石油系芳香族炭化水素の製造法について

On the Production of Aromatic Hydrocarbons from Petroleum.

土 屋 敦 彦*

Atsuhiko Tsuchiya

石油系芳香族炭化水素については既に多くの紹介¹⁾がなされており、これらの殆どすべてが文献を基にしたもので、筆者の拙文もまたこの例に洩れないので甚だ書きにくいのであるが、当社で芳香族の生産を企図している折柄、御承知の方々には重複することばかりであろうと思うが石油系芳香族の製造法の概略を纏めて読者諸彦の御参考に供したい。実際生産に入れば詳細な報告も可能と思うが現状では少なくとも芳香族分離の過程は文献に頼らざるを得ないのでその点を了承されたい。

1. 石油系芳香族炭化水素の需給について

石油中特に揮発油中に含まれる低沸点芳香族炭化水素、就中トルエンは T.N.T. の原料として既に第一次大戦中から抽出法等によつて分離生産されていたが、1930 年代に高オクタン揮発油製造を目的とするリフォーミング法——この方法の主反応の一つはナフテンの脱水素による芳香族への転化——が発達するとともにその生成物であるリフォーメート中に含まれる芳香族の分離、利用が考えられ第二次大戦によつて異常な発展を遂げ、戦後は一般化学製品の需要増に伴い石炭系芳香族の不足を補うためこの工業は順調に発展して来て、いわゆる石油化学の原料物質としてエチレンとともに最も重要なものとなつている。

米国における芳香族炭化水素の生産量を第 1 表²⁾に示す。

第 1 表から判るように現在ベンゼンは全生産量の約 1/3、トルエンは 3/4、キシレンは約 9 割に達している。数年前にはトルエンを除けば石油系芳香族は皆無であつたことからこの工業の発展の跡が窺い知れよう。

次に通産省の算定した本邦の芳香族

需給量を第 2、第 3 表に示す。

第 2 表の 34—% というのは昭和 34 年度における需要のパーセントを示したものでベンゼンの需要は合成石炭酸、染料がそれぞれ約 1/3、合成石炭酸の大部分は合成繊維へ向けられる。トルエンは爆薬、染料、合成繊維が各 1/3、キシレンは 2/3 が塗料用、1/3 が合成繊維用である。34/30 は昭和 30 年度に対する 34 年度の増加率を示すもので全需要量においてベンゼンは 1.6 倍、トルエンは 1.7 倍、キシレンは 1.3 倍となつている。第 3 表は既存設備による供給可能量と第 1 表の需要量とを対比したものであつて各芳香族とも不足しているが、昭和 34 年度に至つてはベンゼンが約 1/3、トルエンが約 1/2、キシレンが約 8 割不足することとなる。この不足はベンゼンは合成石炭酸の需要増加、トルエンは爆薬および塗料用の増加でキシレンは合成繊維用の増加によるものである。

我国の戦後における各種工業の恢復発展は目覚ましいものであるが、さらに国力を恢復するためには安価な石油資源から芳香族を採取し高価な化学物質を生産することによりこれらの輸入減少を計るとともに、国際競争に打勝つて国外輸出をも行うべきで、かゝる意味から石油系芳香族の生産が各社で計画されていることは遅まきながら極めて有意義なことである。

2. 石油系芳香族炭化水素の製造法

石油系芳香族の生産方法は、(1) 石油を適当な方法で

第 1 表 米国の芳香族炭化水素生産量 (単位t)

		1953			1954		
		ベンゼン*	トルエン	キシレン	ベンゼン*	トルエン	キシレン
A	石油系	211,000	381,000	338,000	274,000	349,000	365,000
B	石炭系その他	702,000	134,000	35,000	519,000	125,000	36,000
C	合計	913,000	515,000	373,000	793,000	474,000	431,000
	A/C	23	74	91	35	74	91

* 三菱石油株式会社研究部
(川崎市扇町 16)

* 自動車燃料規格品を含まない。

処理して芳香族成分を増加させる化学的段階と、(2) 次いで生成した芳香族成分を分離する物理的段階とに大別される。

(1) に属するものはいわゆるリフオーミング (改質) 法であつて、単に熱のみによる熱改質法 (Thermal Reforming) と触媒を使用する接触改質法 (Catalytic Reforming) に分けられるが、収率の点から芳香族生産に用いられるのは後者に限られる。なお改質法の他に石油をクラッキングしてガスを製造する際の副産液状生成物から芳香族を回収する方法、ガスをさらに重合させて芳香族へ転化させる方法等がある。

(2) に属するものには蒸溜法、吸着法、溶剤抽出法等がある。

第2表 本邦の芳香族炭化水素需要量 (単位t)

