炭化水素高温熱分解の最近の進歩*

功 刀 泰 碩**

1. 結 言

石油系炭化水素の高温熱分解によるアセチレン、エチレン、プロピレンなどの製造方法に関する研究はわが国ではブームが終って一段落した感じであるが、世界的に見るとこの数年新しいプロセスの発表が相継ぎ、また既知のプロセスで新たに工業生産に入ったものなどもあってまさに百家争鳴の観を呈しており、たとえば昨年の世界石油会議ではこの関係の論文は実に5編にのぼったほどなので、ここにその最近の進歩を概観してみたい。

これらの研究の動向を見ると大別して三つの方向が見られる。第一は電弧法の発展であって du Pont の改良電弧法、チェコスロバキヤの Brno 法、Knapsack-Griesheim 法などは従来電弧法に向けられていた経済性に関する疑問を払拭したといわれている。第二は熱分解原料として原油を使用することであって、これは従来も Sand Cracking などでは試験的にテストされていたが、最近原油の性質をよく把握して、その取扱いのむづかしさを前向きな姿勢で解決しようとする努力がなされている。第三は既成の方法におけるきめの細かい改良であって、熱分解ガスの持つ多量の顕熱の回収のためにナフサクエンチングが広く採用されるようになったし、建設費および運転費の低下などに多くの努力が払われている。

これらの最近の進歩によりアセチレンのコストは年産 50,000 トンの場合、アメリカでは 6¢/lb (48 円/kg) の大台を割るところまできており、新設のカーバイド法の 100 円/kg の半値以下になろうとしている。それにもかかわらず従来アセチレンから誘導されていた製品がエチレンやプロピレンから合成されるようになり、しかもエチレンで 4¢/lb (32 円/kg)、プロピレンで 3¢/lb (24 円/kg) という安値であるために、経済的に見てアセチレンを原料とする方法に再び戻れるかどうかは見通しがむづかしい。高温熱分解に関する基礎的事項、すなわち熱力学、反応機構、速度論などについてはすでに多数の紹介があるので、紙面の都合もあってここでは省略し、新プロセスの紹介を中心にして解説を行なうことにする。

2. 電 弧 法

直流を用いる電弧法には第二次大戦前からドイツで行なわれていた Hüls 社のメタン分解法、近くは du Pont 社の改良電弧法、Plasma Jet 法などがある。交流を用いる電弧法には古くは Schoch 法があり、また最近では Brno 法、Hüls の液状炭化水素分解法、Knapsack-Griesheim 法などがある。

一般の傾向としては整流設備の建設費が高価なために新しいプロセスでは交流を使うのが常識となっている。電弧法のメリットは他の部分燃焼法や蓄熱法に比して高温の発生が操作的に容易なこと、熱分解ガスは主に水素と炭化水素の混合物からなり、酸化炭素類、水、窒素などをほとんど含まないことなどが挙げられるが、他方電弧自体の温度をあまり変えるわけに行かないから、アセチレンとエチレンの生成割合を広い範囲で自由に変えることができないなどの特性がある。

2・1 Hüls のメタン分解法

戦前から行なわれている有名な方法で、メタンを主原料とし約 60,000 トン/年のアセチレンを生産しているといわれる。最近の進歩は電極の改良とナフサクエンチングの採用にある¹⁾。図-1は最も新しいリアクターで、電圧 7,000 ボルト、電流 1,150 アンペア、アークの長さ約 100 cm は旧型と同じであるが、陰極は底のない円筒状に変わり、その内側からパイプ状のリアクター（陽極）の中心に向って電弧が伸びる。電極は蒸発が激しいためにライフが短く、陰極は 800 時間、陽極は 150 時間で取り換えなければならない。そのために安価な鉄で作られている。

後に述べる Brno 法の説明によるとアーク用電力の 50～60% は原料ガスの予熱に使われ、熱分解に使われるのはわずかに 50～40% に過ぎない。したがって熱分解ガスを水だけで急冷したのではその顕熱はほとんど利用されずに終るので、当然のことながらナフサクエンチングが採用された。ナフサにより 1,500°C から 550°C まで下げ、続いて水を吹き込んで 550°C から 200°C 以下に下げるのである。ナフサの吹込によりアセチレンおよびエチレンともに殖える。

原単位としては原料炭化水素（ナフサ共）2.90 トン、

* 昭和 39 年 8 月 27 日受理

** Taiseiki Kunugi, 東京大学工学部合成化学科

図-1 Hulse の新しいメタン分解法

図-2 du Pont の改良電弧法

図-3 プラズマジェット法

表-1 各種ガスのプラズマジェットの性質

ガス	電圧 (V)	電流 (A)	効率 (%)	エンタルピー (BTU/lb)	温度 (°K)	解離度 (%)	ガス流速 (ft/sec)
A	23.3	396	47	2,380	9,700	—	1,340
N ₂	81	145	48	4,820	5,900	8	1,300
H ₂	160	75	70	50,500	3,450	40	4,310
CO	88	75	68	5,280	—	—	—

アーク用電力 10,300 kWh, プロセス用電力 2,800 kWh, 水蒸気 1.50 トンで、これに対しアセチレン 1 トン, エチレン 495 kg, カーボンブラック 290 kg, 残渣油 150 kg, 水素 2,800 m³ を生成する。

2.2 du Pont の改良電弧法

直流電弧法としては経済的にきわめて有利であるといわれ、Montague, Mich. の 30,000 トン/年のプラントが

成功裏に数カ月来 (1963 年末現在) 運転されているという²⁾。本法は図-2 のごとくリアクターの周りに電磁コイルを 7,000 rev/sec の速度で回転させている。この電磁力の作用で原料ガスの流れの方向にアークが細長く延び、かつ円錐形に広がり、アーク自身も非常に安定になる。

急冷はプロパンやナフサを用いるものと水によるものとを併用しており、over-all のアセチレン収率は 77.8% (炭素ベース) と非常に高率であり、アセチレンの濃度も 21~22 V% と濃いことが特徴である。熱分解ガス中の CO は 0.3~0.5 V% で非常に少く、副生成物の回収装置を備えていないことを長所の一つに挙げている。アセチレン 100 lb の製造にメタン 120 lb およびプロパン 40 lb を要するに過ぎず、部分燃

