すなわち低温分留操業においては普通の蒸留の場合と同じく、精密分留における技業上の複雑さに加えて、(イ) ガスの圧縮、(ロ) 水分の完全除去、(ハ) 冷却効果、(ニ) 低温に耐える材質の選定などに特別の工夫考慮が必要である。

低温分留装置の設計は原料ガスの組成および装置の種類、要求される製品純度などによつて広く変つてくる。

Ⅶ. 熱分解によるエチレンの製造方式

熱分解によるエチレンの製造方式には Kellog, Lummus, Stone & Webster, Catarole など、各社の各種の方法がある。

しかし Catarole 方式が $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の石油留分を原料とする以外は、その他の方法では大体原料として、LPG および石油留分炭化水素のいずれでも使用し得る。

一つの製造方法についても、原料の差異によつて分解条件および製造工程が当然変えられねばならない。

各製造方式では若干の製造工程のちがいを除けば、基本作業は余り変化しないので、以下にナフサ分解によるエチレン製造の 1 方法について述べる。

Ⅷ. ナフサ分解によるエチレンの製造工程

ナフサの熱分解によるエチレン製造工程を第 1 図に示す。

製造工程は大別して分解工程、予備蒸留工程、分解ガスの精製工程、低温蒸留工程および高温蒸留工程に

第1図 エチレン製造工程図

区分される。

(1) 分解工程

原料ナフサはまず熱交換器で予熱されて分解炉に入り、分解炉中でスチームを混合された後、700～800℃の間の所定温度で分解される。

ナフサ分解の温度は普通の石油工業で用いられる分解温度よりかなり高いため、これに使用される分解炉は特別な構造が要求される。

すなわち普通分解炉管には18-8ステンレススチールが使用されるが、しかもなお局部過熱および管の表面温度の上昇を防ぐため、バーナーおよび管の配列などに特別の考慮が払われねばならない。

次にもつとも一般に使用されている SELAS 式分解炉の構造を第 2 図および第 3 図に示す。

炉の両側には多数のバーナーが均一に配置されてお

り、炉の中央に 2 並列 (条件によっては 1 列) の管が上から下に配列されている。

第3図 SELAS 式分解炉 (断面図)

第2図 SELAS 式分解炉 (側面図)

第 4 図

バーナーと管の距離は1m以下で、非常に近接している。

バーナーの先端の周囲は第3図のように耐火性磁器でかこまれており、ノズルはバーナー方向と直角に向けられて、燃焼ガスが直接耐火磁器をしやく熱し、しやく熱された磁器のふくしや熱で管を加熱するようになっている。

このため燃焼ガスの炎が非常に短く、管に直接ふれるという危険が全くない。

分解炉を出た分解ガスはただちにダウサームを使用した熱交換器により急冷された後、さらに冷却され、次の予備蒸留工程に入る。

(2) 予備蒸留工程

適温まで冷却された分解ガスは蒸留塔に入り、ここで塔頂より分解ガスとガソリンの混合物が、また塔底からは重油がぬきだされる。

塔頂からでる分解ガスとガソリンの混合物が水で常温まで冷却されると、分解ガソリンは液化し、分解ガスと分離される。

分解ガソリンは脱プロパン塔塔底液と混合された後、高温蒸留工程で処理される。

(3) 分解ガスの精製工程

分解ガスはまず圧縮機により15気圧位に圧縮された後、ソーダ洗浄器に入り、ここでソーダ液により硫化水素、炭酸ガスおよびその他の酸性物質が除去される。

ソーダ洗浄された分解ガスは次に脱水剤の入っている第一脱水装置をとおり、ここでガス中に飽和されている水分ができるだけ除去される。

これは、次の脱プロパン塔の蒸留が0°C以下という条件であるため、分解ガスに水が飽和されている場合には、この水が蒸留塔内で氷結または炭化水素と固型水和物をつくって蒸留不能になるのを防ぐためである。

脱水された分解ガスは脱プロパン塔に入り、ここで

蒸留され、塔頂からは水素、メタン、エチレン、エタン、プロピレンおよびプロパンの混合物がとられ、塔底からはC₄以上の重質物が抜きだされる。

塔底液はガソリン-ガス分離器で分離されたガソリンと混合された後にさらに蒸留される。

脱プロパン塔の塔頂ガスは次にアセチレン除去装置に入る。

アセチレン除去装置内には、アセチレンを選択的に水素添加してエチレンに変成する触媒が入っており、この触媒層を分解ガスが所定温度で通過する間にアセチレンはエチレンに変成され、除去される。この水素添加触媒には各社の触媒が使用されている。

アセチレン除去装置をでたガスは、反応中にガス中に混入した触媒粉末を除去すると同時に冷却するために、水洗塔で直接水により洗浄される。

(5) 低温蒸留工程

アセチレン除去装置をでたガスはさらに圧縮機により約30気圧に加圧された後、第二脱水装置に入る。

第二脱水装置中には第一脱水装置と同様の脱水剤が入っており、水洗塔における水洗浄によりガス中に飽和された水分ができるだけ除される。

脱水されたガスは次いで脱メタン塔に入つて蒸留される。この脱メタン塔の蒸留条件が低温蒸留工程中の最低温、最高圧の部分であり、最低温度部は-100°C位となる。

脱メタン塔の塔頂からは、水素およびメタンの混合物が副生ガスとしてとられ、塔底からはエチレン、エタン、プロピレンおよびプロパンの混合物がぬきだされる。

塔底液はつぎの脱エタン塔でさらに蒸留される。

脱エタン塔では塔頂からエチレンおよびエタンの混合物がとられ、塔底からはプロピレンおよびプロパンの混合物がぬきだされる。

この塔底液はプレピレンの純度が90~95mol%ある故、このままで化学原料として利用されるが、さらに高純度のプロピレンが要求される場合にはプロピレン蒸留塔にかけられ、プロピレンとプロパンが分離される。脱エタン塔の塔頂ガスは次にエチレン塔およびエチレン精留塔により蒸留され、エチレン精留塔の塔頂よりエチレンが、エチレン塔の塔底からはエタンが分離される。