		年 度 28	29	30	31	34	34- %	増加率 34/30
純 ベ ン ゼ ン	合成石炭酸 合成繊維 (ベン ゾール法ナイロン)	6,230	8,335	14,150	15,500	21,500	35.3	1.50
	スチレン	—	—	—	2,600	2,600	4.3	—
	染料および中 間体	—	—	—	2,640	8,800	14.4	—
	B.H.C.	16,600	12,040	14,050	14,470	16,910	27.7	1.20
	塗 料	4,950	4,200	4,220	4,400	5,300	8.7	1.25
	輸 出	2,840	1,600	1,740	1,800	1,490	2.4	0.86
純 トル エ ン	そ の 他	205	520	—	—	—	0	—
	計	3,535	3,600	3,600	3,800	4,400	7.2	1.22
	爆 薬	34,360	30,295	37,760	45,210	61,000	100.0	1.61
	染料および中 間体	1,940	2,735	2,500	2,500	3,840	29.6	1.54
	合 成 織 維	4,380	3,000	3,450	3,450	4,030	31.0	1.17
	塗 料	505	100	150	50	—	—	—
キ シ レ ン	そ の 他	750	1,380	2,000	2,170	4,280	32.9	2.14
	計	420	660	700	730	850	6.5	1.21
	塗 料	7,995	7,885	8,800	8,900	13,000	100.0	1.65
	合 成 織 維 (p-キシレン)	2,310	2,800	3,310	3,500	3,960	56.5	1.19
	そ の 他	—	60	40	—	2,340	33.5	58.6
	計	720	450	440	600	700	10.0	1.27
キ シ レ ン	計	3,030	3,310	3,900	4,100	7,000	100.0	1.29

備考：純ベンゼン中 30 年度以降は推定

第3表 既存設備による芳香族供給量と需要量との比較

		年 度 28	%	29	%	30	%	31	%	34	%
純 ベ ン ゼ ン	需 要	34,360		30,295		37,760		45,210		61,000	
	供 給	32,610	95.0	32,330	107.0	36,760	97.3	38,450	85.0	43,600	71.5
	不足(過剩)	1,750	5.0	(2,035)	(7.0)	1,000	2.7	6,760	15.0	17,400	28.5
純 トル エ ン	需 要	7,995		7,885		8,800		8,900		13,000	
	供 給	6,720	84.2	6,340	80.5	7,180	81.7	7,400	83.0	6,750	52.0
	不足(過剩)	1,275	15.8	1,545	19.5	1,620	18.3	1,500	17.0	6,250	48.0
キ シ レ ン	需 要	3,030		3,310		3,900		4,100		7,000	
	供 給	1,350	44.6	1,190	27.8	1,450	27.5	1,490	27.5	1,450	20.7
	不足(過剩)	1,680	55.4	2,120	72.2	2,450	72.5	2,610	72.5	5,550	79.3

原料とする。この場合触媒を使用することによりオクタン価を熱改質法によるよりも高めることが出来、かつ収率も良く、水素を反応系に加えることによりオレフィンを始め不飽和鎖式炭化水素が殆ど全く生成せず、また硫黄化合物は硫化水素として除去されるので現在では接触改質法が圧倒的に採用されている。

使用される触媒としては白金、モリブデン、クロム系のもの等がある。

改質法における主反応は

- (1) ナフテンの異性化反応
- (2) ナフテンの脱水素反応

(3) パラフィンの脱水素環化反応

(4) ハイドロクラッキング

(5) パラフィンの異性化反応

(6) 硫黄化合物の分解反応

等である。これらの中芳香族生産に直接関係のある反応は (2), (3) であつて次に示した式はそれらの代表的な例である。

芳香族の生産を目的とする改質法の運転に当つては(2),(3)の反応を生起させるような条件を選ばねばならないのは当然であつて、芳香族が熱力学的には高温で安定であることから条件は高温の方がよいということになる。しかし高温では触媒の寿命は短くなり、かつ収率も落ちるのでガソリン生産運転と芳香族生産運転に別けて運転されるのが普通である。勿論装置、運転方式には変りはないが、運転条件が変わるだけである。従つてこの点が石油系芳香族生産法の大きな特徴で市況によつて高オクタン揮発油生産、芳香族生産両者への転換が運転中でも容易である。

接触改質法を分類するに当つては前述の触媒の種類によるものと、触媒の使用法によるものとが考えられるが、こゝでは後者によつて、(1) 固定床式 (Fixed Bed) (2) 移動床式 (Moving Bed), (3) 流動床式 (Fluidized Bed) にわけて説明する。

2.1.1. 固定床式

2.1.1.1 プラットフォーミング (Platforming) 本法は Universal Oil Products Co. が発明した方法でプラチナを触媒とする Reforming であるところからこの名前が出ている。1949 年に Michigan 州 Muskegon の Old Dutch Refining Co. に建設されたのが最初のもので、現在米国を始め全世界で最も広く採用されていて能力も 1 基で 650 バレル/日 (約 110 kl/日) のものから大は 30,000 バレル/日 (約 5,000 kl/日) に及んでいる。