焼法で使う炭化水素の半分以下であるといわれる。ただしアセチレン 100 lb の製造に必要な電力は 5.6~6.0 kWh とやや高い。しかしアセチレンの価格は表-8 に示したように非常に安い。

2.3 プラズマジェット法³⁾

物質の温度を上げて行くと分子の運動がだんだん激しくなり、6,000°K 位になるとどんな強い分子の結合でも切れて、蒸気はイオン、電子、中性原子、励起分子などの混合物になる。電子と電子の衝突や原子とイオンの非弾性的な衝突により多量の輻射熱を発生し全体がまぶしく輝く。このような状態をプラズマ (Plasma) と呼んでいる。このような状態では種々の物性が普通のガスと著しく違っており、たとえば電気や熱の伝導性が非常によいか、流体力学的性質もひどく違ってくる。プラズマの例としては火花放電、衝撃波、北極光などがある。化学操作として使えそうなのは電弧で、そのメリットは連続操作ができること、操作に融通性があること、電気の使用効率が低いことなどである。

プラズマジェット (Plasma Jet) も電弧法の一つで、図-3 にこれを利用した炭化水素分解装置の概念図を示した。加熱される熱媒体ガス、たとえば水素などは切線的にプラズマトーチ (plasma torch) に吹き込まれる。電弧は二つの電極の間に飛び、陽極の孔を通り抜けてリアクターの方へ伸びる。熱媒体ガスはトーチに切線的に吹き込まれ、内壁に沿ってぐるぐる廻りながら進みアークをプラズマ化するので、この種のものを Vortex-stabi-

lized Plasma Jet と呼んでいる。

American Cyanamid Co. の 12kW の試験装置による各種ガスのプラズマジェットの性質を表-1に示した。

さて図-3においてトーチから発生したプラズマにリアクターの部分で予熱された原料炭化水素が吹き込まれて熱分解を受ける。この場合装置が大きくなるほど両者の混合がむづかしくなり、混合が悪いとアセチレンの収率が著しく低下する。プラズマは粘性が高く、そのジェットは層流であると考えられているからである。混合の問題を避けるためにアークガス自体にメタンを使うことが試みられたが、電極上に炭素が析出して運転をしばしば中止しなければならないとか、電極の金属がカーバイドになりやすいなどのトラブルはまだ解決されていないようである。

本法によるアセチレンのコストは Hüls 社の旧式なリアクターによる電弧法よりは安くなる見通しであるが、du Pont 法その他には到底及ばないようであり、また直流を使うことやスケールアップに伴う各種の困難を考えるとアセチレン製造法としての将来性はそれほど明るいとは考えられない。

2・4 Brno 法⁴⁾

チェコスロバキヤ及びルーマニアで成功裏に行なわれていると伝えられる方法で、交流電弧を使うのが特色である。直流法では整流設備が建設費の約30%を占めると称せられているのでその分の建設費は節減されることになる。本法では安定したアークを得るために変圧器の二次側に直列にリアクタンスを入れ、高周波の高圧の発振衝撃電流によりアークを出す。このような工夫でアーク用電力が約20%減少できたといわれる。

なお本法は自ら Two-stage process と称しているが、それは急冷をナフサおよび水の両方で行なっており、しかもこれを採用したのが他法に比しかなり早かったので、敢えて歌い文句に選んだものと思われる。以上のような工夫によりアセチレンおよびエチレン（生成割合3:1）の合計 11b 当りの所要電力は 3.24kWh であり、旧式の Hüls 法に比しアセチレンのコストにおいて約3割安くなったと称している。

2・5 Hüls の液状炭化水素分解法

液状炭化水素を電弧で熱分解する方法にはソ連の Ediger 法⁵⁾、ドイツの Kroepelin 法⁶⁾、Hüls 法⁷⁾などがある。ここには最近発表された Hüls 法について述べよう。リアクターは図-4のごとくであって、電導性の固体粒子が固定された電極 E_1 , E_2 の間の反応室内で、液体炭化水素の流れのために浮動している。粒子の移動により粒子間に電弧が飛び液体炭化水素が熱分解を受

図-4 Hüls の液体炭化水素分解法

け、熱分解ガスは周囲の液体のためにただちに急冷される。その際生じた煤を、液をポンプ P で廻しながらフィルター F で濾過して除去する。

電源は三相交流が用いられ、電極は一つの反応器に 6 本、12 本、24 本といった具合に挿入される。試験に用いられたリアクターは内容 50l で、これに径 5~10mm の石炭コークス約 30l を入れ、常圧、1,000 V, 100 A で熱分解を行なう。熱分解ガス中のアセチレンの濃度が非常に大きいことは特徴的である。Aramco 原油を用いた場合の成績の一例を示すと次のごとくである。

アセチレン	31.2V%
エチレン	8.8
水素	46.5
メタン	4.0
エタン	0.5
高級アセチレン	4.2
“ オレフィン	2.5
“ 炭化水素	1.8
窒素	0.5
計 100.0	

アセチレンとエチレンの重量比は約 3.3 で、煤の生成量は 20g/kWh である。アセチレン+エチレンを計 100 kg 製造すると煤泥約 150 kg が浮別される。その組成は煤 21 kg, コークス粉 54 kg, 原料油 75 kg である。熱分解に必要な原油は 200 kg であるから、結局 275 kg の原油が使われることになる。また所要電力はアセチレン+エチレンの 1kg 当り 8.90kWh である。

2・6 Knapsack-Griesheim 電弧法⁸⁾

WLP 法 (Wasserstoff-Lichtbogen-Pyrolyse) と称せられ、電弧で 3,500~4,000°C に加熱され原子状に解離した水素により軽質ナフサを熱分解してアセチレンおよびエチレンを得る方法である。

水素の解離熱は次のごとくであり、

図-5 高温における水素のエンタルピー

表-2 WLP 法によるナフサ分解成績

	No.1	No.2
リアクター出力 [kW]	257	1,930
使用水素 [Nm³/h]	95	484
ナフサ [kg/h]	75	765
水素の熱量 [kWh//Nm³]	2.71	4.00
分解ガス量 [Nm³/h]	194	1,435
分解ガスの組成 [V%]		
H ₂	68.26	60.31
C ₂ H ₂	14.20	13.84
C ₂ H ₄	6.50	10.48
CH ₄	8.00	9.02
C ₂ H ₆ 以上	2.56	5.58
CO	0.30	0.10
煤およびタール [W%]	0.20	0.60
C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄	67/33	55/45
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ への転化率 [%]	63.5	54.3
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ 収率 [W%]	75.2	75.0
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ 1kg 当りの消費電力 [kWh]	5.40	4.57