エチレンとエタンの分離にエチレン塔およびエチレン精留塔という2つの塔が使用されるのは、エチレンとエタンの分離には100以上の蒸留段数が必要であり、これを1つの塔にした場合には塔長が非常に高く

なり、建造の上から困難があるためである。

なお比較的純度の低いエチレン (98.5%位) をエチレン精留塔の側線から 1 部をぬきだすこともある。

エチレン精留塔の塔頂ガスはさらにつぎの第二脱メタン塔にいれられ、ここでエチレン中に少量混入しているメタンを塔頂からぬき、塔底からは 99.8% の製品エチレンがとりだされる。

低温蒸留工程では 0°C 以下、 -100°C までの低温で蒸留を行うため、コンデンサーおよびクーラーには冷媒の使用が必要とされ、同時に大容量の冷凍コンプレッサーを含めた大規模の冷凍装置が設置されている。

冷媒としては、極低温部分にはエチレンが、その他の部分にはプレピレンが使用されるが、いずれもエチレン製造装置より製出されるエチレンおよびプロピレンがそのまま使用できる。

(5) 高温蒸留工程

ガソリン-ガス分離器で分離された分解ガソリンと脱プロパン塔塔底液は混合された後、脱ペンタン塔にいれられる。

脱ペンタン塔では塔頂より C_4 留分とペンタン留分の混合物を、塔底からは分解ガソリンがぬきだされる。

塔頂物は、 C_4 留分をブタジエン原料とする場合には、 C_4 留分とペンタン留分を分離しなければならないので、さらにペテン塔で蒸留し、ここで蒸頂より C_4 留分を、塔底よりペンタン留分をぬきだす。

C_4 留分とペンタン留分を特に分離する必要がない場合にはブテン塔の設置は不要である。

脱ペンタン塔の塔底からでる分解ガソリンは、この中に少量混入している重油分を去除くため、これをさらに再蒸留塔で再蒸留し、塔頂より分解ガソリンを、塔底からは重油をぬきだす。

Ⅱ. エチレン製造装置よりでる各製品

エチレン製造装置からは主製品のエチレンのほか、

副生ガス、エタン、プロピレン、 C_4 留分、ペンタン留分、分解ガソリン、重油などが製出される。

(1) エチレン

第二脱メタン塔の塔底からでる高純度のエチレンはポリエチレンその他の原料に、エチレン精留塔の側線からとれるエチレンは酸化エチレン、スチレン、その他の原料に使用される。

(2) 副生ガス

脱メタン塔の塔頂からでる副生ガスは水素とメタンの混合物であり、アンモニアおよび尿素の製造原料として使用される。

(3) エタン

エタンはそのまま自家燃料にするほか、これをエチレン製造用熱分解原料として循環使用する場合もある

(4) プロピレン

90~95mol% の純度をもっている故、そのままでもプロピレンオキシド、アクリルニトリルなどの原料として使用される。

(5) C_4 留分

C_4 留分中には 30~35mol% のブタジエンと、多量のブチレンおよび少量のブタンが含まれており、これはブタジエン製造装置で処理され、ブタジエンの回収される。

(6) ペンタン留分

ペンタン留分中には相当量のペンタジエンなどのジエン類が含まれている。

(7) 分解ガソリン

分解ガソリン中には相当量のベンゾール、トルオールおよびキシロールが含まれており、これらはいづれも抽出蒸留装置により回収されるが、一方分解ガソリンのオクタン価が非常に高いため、オクタン価向上用として他のガソリンに混合される場合もある。

(8) 重油

多環性の重油で特殊な性状をもっている。

Ethylene Production Through Thermal Cracking of Naphtha

by Toshiyuki Nakajima

(Nippon Petrochemicals Co., Ltd.)

SYNOPSIS:— The outline of ethylene production through naphtha cracking, especially by the Stone & Webster process, is given.

The process is to crack the naphtha at the fixed condition of about 30lbs/sq.in.g. and $700\sim 800^{\circ}\text{C}$, then the pyrolysis gas is purified by removing the acetylene, carbon dioxide and hydrogen sulfide and fractionated into various products. The entire production process is made up of the cracking process, pre-fractionation process, gas treating process, low temperature fractionation process, and high temperature fractionation process. The low temperature fractionation process, where the fractionation is carried out under the condition of low temperature below 0°C and high pressure, requires a removal unit of contained water and a refrigeration unit with a large capacity.

Beside the main product of ethylene, residue gas which is a mixture of hydrogen and methane, ethane, propylene, C_4 fraction containing considerable amount of butadiene, pentane fraction, cracked gasoline which has a high octane value and is rich of benzene, toluene and xylene, and fuel oil are produced from this process.