本邦においても日本石油下松、興亜石油麻里布、昭和石油川崎、三菱石油川崎の各製油所に設置され昭和 28 年末から 29 年にかけてそれぞれ運転に入つた。各社の能力は第 4 表の通りである。

第 4 表 本邦プラットフォーミング装置の能力

会 社	所 在	能 力 バレル/日	kl/日(約)
日 本 石 油	下松製油所	1,300	200
興 亜 石 油	麻里布製油所	1,300	200
昭 和 石 油	川崎製油所	1,500	240
三 菱 石 油	川崎製油所	1,500	240

本法が何故このような画期的な成功を納めたかという点、先ず第一の理由はオクタン価競争が年々激しさを加え年を追うごとに高オクタンガソリンが要求されていること (近い将来自動車ガソリンのオクタン価はリサーチ

法 100 に達するものと予想されている)。熱改質、後述の接触改質法の先駆をなしたハイドロフォーミング法等では製品のオクタン価が不十分であり、かつ経済的でなくハイドロフォーミング法以後約 10 年間見るべきリフォーミング法が出なかつたこと。接触分解法によるガソリンのオクタン価には限界があること。分解ガスを利用するアルキレーションや重合によるアルキレートやポリマー等は価格が高くかつ量的にも航空揮発油用にしか向けられない等々の理由で業界の待望の真只中に誕生したことにある。

プラットフォーミングは工業的接触改質法として最初に白金触媒を用いたものであるが、その量は 0.01~1% で残余は担体として 1~8% のハロゲン化物を含むアルミナが占めている。作業系統図は第 1 図の通りである。第 2 図はその前景である。

常圧蒸留で分溜したナフサを熱交換器で予熱しプリフラクシオネーターでさらに精溜し低、高沸点分を除き水素 (対原料油比 6 モル) と混合し加熱炉の一部を通し約 500°C に加熱、第一反応塔を通しさらに加熱炉、第二反応塔、加熱炉、第三反応塔を経てガストリッパーに入れ、水素を除きスタビライザーで低沸点成分を除き底部から製品を採取する。

収量は運転条件によつて異なるが、約 85~95% である。反応は前述の通りであるが、吸熱反応であるから温度降下がありガソリン運転の場合第一反応塔で約 30°C、第二反応塔で約 10°C 第三反応塔では殆んどない。

操業圧力は 50 kg/cm² で高压水素を使用することにより炭素が触媒上に沈着することを防いでいる。空間速度は 2~5 v/H/v で触媒の寿命は原料油処理量 35 バレル (約 6 kl) 触媒 1 ポンド、6 ヶ月の運転に耐えるといわれているが、実際にはこの倍以上、最近の報告⁽³⁾では 250 バレル (約 40 kl)/1 ポンド、2 年以上に達したこともあるという。

芳香族運転の場合は温度を高く、圧力を低くする。温度降下はさらに激しいので反応塔を 4 基備えたものもある。従つてこの場合ガソリン運転に比し処理能力は約 70%、触媒の寿命も約 70% に低下するという。しかしガソリン運転の場合の予期以上の触媒の寿命から推して芳香族の場合でも公称能力、6 ヶ月の運転が可能であろう。

芳香族の収率と温度、圧力の関係は第 5 表に示した通り温度を高くし、また圧力を低くすることにより、収率は増加する。

芳香族生産を目的とする場合、第 5 表に示したように諸条件の選定も大切ではあるが、それにもまして前述の

第1図 プラットフォーミング作業系統図

第2図 プラットフォーミング (三菱石油)

左からプリフラクシオネーター、スタビライザー、ポンプ室
上家、加熱炉。計器室はポンプ室の向う側、塔の後。反応塔
は加熱炉の向う側

第3図 プラットフォーミングの (三菱石油)
グラフィックパネル

主反応から明かなようにナフテン族に富む原料油を用いねばならない。第6表にパラフィン系、ナフテン系原料油による芳香族収率の相違を示す。

また芳香族生産においてベンゼンを目的とする場合 65~90°C 溜分、トルエンの場合 85~105°C 溜分、キシレンの場合 105~120°C 溜分を用いる。勿論これらを、別々に行うことも出来るし 65~120°C 溜分を用いてベンゼン、トルエン生産を行うことも出来る。これも特徴の一つで必要な芳香族のみを自由に選択して生産することが可能である。結局芳香族生産の場合その全収量はナフテンを多量に含む必要な分溜範囲のものがどれだけ得られるかにかまつている。

その他本法の特徴としては純度 80~85% の水素が多量に得られることでナフテン系の場合 50~270 m³/kl、普通 90~105 m³/kl、中東原油のようなパラフィン系の場合 50~70 m³/klで、水添脱硫法やアンモニア合成の水素源に利用される。

硫黄分は完全に除かれるので製品の硫黄含有量は容易に 0.005 重量%以下になる。また水素気流下の反応であるから生成物に殆んど直鎖不飽和炭化水素を含まない。これらは硝化級芳香族製造に際して、最も重要な点である。