また温度による解離の割合は下記のごとくである。

2,500 °K	1.36%
3,000 "	8.39 "
3,500 "	29.8 "
4,000 "	64.2 "
5,000 "	98.8 "

水素のエンタルピーと温度との関係は図-5中のaのごとくなり、3,000°Kから急に大きくなり始める。アルゴンbと比較しても分るように高温の水素は熱のキャリアとして非常に好適である。

反応器は J. Langmuir が 20 年前に水素を用いる熔接法として考案した交流電弧法を改良して三相交流を使うようにした。これを図-6に示す。装置上苦心した点は熱損失を小さくするために電弧の飛ぶ空間をできるだけ小さくしたこと、炭化水素とよく混合するように高速度で水素を吹込むこと並びに電極の操作機構である。

電極のグラファイトは水冷保持されている。電極を初め接触させて点火し、次に引き離してアークを調節する。水素はリアクターの上部に吹込まれる。出力 2,500kW のリアクターには径 70mm の電極が使われ、700Nm³/

図-6 Knapsack-Griesheim 法

hr の水素が処理され、消費電力は 3.57kWh/Nm³H₂ である。また電極の消耗は 0.6g/kWh、器壁からの熱損失は全エネルギーの 7% であった。

原料炭化水素はガス状でリアクターの中腹から内壁に切線的に高速で吹き込まれ、遠心力で円錐型の内壁に沿って上方へ拡がり、反応室の上端で向きを変えて反応室の中央部を通り抜けて下方へ進む。電弧室の上部に吹込まれ高温に熱せられた水素は反応室の上端で炭化水素と混合し熱分解を行ないながらも下方に吹き出る。反応室の内壁は常に炭化水素の蒸気と接触しており分解ガスと接触しないので、その温度はわずかに 250~300°C である。熱エネルギーを完全に利用するために反応室の下に二次反応室があって、その上端から同じ炭化水素が吹き込まれ、熱分解を受けて主にエチレンを生成する。

WLP 法の熱分解ガスには水、酸素および含酸素化合物が含まれないので、この特色を維持するために水を使わず沸点 200~350°C の炭化水素油で急冷を行なう。以下の分離は深冷法による。

ナフサについての分解成績を表-2、種々の純粋な炭化水素の分解例を表-3に示した。ナフサに対しアセチレンおよびエチレンの収率が 75W% というのは文献上例を見ない高収率であり、また消費電力も C₂H₂+C₂H₄ 1kg 当り 5kWh 前後というのは驚異的である。ただし未だ工業生産には入っていないようである。

3. 蓄熱式方法

蓄熱体の選び方によっていろいろのプロセスが考えられる。固定床では耐火煉瓦を用いるものに Wulff 法がよ

表-3 WLP 法における各種炭化水素の熱分解成績

炭化水素	メタン	プロピレン	ブタジエン	シクロヘキサン	ベンゼン	ナフサ (表-2, No.1)
生成物組成 (W%)						
H ₂	16.81	2.77	1.45	3.26	0.33	4.40
C ₂ H ₂	63.58	36.04	53.94	40.34	50.96	42.50
C ₂ H ₄	3.57	8.11	12.23	8.10	4.10	21.00
CH ₄	9.80	8.96	5.88	3.37	1.66	14.80
C ₂ H ₆ 以上	5.43	41.21	23.86	42.04	32.13	15.90
CO	—	0.22	0.36	1.30	2.79	0.40
煤およびタール	0.70	2.10	1.50	0.65	7.30	0.20
C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄	94/6	82/18	82/18	83/17	92/8	67/33
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ への転化率 [%]	67	44	66	49	55	64
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ 収率 [W%]	79	75	87	84	82	75

く知られている。移動床では耐火物のペブルを使う T. P. C. 法が報告されたが、工業的には実施されていないようである。耐火物の代りにコークスのペブルを用いる Höchst 社の方法は現在なお運転が行なわれているようである。耐火物の細い粒子を流動層に使うのは Sand Cracking として周知であるが、砂の代りにコークスの細粉を使う方法として BASF 社の原油熱分解法が最近発表された。

固定床法ではブロー、ページ、メーク、ページの切換えを行なわなければならないわずらわしさがあり、移動床法では行程の連続化はできるが大きな固体粒子の移動は工学的にトラブルが多い。

3-1 Wulff 法

Wulff Process Co. の社長 C. W. Coberly 氏が昨年末私に宛てたクリスマスの挨拶の手紙の中に「かなり大きな Wulff 式アセチレンプラントが1962年来運転されているが、これが非常に好調な結果、1963年にはアメリカの大会社数社が本プラント建設の検討を始めた。」と述べている。

Technical Week 誌⁹⁾によるとこのプラントは Union Carbide 社の South Charleston 工場にあり、アセチレンとエチレンをそれぞれ4,500トン/年製造する能力を持っており、Los Angeles のデモンストレーションプラント（アセチレン1.5トン/日）と全く同じ成績が得られている。

Union Carbide 社の見解によれば Wulff 法は20,000～30,000トン/年程度の中規模のアセチレン製造法として一番有力であるという。これより生産規模が小さいときはカーバイド法がより有利であり、50,000トン以上の大規模な場合には部分燃焼法または火炎分解法の方がよい。

1セットの炉 (paired furnaces) のマキシマムの生産量はアセチレンで4,500トン/年である。これはスイッチバルブの大きさで制限されるのであって、炉自体のスケールアップには問題がない。したがって30,000トン/年

表-4 Wulff 法による軽質ナフサの熱分解成績

反応温度 (°C)	全 圧 (lb/in ² ·Abs)	ナフサの分圧 (lb/in ² ·Abs)	収 率 (W%)			計
			C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	
855	17.9	2.85	0.9	19.2	15.3	35.4
885	18.3	3.10	1.6	25.2	14.1	40.8
940	18.1	3.02	3.6	28.9	5.1	37.6
1,015	7.33	0.42	11.8	35.4	—	47.2
1,100	7.33	0.43	24.1	19.1	—	43.2
1,190	7.33	0.43	30.3	7.1	—	37.4