第5表 プラットフォーミングにおける芳香族の収率と温度、圧力との関係

原料 初溜—350°F(177°C) ミッドコンチネント・ナフサ						原料 247°F(119.4°C)—404°F(206.7°C) ミッドコンチネント・直溜ナフサ				
觸媒平均温度, °C	—	434	451	467	484	圧力 psig(kg/cm ²)		900(63.3)	700(49.2)	500(35.2)
C ⁺ , 対原料, 液容量%	100	98.0	96.8	95.0	91.6	収率, 対原料容量%*	—	92.4* ¹	94.6* ²	97.3* ³
オクタン価, F-1 単味	61.0	67.5	74.0	80.5	89.0	オクタン価, F-1 単味	35.0	84.8	83.2	84.2
〃 3 cc 加鉛	80.2	85	88.0	92.5	98.5	〃 3 cc 加鉛	52.8	94.9	94.3	95.2
生成油中の芳香族含有量, %	9	19	27	35	45	対原料, 芳香族%	7.1	45.4	47.9	53.9
生成水素量, m ³ /kl	—	29.6	56.6	74.8	83.0	生成水素量, m ³ /kl		50.2	86.9	122.2

* 蒸気圧 10 ポンドのプラットフォーム、*¹ 少量の過剰ブタン生成、*² 3.5% ブタン補給、*³ 4.7% ブタン補給

第3表 プラットフォーミングによる芳香族生産量³⁾

原 油	ナ フ テ ン 系 ヴェネズエラ			パ ラ フ ィ ン 系 クワイート		
	原 料 油	プラットフォーメート 1 2		原 料 油	プラットフォーメート 1 2	
収率, c_8+ , 容量 %	100	91.8	81.6	100	85.3	76.6
沸点範囲, °C	133~190	86~211	58~224	133~192	57~208	51~212
オクタン価, F-1 単味	52.2	85.7	98.4	34.2	86.6	95.2
“ 3 cc 加鉛	73.6	94.8	102.1※	55.2	95.2	100.9※
組成:	容量% 重量%	重量%	重量%	容量% 重量%	重量%	重量%
パラフィン	39.4 36.5			66.3 63.3		
ナフテン	39.5 40.1			19.8 20.8		
芳香族	21.1 23.4	56.7	75.8	13.9 15.9	51.0	59.6
全芳香族生産可能量, 重量% ^{*1}	61.6			35.7		
“ 生産量 “		53.4	64.2		44.1	47.0
ナフテンからの生産可能量(A)	38.2			19.8		
“ 生産量(B)		30	40.8		28.2	31.1
転換率, (B/A%)		78.5	107		142	157

*1 既存芳香族およびナフテンからの芳香族生産可能量, ※ 混合オクタン価, 四エチル鉛当量は +0.23 cc, +0.08 cc

最近発表された Rexforming⁴⁾ というのはプラットフォーミングと後述のユデックスとを一つのプラントとして組合せたもので, プラットフォーメートからジエチレングリコールで芳香族を抽出した残りのパラフィン分をハイドロクラッキングおよび脱水素環化反応を起させるためプラットフォーミングへ再循環するもので, かくすることにより運転条件を緩和にすることが出来, しかも抽出工程を簡単にすることが出来るので別々に建設するより経済的で, 5,000 バレル (約 800 kl) 装置で建設費は 1 バレル当り 300 ドル (1 kl 当り約 68 万円) 操業費は 76 セント (1 kl 当り約 1,700 円) であるという。

触媒の寿命は前述のように非常に長い, 再生のため U.O.P. へ返送せねばならないので 2 回分の触媒を用意せねばならないことが本法の唯一の欠点と云える。

2.1.1.2. ハイドロフォーミング (Hydroforming)
接触改質法の最初のもので 1940 年に建設され, 第 2 次世界大戦終了時までには唯一の石油系芳香族生産装置であった。触媒は $\text{MoO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ で, 通常 4 本の反応塔に充填されていて 2 基 1 組で反応, 再生を 6~24 時間毎にサイクルタイマーで自動的に切替えて連続運転を行う。固定床再生式の通例として反応が断続的で反応塔の温度降下が著しく, そのため原料油を必要以上に加熱する必要がありブリクラッキングを起し易く収率が低下する。建設費も高く現在では時代遅れのものとなりつつある。これに代るものが後述のフルードハイドロフォーミングである。

2.1.1.3. フードリフォーミング (Houdriforming)
この方法は Houdry Process Corp. によつて 1951 年に発

表されたもので, 触媒は二元体で白金を含み Houdry Type 3 と呼ばれている。1953 年来 Sun Oil Co. で 15,000 バレル/日 (約 2,400 kl) のものが稼働されている⁵⁾。白金触媒で寿命は長く, 従つてプラットフォーミングと同様非再生式で, しかも活性が落ちた時には充填のまま再生可能であるという。加熱炉は 2 基, 反応塔は 3 基, 反応条件は 470°C~510°C, 17.5~42 kg/cm², 空間速度 1.5~5.0 v/H/v, 水素対油比 4~10 モルである。最近後述のアロソープ法と結合した Iso-Plus 型のものが発表された⁶⁾。

2.1.1.4. サイクロヴァージョン (Cycloversion)
Phillips Petroleum Co. が発明した方法で 1940 年に最初のもので建設された。本装置の特色は, (1) 揮発油, 分解揮発油, 灯, 軽油の脱硫, (2) 直溜揮発油, 直溜ナフサのリフォーミング, (3) 軽油の接触分解を行い得ることであるが, 一面各運転に特異性がなくそれぞれの専門の装置に劣るようでリフォーミングの点でも他の装置に劣り芳香族の生産には向かない。触媒は Cyclocel Grade Bauxite で装置には再生式のもの而非再生式のものとがある。

2.1.1.5. キャットフォーミング (Catforming)
Atlantic Refining Co. の方法で 1952 年建設されたのが最初である。触媒は白金, パラジウムを 0.01~2.5 %, 分解を抑制するため表面積を小さくしたシリカアルミナに沈着させたもので寿命は長く 70 バレル (11 kl) /ポンド以上で, 現場再生が可能である。本法に関する現在までの報告はすべてガソリン生産を目的とするものであるが, パイロット・プラントによるデータから芳香

族生産にも向くようである。

2.1.1.6. ウルトラフォーミング (Ultraforming)

Standard Oil Co. (Indiana) により 1954 年発表されたもので⁷⁾、アルミナを担体とする白金触媒を用いる固定床再生式である。再生可能な白金触媒を用いる点の特徴で、触媒上への炭素質の析出が許されるから水素分圧も小さくてすみ、分解ナフサを含む原料油も処理出来る。操業条件は 490°C~510°C, 14~21 kg/cm² で芳香族の生産にも適するといわれる。この他最近 Socony-Vacuum Oil Co. によつて白金触媒固定床非再生式の Sovaforming という方法が発表されたが詳細不明である。

2.1.2. 移動床式および流動床式

移動床式は触媒をバケットエレベーター、あるいはガスリフト等によつて移動循環させるものであり、流動床式は触媒を原料油と反応塔入口または内部で混合、流動状態で反応に与らせた後分離循環させるもので、その循環中に触媒の再生を行う。固定床式のものに比して次の利点がある。

(1) まず第1に反応系を容易に等温に保ち得るので反応の制禦が容易であり、不要な熱分解を抑制し得るのて目的とするものの収率が良い。

(2) 触媒の活性が常に一定しており、しかも常に最高活性の状態で使用し得る。これは触媒の損耗量を補給することによつてさらに加成されるから触媒の点だけからいえば半永久的な長期運転が可能である。

(3) 再生式に比べると切替操作がないので運転が極めて容易であり、建設費も安い。しかし固定床非再生式に比べると触媒循環装置が複雑であり、再生塔を要し、触媒を常に補給しなければならない等の不利な点がある。

2.1.2.1. フルードハイドロフォーミング (Fluid Hydroforming) 前述のように固定床再生式のものに代つて 1951 年登場したもので、M.W. Kellogg Co. および Standard Oil Co. が特許権を持つている。本邦では東亜燃料和歌山製油所に 4,670 バレル/日 (740kl) のものが、本年初頭建設され現在試運転中である。Kellogg 式は反応塔と再生塔が別々になつているものを Side by Side 型、同一塔内に納めたものを Orthoformer と呼び触媒は塔底から塔頂へ抜ける式であるが、Standard 型は触媒が上昇、塔内の隔壁から溢流この中を下降し別の再生塔に入る式のもので I 型と II 型とあり II 型は触媒再生熱を利用するため Shot (散弾) という耐熱粒子を触媒とともに循環させるものである⁸⁾。東燃のは (I) 型でありこの型のものとしては世界で最初に建設されたものである。触媒はアルミナを担体としてこれに約 10% の酸化モリブデンを沈着させたものである。芳香族生産運

転も可能であるが、詳細なデータがないのでプラットフォーミングと比較出来ないが幾分劣るようである⁹⁾。

2.1.2.2. サーモフォー キャタリティック リフォーミング (T.C.R., Thermoform Catalytic Reforming) 本法は Socony-Vacuum Oil Co. の方法で同社が潤滑油の白土仕上装置として創案した Thermoform Contact Clay (T.C.C.) 装置の白土再生技術を応用したもので Thermoform Catalytic Cracking (T.C.C.) 等と一連の呼称を冠せられている。触媒は酸化クロム 20% をアルミナに沈着させてあり、この移動にバケットエレベーターを使用する移動床式のものである。

2.1.2.3. ハイパーフォーミング (Hyperforming)