のアセチレンという paired furnaces を6～7セット併設する必要がある。

ナフサを原料としてアセチレン 30,000トン/年、エチレン 30,000トン/年（これは塩ビ 140,000トン/年に相当する）を生産する場合両者の平均のコストは44円/kgと算出されている。従来から Wulff 法によるアセチレンのコストは安いということで定評があったが、いよいよ企業化に踏み出したことは注目に値する。

このように Wulff 法が再び注目されるに到った背後には近年の研究によりプロセスとしてフレキシビリティが増加したことは見逃せない。従来は原料として主に LPG の使用結果が報告されている¹⁰⁾に過ぎないが、同法のエンジニアリングを担当している Lummus 社の Bogart¹¹⁾によるとナフサやガスオイルを使用してアセチレン、エチレン、プロピレンをある程度任意の割合で生産できるようになったことが明らかになった。

表-4は軽質ナフサを水蒸気で希釈し、1,000°C 以下の場合にはほぼ常圧で、1,000°C 以上は1/2気圧で熱分解を行なった場合の one through yield を示したものである。1,000°C 以下では希釈用スチームはナフサの5倍、1,000°C 以上では16倍を使用している。アセチレンおよびエチレンの収率の和が50W%を越えていないが、この低収率の原因は水蒸気希釈にあると思う。火炎分解法でも60W%を越すのは普通であって、水蒸気のマイナスの作用を共存する水素が補っていると考えられる。

表-5はアセチレン、エチレンおよびプロピレンの生産量の代表的な組合せに対する利益率を示したものである。アセチレンおよびエチレンを同量生産するB例が経済的に一番有利なことが分る。

3・2 IRI 法

筆者らによって基礎研究が行なわれ、工業開発研究所(Industrial Research Institute, 理事長堀義路氏)において開発研究が行なわれた本法は、原料炭化水素を水素で希釈し、アルミナペブルを填めた蓄熱炉により常圧で熱分解を行ない、分解ガスを活性炭により連続的に処理してアセチレンおよびエチレンを得る方法である。基礎研究についてはすでに詳細な報告¹²⁾を発表してあるが、共存する水素がアセチレンの収率を高める効果はきわめて顕著である。

特にメタンと水素を含む原料ガスにベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素を0.1%程度均一相触媒として添加し、かつきわめて微細な粉体を少量ガス中に懸濁して置いて熱分解を行なうと¹³⁾非接触の場合に比しメタンのコンバージョン、アセチレンの収率、分解ガス中のアセチレンの濃度が著しく大きくなることは表-6に示すごとくである。

このような接触作用が何に基づくかは遺憾ながら未だ

表-5 Wulf 法におけるアセチレン、エチレン、プロピレンの比率と利益率

Case	A	B	C	D
生産量 [MMlb/Y]				
C ₂ H ₂	100	100	50	0
C ₂ H ₄	0	100	190	200
C ₃ H ₆	0	0	0	100
利益率 [%]	15.9	19.6	11.2	9.1

表-6 IRI 法におけるメタンの接触熱分解

	No.1	No.2	No.3	No.4
触媒	なし	ベンゼン 0.13V%	なし	ベンゼン 0.16V%
粉体	なし	なし	微粉活性炭	カーボン ブラック
原料ガス				
メタン [V%]	25.6	20.6	22.0	20.3
H ₂ /CH ₄	2.85	3.71	3.54	3.73
熱電対温度 [°C]	1,400	1,405	1,405	1,405
接触時間 [秒]	0.0409	0.0303	0.0246	0.0235
生成ガス [V%]				
C ₂ H ₄	0.62	0.58	0.48	0.46
C ₂ H ₂	4.98	6.12	5.97	6.52
CH ₄	8.21	3.15	4.67	2.55
H ₂ その他	86.19	90.15	88.88	90.47
メタンの転化率 [C-ベース%]				
C ₂ H ₄	5.6	6.4	5.0	5.1
C ₂ H ₂	44.9	68.0	62.7	72.2
CH ₄	37.0	17.5	24.5	14.1
C ₃ 以上、カーボン およびタール	12.5	8.1	7.8	8.6

解明できていないが、芳香族炭化水素については、たとえば

のごとき縮合反応の過程で生ずるさまざまなラジカルがメタンの分解を促進するのであろうと考えられる。また共存する粉体はカーボンブラックでもアルミナでも差支えない点からして、電気炉から出る放射熱をガスに伝える一種の熱媒体として作用し、ガスの温度が反応管中の熱電対の温度に近くなっているのではないかと考えている。

次に水素の存在下のメタンの熱分解機構は部分燃焼法や減圧下の熱分解の場合と著しく違う。後者の場合は

のごとき逐次反応が認められているが¹⁴⁾、水素希釈法では次のような関係の場合だけ計算値と実験値がよく合い、その他の機構ではどれも合わない。

この場合の速度恒数は1,000~2,000°Kの間で次式によって与えられる。ただしTはガスの温度である。

$$\begin{array}{ll} \log k_0 = 4,283 - \frac{5,549}{T} & \text{活性化エネルギー} \\ & 25.4 \text{ kcal/mole} \\ \log k_1 = 7,473 - \frac{11,116}{T} & 50.8 \text{ " } \\ \log k_2 = 12,671 - \frac{17,746}{T} & 81.2 \text{ " } \\ \log(k_2 + k_3) = 13,283 - \frac{18,759}{T} & 85.7 \text{ " } \\ \log k_4 = 4,275 - \frac{5,203}{T} & 23.8 \text{ " } \end{array}$$

工業開発研究所で設計されたメタン用の工業炉の一つを示すと図-7のごとくである。ab, bc, 各1m, ad 5mの柱状のリアクターをユニットとし、これを横に多数つないでコークス炉のごとくする。一つのユニットはアセチレン1,000トン/年の能力を有するので、20,000トン/年の工業炉ならユニットが20個つながることになり長さも約20mとなる。

ユニット内には径10mm位のアルミナペブルを充填し、中腹の燃料パイプeから燃料を吹き込み、fから空気を送って燃料のペブル間燃焼を行なう。ペブル層における燃料のペネトレーションは40~50cmであるからabを1mにとる必要がある。またペブル間燃焼を行なわせることにより燃焼室がなくて済み、かつ燃焼しつつペブルを加熱するので火炎温度を低く抑えることができる。パイプeはbc間に2~3本つく。運転時間はブロー