1953 年 Union Oil Co. が発表した方法で実装置も既に建設されている¹⁰⁾。本法は同社の活性炭によりガス分離を行う Hypersorption の固体循環技術を応用し、触媒を煙道ガスと空気 (酸素 2%) でリフトしリフトライン中で再生を行う移動式のものである。触媒はモリブデン酸コバルトである。

2.1.1.4. シンクレア・バーカー・リフォーミング (Sinclair-Baker Reforming) Sinclair Research Laboratories, Inc. と Baker & Co. が 1953 年発表した方法で、RD-150 という白金触媒を使用するものである⁵⁾。その特徴は

- (1) ナフテンの選択的異性化と脱水素反応を行う。
- (2) パラフィンの脱水素環化反応を強める。
- (3) 水素の生成が多く、ハイドロクラッキングを抑える。
- (4) 再活性化が良好で、初期活性が衰えない。
- (5) 被毒性が少ない。

運転法にはナフテン系原料油に向く高圧連続運転法とパラフィン系原料油に向く高温低圧再生運転法とがある。温度は 450~520°C, 圧力は 14~52 kg/cm², 空間速度は 1~5 wt/H で循環水素対原料油比は 3~10 モルである。芳香族生産にも使用されている。以上で改質法の概略を述べたがアメリカにおける現状は第 7 表の通りでプラットフォーミングが断然他を圧している¹¹⁾。

2.3. 熱アロマトゼーション法 (Thermal Aromatization Process)

芳香族炭化水素は上述のようにナフテンの脱水素、パラフィンの脱水素環化による他、次式のような反応の結果生成される。

ブタジエン

エチレン

テトラヒドロベンゼン ベンゼン

第7表 米国におけるリフォーミングの状況

	1953						1954.1.1	1955.1.1	1956.1.1 (推定)
	運 転 中		契 約 済		合 計				
	数	能 力*1	数	能 力	数	能 力			
プラットフォームング	24	15,000	31	37,800	55	52,800	17,040	44,150	75,130
フードリフォーミング	1	1,600	2	1,400	3	3,000	3,740	4,540	8,990
キャットフォーミング	5	1,000	6	5,300	11	6,300	3,180	6,765	6,850
シンクレア・ペーカー	...	...	2	3,000	2	3,000	...	3,020	5,720
ウルトラフォーミング	...	...	3	5,850	3	5,850	...	3,935	14,750
ソヴァフォーミング	...	...	...	...	...	...	...	1,430	7,470
ハイドロフォーミング	6	11,000	...	...	6	11,000	11,310	10,700	6,880
フルードフォーミング	1	320	3	9,100	4	9,420	320	9,770	9,770
サーモフォー・キャット・リフォーミング	...	...	4	6,700	4	6,700	...	3,020	6,120
ハイパーフォーミング	...	...	...	...	...	...	...	160	160
サイクロヴァージョン	6	2,150	...	...	6	2,150	4,020	3,030	3,030
型 式 未 定	...	...	...	...	...	...	...	...	2,090
合 計	43	31,090	51	69,180	94	100,270	39,610	90,520	146,960

*1 KLSD (kl/運転日) 註 1953 と 1954 以降は文献が違うので数字に多少の差が認められる

kg/cm² でガス
52重量%, 液状
物46%, 液状物
中 B5.3%, T
6.0%, m,p-X
3.0%, o-Xとス
チレン 2.5%,
アルキルベンゼ
ン7.1%, 精製ナ
フタリン 1.0%
である¹²⁾。同社
ではガスを石油
化学原料とする
他, この芳香族
を共沸蒸留によ
って分離して芳
香族を生産して
いる。

この反応はリフォーミングの操業温度よりも高い温度で生起するものでかかる反応を伴うものを熱アロマチゼーション法として区分した。この方法は第一次大戦の頃から研究され, 一部実施されたが高温クラッキングであるため液状生成物も少なく現在ではむしろオレフィン生産の副産物として芳香族が生産されているのでリフォーミング程純粋に芳香族生産法とはいえない。

2.3.1. サーモフォー・パイロリチック・クラッキング (T.P.C., Thermoform Pyrolytic Cracking)

Thermoform という名が示す通り Socony-Vacuum Oil Co. の方法で 1948 年発表された。触媒を使用せずガスの直火で加熱した径 0.5~1cmの耐熱石粒を熱源として油に対し 10~20 重量% 反応塔内へ循環させるもので温度は 760~980°C 反応時間は 0.1~2.5 秒である。原料としてガスから原油まで使用し得る。C₆ 以上 260°C までの液状物は 25~45 重量% で芳香族はこの 40~60 重量% で芳香族の収率は接触時間を長くすると増加し, 90~95% まで高めることが出来る。この中 B, T, X は 40~60% BTX 比は概略 6:3:1 である。