50 秒, パージ 5 秒, メイク 50 秒, パージ 5 秒で, 1 サイクルは 110 秒となる。

LPG や軽質ナフサでも水素を希釈剤として熱分解するときわめて高収率でアセチレンおよびエチレンが得られ¹⁵⁾, 蓄熱炉を使うプロセスでは耐火物のライフの点でメタンよりもこのような高級炭化水素を使う方が有利なことはいうまでもない。

本法は水素で原料を希釈するため, メタンの場合アセチレンの濃度がうすく 7V% を出ることはない。そこで分離法として吸着法を採用した。活性炭を用いてエチレンを連続的に分離するのに Union Oil Co. の Hyper-sorber 法がある。これは活性炭の移動床を採用しているが, IRI 法では吸着部も脱着部も多段の流動層を使っており, パイロットプラントでコークス炉ガスからエチレンを分離する試験 (エチレン分離能力 1 トン/日) はきわめて円滑に運転され, 所期の目的が達せられた。この方法では C_4 以上の各種炭化水素類 (高級アセチレンを含む) をあらかじめ石炭系の安価な吸着剤で除去することが必要である (この吸着剤は再生を行わず, そのまま燃料とする)。この前処理を行なっておけば爆発等の危険はなく, また活性炭自体の損耗は 1,000~2,000 時間の試験の範囲ではきわめて軽微であって, 経済性のあることが認められた。

3・3 20-Cracking 法

これも筆者の研究室で発見された熱分解法の一つであって¹⁶⁾, 軽質ナフサを水素およびメタンのほぼ同量混合物で約 5 倍に希釈し, 常圧下 900~1,000°C, 接触時間 0.1 秒前後で熱分解してナフサに対し約 50W% の収率でエチレンを製造する方法である。“20”とは C_2 (エチレン) Only の意味である。したがって少量生成するプロピレンおよびブチレンなどは燃料として扱う。エチレン 50,000 トンを生産するに要するナフサおよび製品の一例を示すと次のごとくなる。

原料ナフサ 103,000 トン	エチレン	50,000 トン
	アセチレン	7,000
	メタン	20,600
	エタン	4,260
	燃料	
	LPG	10,900
	軽質油	3,540
	重質油	6,500

現行の S & W 法では 50,000 トンのエチレンの生産に約 25 万トンのナフサを必要とすることと比べるときわめて興味深い。

本法の意義を筆者は次のように考えている。S & W 法におけるエチレン:プロピレン:ブチレン (ブタジエンを含む) の生成割合は大略 4:3:2 である。ところで各

図-7 IRI 法

石油化学センターのエチレン生産能力が 30~50 万トン/年になるのはそう遠い将来ではあるまい。そのとき上記の割合で生産される C_3 , C_4 のオレフィンをも今と同じように有効に処理することは非常に困難ではなかろうか。エチレンにくらべてその他のもの (芳香族も含めて) の需要は恐らく著しくアンバランスになるであろう。そのためにはエチレンの選択的製造法を今から開発しておくことが必要であると信ずる。

本法を実施するための工業反応装置として蓄熱炉を設計することはかなり容易であると考えている。前述の Wulff 法においても Lummus 社は同法によるエチレンの選択的製造に関心を持っていると伝えられるが, 表-4 で見るとナフサに対するエチレンの収率はせいぜい 35% どまりであり, われわれの方法よりも収率がかなり低い。

耐熱鋼に適当なものが得られるならばパイプリアクターにまとめ上げるのは安直である。その場合アセチレンをアセトンで抽出した後残ガスを深冷分離してエチレンを分離するとすると, 50,000 トンのエチレン製造に要する建設費は約 30 億円であり, エチレンのコストは約 30 円/kg である。

3・4 Sand Cracking

本法についてはすでに多数の紹介があり, かつ丸善石油化学の五井のプラントも本運転に入った由であるから, ここには第 6 回世界石油会議における Schmalfeld の報告¹⁷⁾から, 目新しい点を拾って簡単に紹介するにとどめる。

まず熱分解装置の内部の状態は図-8 のごときものである。直径数 m にも及ぶ大きな流動層を均一に操作する

図-8 サンドクラッカーの上部

図-9 原油熱分解フローシート

には図のごとくブラインド（窓の日除け）のような形のもを格子状に組合せた邪魔板 baffle を入れると非常によいとのことである。また流動層の上にナフサを吹込んで急冷を行なうことも採用されている。

本法の最初からの問題点の一つである砂の消費を減らせる試みとしてコランダムを砂の代りに使ったところ消費率は1/10位になった。さらに安価な耐火物により1/30減らすことができるようになったという。

Erdölchemie の Dormagen 工場では4基の Sand Cracker を有するエチレン年産10万トンの工場を建設中である。

3・5 炭素粒を蓄熱体とする原油の熱分解

原油を熱分解すると重質部分がコークス化する。Fluid Coking ですでに知られているように流動層でコークス化すると細粉のコークスが得られる。これを熱源の一部とするとともに蓄熱体として用い、液体溜分を熱分解して低級オレフィンを生成させるのがこの BASF 法¹⁸⁾である。同社はこのプロセスを大規模にすでに4年にわたって（1963年春現在）運転しており、2基のリアクターで計50,000トン/年のエチレンを生産していると報ぜられているが、Knapsack-Griesheim 法とともにドイツの化学技術の精華として誠に驚歎に値するものとする。

フローシートは図-9のごとくである。リアクターの下部にグリッド（火ごうし）があり、その上がコークス粒の流動層になっている。通常酸素と水蒸気はグリッドの下から吹き込まれる。グリッドの面積は5.5m²あり、グリッドの上75cmに位置するノズルから原油を水蒸気

でアトマイズして吹き込む。

熱源となるのはコークスと分解の際生ずるアスファルトリッチな残渣油の二つである。この両者を燃して4,100kcal/Nm³O₂程度を発生させている。残渣油は4のセパレーターおよび5の蒸留塔のボトムで回収され、一部は1のリアクターへ原油とともに吹き込まれ、残りは3のクエンチャーへ入って急冷油として使われる。熱分解ガスには炭素粒の微粉、煤、ダストなどが含まれるが、これがクエンチャーですっかり洗浄されるために、急冷後の油にはかかる物質が多量に含まれることになる。