2.3.2. カタロール法 (Catarole Process) 本法は英国で発達した方法で Petro Carbon Ltd. が研究し Petrochemical Ltd. の Manchester 工場に建設され 1949 年以来運転されている。温度は 680°C 常圧で触媒は銅である。300°C 以下の溜分を原料とするが, 生成物一例は 120~240°C, 中東ナフサで 700°C, 1.4~3.5

2.3.3. 堤 法 大阪大学堤教授が本年 3 月燃料協会, 4 月日本化学会において発表された方法で, まだ研究室の範囲を出ていないが 350°C 以下の石油溜分を触媒 (未発表) を用いて 875°C, 200~300 mmHg の減圧下で分解, ガス化し原料 1 l 当り 700 l のガスを生成し, これを合成に利用するか, またはさらに 750°C 2 気圧で重合させるとオレフィンの 80% が芳香族となり B50~60%, T 10%, X 7~8% を含む液状物が得られるという。本法の特徴は減圧下で分解を行う点, 原料油の範囲が広く, 種類を選ばずナフテンのないものでも同様の結果が得られること等である。

以上で大体芳香族生産法を紹介したがリフォーミングによる芳香族の収量, 組成は原料油の沸点範囲, 組成, 操業条件等の差によつて異なるので一概に云えないが一般にリフォーマートとしては 80~90%, その組成は原料油中のナフテン分の多少に全く左右される。触媒およびその扱い方から大別すると非再生式白金触媒 (高圧水素を必要とする), 再生式白金触媒 (プラットフォームングその他), 流動, 移動モリブデン触媒 (フルード・ハイドロフォーミングその他) の三法に分けられるが, これから得られるリフォーマートのオクタン価と収率の関係は第 4 図の通りで, オクタン価および収率は再生式白金触媒法が最も良いことから芳香族収量も最も多いものと考えられる。経済性の点から云えば小規模装置では建設費において非再生式白金触媒法が勝り, 操業費において流動モリブデン触媒法が勝る¹³⁾。

第4図 各種リフォーミングの収率とオクタン価との関係

3. 芳香族の分離法

芳香族の分離法は先ず共存するパラフィンおよびナフテン炭化水素を分離し、ついで分溜によつて芳香族を各成分に分けるのが普通であるが、前者に対する方法としては、(1) 蒸溜法-共沸蒸溜法、抽出蒸溜法、(2) 溶剤抽出法-エデレアヌ法、ユデックス法、加圧熱水法、(3) 吸着法等がある。

3.1. 蒸溜法

3.1.1. 共沸蒸溜法 (Azeotropic Distillation)

共沸蒸溜法は分離しようとする成分、または除去しようとする成分のいずれか一方のみと共沸混合物を作るような第三成分を添加することにより共沸混合物の沸点が他の一方の成分の沸点と離れて来ることを利用するものである。第三成分としては多数の化合物が特許として公告されているが、工業的には Union Oil Co. で非芳香族成分と共沸混合物を作るメチルエチルケトンを用いてトルエン溜分の共沸蒸溜を行い、塔頂から 95% 収率で 99% 純度のトルエンを得ている。これを硫酸洗滌することによつて硝化級トルエンが得られる。メチルエチルケトンの量は原料の 2 倍、蒸溜塔作業温度は 100°~120°C である。

3.1.2. 抽出蒸溜 (Extractive Distillation, Distex Process) 本法の原理は一方の成分に対する溶解度が著しく大きい第三成分を添加することによつて第一、第二成分の蒸気圧差を増大させ揮発度を変えることによつて分溜を容易にするものである。Shell Oil Co. で工業化されフェノールを用いて石炭系芳香族を分離する装置が 1940 年に建設され、1947 年に石油系芳香族に適用する装置が建設された。

操作は簡単で分溜塔で分溜した狭沸点範囲の全芳香族溜分を抽出蒸溜塔に送入し、フェノールを抽出蒸溜塔の上部へ送入する。この塔の頂部からは非芳香族、低部からはフェノールと芳香族が得られるので、これをストリ

ッパーに送り芳香族を蒸発回収する。原料の 6 倍の溶剤を使用する。芳香族は硫酸処理によつて容易に硝化級のものとなる。

3.2. 溶剤抽出法 溶剤の芳香族、非芳香族に対する溶解度の差を利用するもので、工業的に実施されているものには Edeleanu 法と Udex 法とがある。

3.2.1. エーデレアヌ法 (Edeleanu Process) 液体亜硫酸を溶剤とする発明者の名を冠した方法で 1911 年、灯艫油の脱芳香族装置として工業化されたものであるが、その後潤滑油の溶剤精製法、あるいは揮発油中の芳香族を抽出するのに使用され、戦時中日本軍はボルネオでこの方法で抽出した芳香族を航空揮発油材としていた。現在では SO₂ 抽出法という名称の方が一般的である。本法で高純度の芳香族を得るためには、これと共存する近似沸点の非芳香族を除くため沸点差のある飽和炭化水素 (Wash Oil という) をかなり大量加えて両者を置換した後、分溜によつて芳香族を採取する。さらに高純度のものを得るためにはメタノールとの共沸蒸溜を行う¹⁴⁾。硝化級のものを得るためには、後処理が面倒である。