リアクターの下部のグリッドに近い部分は酸化雰囲気であり、上部は還元雰囲気である。熱分解で生成したエチレンやプロピレンを燃焼でロスしないようにこの二つの雰囲気をはっきりと分離しておくことが非常に重要である。コークス中には少量の燐が含まれていて、燐の含有量が0.05%までふえると上記の二つの雰囲気はもはや分離なくなり、かなりの酸素がオレフィンと反応して、収率はエチレンで10%、プロピレンで10%以上減少する。普通のコークスの燐は0.003%程度だから両者がミックスすることはない。その場合反応温度が700℃以上ならばグリッドの上10cmまででほとんど酸素はなくなってしまう。いろいろの場合に備えて原油のノズルをグリッドから75cmの高さに定めた。

コークスの生成量および粒径に大きく影響するのはソジウムコンテンツと Conradson 残留炭素分である。アルカリの量が少なくて触媒作用がない位の場合には Conradson 炭素分が多いものほどコークスが多くなる。ア

ルカリはガス化の触媒として働くので、これが殖えるとコークスは減少する。0.02%が0.07%に殖えると原油トン当りコークスは20kg減る。また粒径はアルカリコンテストが0.02%のとき平均0.8mm, 0.1%で0.4mm, 0.3%で0.2mmであった。

また特異な事実として急冷前の熱分解ガス中の煤の濃度は全滞留時間に関係なく、流動層上部のフリースペースにおける滞留時間だけに関係するという。

原油中の硫黄が燃えてSO₂やSO₃になると腐蝕を起すばかりでなく、Sを含む樹脂状物質を生ずる重合反応を室温でも強く促進する。これを防ぐにはコークス中にアルカリを添加しておくとし黄化合物はH₂Sになるので除去が容易になる。

各種原油の熱分解成績の例を示すと表-7のごとくなる。軽質で硫黄が少く Conradson 炭素の少ないものほどエチレンの収率がよい。なお図-9の蒸溜塔5から出る Light Fraction および Naphthalene Fraction は Minas 原油の場合、前者は63W%がベンゼンなど、後者は69W%がナフタレンなどであり、分解副生油は水素が少なく芳香族に富んでいる。

4. 部分燃焼法

BASF 社のメタンの部分燃焼法については今更述べるまでもないので、ここには SBA-Kellogg 法の最近の進歩と加圧法として独自の立場を築いている Montecatini 法並びに BASF 社の原油の油中火炎分解法について述べる。最後のものは部分燃焼法の一つで、いわゆる火炎分解法 Flame Cracking には属しないと見るべきである。Höchst 法, SBA 法, Eastman 法などの火炎分解法については多数の紹介があるのでここでは触れない。

4.1 SBA-Kellogg 法

SBA 社の新しい型のメタンバーナーは図-10のごときものである¹⁹⁾。メタンと酸素の混合器は BASF 法の円錐形と異なり、図のようなパイプを多数使いガスの流速を非常に速くすることにより逆火やブレイグニションを逃げるとともに、両ガスの混合をよくすることを狙って居る。この混合器のお蔭で両ガスの予熱温度を上げることができるようになった。すなわち燃焼の誘導期の関係で BASF 法では予熱温度は600°C以下に押えられているが、このバーナーでは700°Cの予熱も可能である。もし700°Cに予熱できれば600°Cの場合とくらべて酸素で9.5%, メタンで7.0%の節約となり、分解ガス中のアセチレンの濃度は7.8%から8.4%へと増加する。なおこのバーナーでは燃焼室へじかに少量の酸素を吹込

図-10 SBA-Kellogg 法

表-7 BASF 法による原油の熱分解例

	Minas 原油	Bahia 原油	Libya 原油	重油
水素含有量 (W%)	13.5	13.8	13.7	11.6
硫黄含有量 (＃)	0.1	0.03	0.25	0.9
Conradson 炭素 (＃)	2.7	1.5	1.3	8.0
エチレン収率 (kg/トン原油)	230	235	206	153
プロピレン収率 (＃)	125	118	116	93

んで焰を安定化させている。これを pilot oxygen と呼んでおり、その量は全酸素の約1割である。

ところでこのバーナーによるクラッキングの成績みると¹⁴⁾、急冷直前のガス温が1,800°Kのときのアセチレンの最高収率は燃焼しない方のメタン（全メタンの45~50%）に対して66%であって、これ以上の成績はどういう工夫をしても得られない。しかるに次の3式

からアセチレンの最高収率を計算すると90%以上となり食違いが大きすぎる。しからば上記3反応以外にどういふ反応が大きく影響しているのであろうか。

SBA の研究によると最も重要な反応はアセチレンが消耗される反応である。これには2種類あって、一つはアセチレンの重合によるジアセチレンの生成であり、他は水によるアセチレンの酸化である。そして水による

分解反応が最も重要であることが明らかにされた。

以上のような消耗反応で生成アセチレンの実に 27% がロスしていることになる。原料炭化水素の熱分解時に水蒸気の存在するプロセスには他に火炎分解法や Wulff 法があるが、これらの諸法におけるアセチレンの収率は Knapsack-Griesheim 法 (表-3) や IRI 法 (表-6) の如く水蒸気の存在しないプロセスに比し明らかにアセチレンの収率が低い。

4・2 Montecatini の加圧法²⁰⁾

従来のメタンの部分燃焼法の熱バランスはきわめて不満足なのでこの改良研究が始められた。燃焼室から出る

1,500°C のガスのエンタルピーは 1,000 万 kcal/トン C_2H_2 に相当するが、これを水で急冷すると冷却ガスの水蒸気の分圧は 0.5 気圧になり、この露点では低く過ぎて利用価値がない。そこで同社ではメタンの部分燃焼を 3~4 気圧で行なうことを企て、種々苦心の結果アセチレン収率および副生炭素量において常圧下とほとんど変りない

図-11 Montecatini 法

結果を得ることができるようになった。しかもこの場合急冷後の水蒸気の露点は 130°C 位なので、80°C との差に含まれる水蒸気の凝縮熱を全て利用できる。

同社の分離法は 13 気圧の加圧下で CO_2 をアンモニアで除去し、アセチレンを -70°C のメタノールで抽出する。アセチレン 1 トン当りの分離に要するエネルギーは 170 万 kcal であるが、これには 125~115°C の範囲の水蒸気の凝縮熱 370 万 kcal を当てている。またアンモニアおよびメタノールの回収のための蒸溜に要する熱量 330 万 kcal は 115~85°C の範囲の水蒸気から得られる。結局プラントの運転に必要な熱量は全部で 700 万 kcal を越さないが、これを熱分解ガスの顕熱でまかなっているわけである。

バーナーは図-11 に示すごとくである。メタン、酸素混合ガスの自然発火温度は圧力が増すと低くなる。十分な収率を得るには予熱温度が 500°C 以上であることが望ましいが、酸素が 37 V% の混合ガスではすでに発火が起る。そこで種々検討の結果、混合ガスに 2% の水蒸気を添加すると発火温度が常圧の場合よりも少し高くなることが分った。このようにして加圧下の運転が可能となったのである。図の a からナフサを吹込んで 800°C 前後まで急冷し、続いて b から水を吹込んで 130°C 位まで冷却する。

加圧法のメリットはその他にも建設費や操業費が安いとか、廃ガスをアンモニアやメタノール合成に使う場合に動力費の節約になる等々があり、アセチレン 20 トン/日のごとき小規模で経済性があるという。なお圧力は更に高圧側に移行しつつあり、筆者が 1961 年に Novara の研究所を訪問したとき 10 気圧の試験プラントの建設現場を見せてもらった。

部分燃焼法の他に加圧下のナフサ火炎分解法も開発されているが、メタンの部分燃焼法とナフサクエンチングの併用の方が経済性がよいとのことである。

4・3 原油の油中火炎分解法²¹⁾

フローシートの一部を図-12 に示した。純度 98% の酸素を 600°C に予熱し、リアクター a のボトムから廻って来た原料油とバーナー b 中で瞬間的に混合して燃焼を起させ、一部を燃して発生する熱で残りの油を熱分解させてアセチレンおよびエチレンを生成させる。原油のごとく完全には揮発しない油を使うわけであるから、バーナー中では原料油は一部が液体のままで作用することになる。次にバーナーはリアクター中の油の中に挿入されているので、熱分解ガスはその顕熱でこの油の一部を熱分解するとともに急冷される。このとき煤やアスファルト質のものは洗浄されて油の中にたまる。この油は熱交換器 c で冷されて 200°C に保たれており、また液面

図-12 BASF の油中火炎分解法

を一定に保つように絶えず新しい原油が補給される。

急冷された熱分解ガスは低沸点の炭化水素で飽和されており、煤やアスファルト質を伴っているので、先ず軽質ガソリンで洗い、サイクロンで分け、水洗浄する。

リアクター中の油は原油の他に反応でできた煤、その他の固型物質、重質残渣油などを含み、それらの混合物のままでバーナーに送られて一緒に燃える。リサイクルしている間に煤は油中で一定の濃度に落ち付くが、その値は原油の種類によって異なる。

バーナーは Laval jet と称せられるもので安定な燃焼性が得られる。ガスの流速は 1,000 m/sec 以上という速さであり、そのために加圧の場合でもアセチレンコンテントがひどく落ちることはない。

Kuwait 原油について 7 psig で運転したときの分解ガスの組成は C_2H_2 8.0V%, C_2H_4 6.5V%, CO 42V%, H_2 23V%, CH_4 4.0V%, CO_2 9.0V% で、このアセチレンは原油の 16W% に相当する。分解ガス中のアセチレンの濃度は原油の種類によってあまり変らないが、 H_2/CO は著しく異なる。水素のリッチな原油では H_2/CO が大きくなる。

BASF の最初の pilot plant は原油処理量 2.4 トン/日、次のプラントは原油 36 トン/日（アセチレン 6 トン/日）で、今までに既に 2 年間（1963 年現在）支障なく運転されているという。

5. アセチレンの価格

最近のアセチレンの価格はアメリカにおいては 6¢/lb (48 円/kg) 以下ということが一つの目標になっているようである。Lobo の報告²²⁾から電弧法の代表として du Pont 法を、蓄熱法の代表として Wulff 法を、また部分燃焼法および火炎分解法の代表として SBA-Kellogg 法を選んでアセチレン 50,000 トン/年の場合についてコス

トの内訳を見ると表-8 のごとくなる。

先ず建設費を見ると du Pont 法のが非常に低廉なことが目に付く。SBA 法で酸素プラントを併設する場合の建設費は du Pont 法の約 3 倍、酸素を購入する場合でも約 2 倍に及ぶことは注目に値する。アセチレン製造の建設費のうちクラッキング部門の比率は比較的小さく、またどのプロセスを取って見ても金額に大差はない。大きい違いは熱分解ガスからアセチレンを分離精製する部門と特種な附帯設備である。部分燃焼法や火炎分解法では多量の合成ガスや燃焼ガスの中に 10% 以下のアセチレンが含まれているので分離関係の建設費が大きくなることは止むを得ない。電弧法や蓄熱法では、炭化水素の分圧を下げるのに水蒸気を用いるかまたは減圧を用いる限りにおいては、熱分解ガスはほとんど炭化水素自体の分解ガスであって、ガス量が少ない上に、炭化水素以外のものは水素が主体であり酸素化合物が少ないため分離が簡単であり、かつ廃ガス利用の立場でも有利とされている。

特種な附帯設備としては整流設備とか酸素プラントがこれに属する。電弧法では新技術はもちろん交流を使う方向に進んでおり、du Pont 法は直流電弧法として最後のものになるであろう。Wulff 法が有利な理由としては酸素プラントを必要としないこと及び分解ガス量が少く分離が簡単なことを前記の Bogart は挙げている。

原材料の関係ではメタンに比しナフサが高くつく。ただしわが国ではメタンはこれほど安くならない。Off-gas credit が火炎分解法の場合に小さいことは特徴的である。以上の各要因が重って火炎分解法におけるアセチレンは 8.28¢/lb と著しく割高になっており、同じく Höchst 社の火炎分解法でも 8.80¢/lb という数字が発表されている。ただし最近の Kellogg 社の発表によると²³⁾メタン部分燃焼法（酸素プラントを併設）の 7.74¢ は 5.73¢ に下ったという。

表-8 アセチレンのコスト

プロセス名	du Pont 改良電弧法	Wulff 法			SBA-Kellogg 法		
原 料	メタン	エタン	ナフサ	メタン	メタン	ナフサ	
酸素プラント	な し	な し	な し	あ り	な し	な し	
建設費 [万ドル]	758	1,187	1,301	2,231	1,516	1,430	
原材料費 [¢/lb C_2H_2]	0.76	1.21	2.28	1.30	2.52	3.86	
フィード炭化水素	1.30	2.08	3.35	2.00	2.00	2.86	
そ の 他	0.32	0.13	0.13	0.50	1.72	1.54	
					(酸素 1.22)	(酸素 1.11)	
オフガスクレジット	-0.86	-1.00	-1.20	-1.20	-1.20	-0.54	
ユーティリティ	3.41	1.05	1.34	1.33	0.96	0.95	
	(アーク用電力 2.21)						
人件費、メンテナンス、ローヤリティ等	0.64	1.05	1.09	1.46	1.16	1.13	
	(ローヤリティを含まず)						
固定費 (保険、諸税、償却、金利)	1.34	1.95	2.13	3.65	2.49	2.34	
計 [¢/lb C_2H_2]	6.15	5.26	6.84	7.74	7.13	8.28	

因みに新設のカーバイド法で50,000トンのアセチレンを自家製造した場合のコストは12.60¢/lb (100円/kg) となっている。

引用文献

- 1) Gladisch, H.: *Refiner*, 41, 159 (1962)
- 2) Chem. Week, Jan. 18, p. 64 (1964)
- 3) Freeman, M. P. & J. F. Skirvan: *Refiner*, 41, No. 8, 124 (1962); Anderson, J. E. & L. K. Case: *I. E. C. Process Design & Development*, 1, 161 (1962)
- 4) Cagas, F., M. Staud & A. Lazarev: *Refiner*, 41, No. 3, 161 (1962)
- 5) Andrussov, L.: *Erdöl u. Kohle*, 12, 24 (1959)
- 6) Kroepelin, H., H. Kadelbach, H. Kopsch & E. Winter: *Chemie-Ing.-Techn.*, 28, 703 (1956)
- 7) Schmidt, A., H. Schmidt & B. Hubald: *Erdöl u. Kohle*, 16, 693 (1963)
- 8) Sennewald, K., E. Schallus & F. Pohl: *Chemie-Ing.-Techn.*, 35, 1 (1963)
- 9) Technical Week, December 27, p. 27 (1963)
- 10) Bixler, G. H. & C. W. Coberly: *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2596 (1953); Bogart, M. J. P. & R. H. Dodd: *Chem. Eng. Progress*, 50, 372 (1954)
- 11) Bogart, M. J. P. & R. H. Long: *Chem. Eng. Progress*, 58, No. 7, 90 (1962)
- 12) Kunugi, T., T. Tamura & T. Naito: *Chem. Eng. Progress*, 57, No. 11, 43 (1961); 功刀泰碩, 根岸直毅, 伊藤亘, 池田正: 工化誌, 82, 1677 (1959)
- 13) 功刀泰碩, 根岸直毅: 日本特許 428,927 (1964)
- 14) Leroux, P. J. & P. M. Mathieu: *Chem. Eng. Progress*, 57, No. 11, 54 (1961)
- 15) 功刀泰碩, 根岸直毅, 渡辺桂: 石油学会誌, 3, 803 (1960)
- 16) 功刀泰碩, 根岸直毅: 日本特許 428,195 (1964)
- 17) Schmalfeld, P.: 第6回世界石油会議報告, Section N, Paper 10 (1963)
- 18) Steinhöfer, A., O. Frey, H. Nonnenmacher: 第6回世界石油会議報告, Section N, Paper 11 (1963)
- 19) Leroux, P. J. & P. M. Mathieu: A. I. Ch. E. 石油アセチレンシンポジウムの報告 (Lake Placid, 1961)
- 20) イタリアの Engineers Association に於ける Montecatini 社の報告 (November 19, 1959)
- 21) Kröper, H. & R. Platz: 第6回世界石油会議報告, Section N, Paper 9
- 22) Lobo, W. E.: *Chem. Eng. Progress*, 57, No. 11, 35 (1961)
- 23) Stormont, D. H.: *Oil & Gas J.*, 60, No. 33, 108 (1962)

化学工業における研究の工業化と外国技術の導入*

田 原 浩 一**

はじめに

日本の産業界が戦後の混乱時代から、世界中の驚異的となるほどの経済伸長を遂げて来たことは、産業技術に関連を持つものにとって、大きな誉りであるが、一方貿易の自由化に突入している現在、戦後20年の技術発達が外国技術に大きく依存してきた事実を考えると、いま一度外国技術の導入はいかなる実態であったか、これに対して国内の産業技術開発の活動はいかになされてきたかを検討することは、今後の対策を思索する上に、何らかのよすがとなろう。

当協会関東支部の行事の一つである“研究の工業化シンポジウム”のために、研究の工業化に関するアンケートを関係各会社に提出方を依頼し、その結果から、化学工業における戦後の研究から工業化までの過程の実情とその間における主たる技術的問題点をまとめた。また通産省企業局で調査集成された資料²⁾を主として、化学工業に関する外国技術の導入の実情と問題点を併せて、

上記のシンポジウムの席上筆者が講演した。若干時間が経過して、データにいささか新鮮さの乏しい感みもあるが、編集委員会からのご要望もあり、本誌に寄稿する次第である。

1. 化学工業における研究から工業化まで

上記シンポジウムのために、各社で行なわれた工業化の各段階は何時から何時まで掛ったか？ その開発過程における問題点はなんであったか？ の2点について、化学工学協会の会員会社にアンケートの提出を求めた。

内容を明確にするため、種々制限を設け、また開発段階を4つに分け、特に下に記す定義を与えた。

すなわち、**取上げる題目**は自社または国内の他機関で研究され、自社で実際に工業化したものであること。工程の改良や原料の切換えなどは除外すること。アンケート中の**実験室研究**とは新反応、新工程、新用途開発の探索、分析法の研究、工業化のための基礎データを得るためのベンチスケール、スケールアップのためのモデルテストを含む。**パイロットプラント**とは工程の全体または

* 昭和39年10月30日 受理

** 東京工業試験所 第3部第4課長