3.2.2. ユデックス法 (Udex Process) U.O.P. と Dow Chemical Co. の発明した方法で両者の頭文字をとつて Udex と命名された方法で 1952 年に Cosden Petroleum Corp. の装置が稼働したのが最初である。その後プラットフォーミングと不則不離の形で各所に建設されており、これを一装置として結合させたものが前述のレックスフォーミングである。

その作業系統図を第 5 図に示す。溶剤としてジエチレングリコールを用い向流法で芳香族を抽出する。エチレングリコールの溶剤としての特徴は広範囲の芳香族溜分、換言すればプラットフォーメートそのままを処理し得ることで選択性、溶解性が甚だ優れている。比重は 1.1185 沸点 244.5°C で比重が非常に大きく芳香族を溶解しても非芳香族との分離が極めて容易であり、またキシレンとの沸点差も大きく分溜によつて容易に完全にキシレンと分別することが出来る。

溶剤は選択性、溶解性を調節するため水と混合使用するので原料油の水分は問題でなく、腐蝕性も無い等多くの長所を持つている。油と溶剤との比は 1:7 位で、操業温度は 100~195°C の広い範囲であるからストリッパーで芳香族を回収した後の溶剤循環に際しても特に冷却する必要がなく熱経済上も有利である。

抽出後白土処理を行い分溜すれば硝化級のベンゼン、トルエンが得られる。抽出率も B 99%, T 95% 以上、X は前二者に比べて若干落ちるといわれる。

第5図 ユデックス作業系統図

第7図 Cosden, Big Spring 製油所

左から右へ：フラットフォーマー・スタビライザー、プロリ
フラクシヨネーター、チャージ・スプリッター、リアクター・
チャージスプリッター、トルエン塔、軽質揮発油スタビライ
ザー、ベンゼン塔、キシレン塔、溶剤ストリッパー、ユデッ
クス抽出塔

第6図 Sun Oil, Marcus Hook 製油所の芳香族生産設備

左：ユデックス、右上：前分溜装置、右下：フードリフォーミング

3.2.3. 加圧熱水法 (Water Extraction Process)

Texas Co. で研究中のもので約 300°C 、 120 kg/cm^2 の下に對油比約 15.5 の水で芳香族を溶解抽出する方法である。

3.3. 吸着法 (Adsorption Process) シリカゲルによるクロマトグラフィーから発展したもので Sun Oil Co. が 1951 年発表した方法である。

原料油をシリカゲルに吸着させた後、脱着剤で追出すのであるが、ベンゼンおよびトルエンを分離する場合に純度約 65% のキシレンを使用する¹⁵⁾。一行程は10分で流出油の屈折率の差を利用して吸着、脱着の操作を自動的に切替える。流出油を精密分溜して芳香族を採取するが、純度は収率 90% の時98%、収率 98% の時90%である。硫黄化合物があればシリカゲルに吸着され芳香族分に濃縮されてくる欠点がある。

以上で大体石油系芳香族の分離法を述べ、現在米国における実情は第8表の通りである²⁾。

3.4. キシレン異性体の分離法 キシレンの異性体中最も重要なのはダクロンの原料となるパラキシレンで、メタおよびオルドキシレンのバラへの異性化、これらの異性体の分離法が研究されている。異性化はシリカ・アルミナ・ゲル、アルミニウムハライド等を触媒とし温度 $40\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $1\sim 50$ 気圧で行なわれる¹⁶⁾。分離法にはハロゲン化アンチモンを用いる抽出蒸溜法¹⁷⁾、HF、BF₃ がキシレン異性体とそ

れぞれ安定度の異なる分子化合物を作ることを利用した分離法¹⁸⁾ 分別結晶法¹⁹⁾ 等がある。

4. フラットフォーミングとユデックス法による芳香族生産の物質収支と経済性について

我国では既にフラットフォーミングが4基建設されているので、U.O.P. との特許関係等から分離法としてはユデックス法が採用される可能性が大きいと思われる。

両法による芳香族生産の場合、原油の種類、分溜範囲その組成等によつて製品の量が大きく左右されるので物質収支計算の一例を挙げてても全く意味が無いのであるが、以上の説明を一層判り易くするために第9表を掲げておく。

なお 1,500 BSD フラットフォーミングと 500 BSD ユ

第8表 米国における石油系芳香族生産設備

会 社 名	所 在	運転開始時	装 置	備 考
Atlas Proc. Co.	Shreveport, La.		シェル抽出蒸溜法	既存芳香族の回収
Continental Oil Co.	Lake Charles, La. Ponka City, Okla.		プラットーエデレアヌ " — シェル抽出蒸溜	
Cosden Pet. Co.	Big Spring, Tex.	Sept. 1952	" — ユデックス	
Eastern States Chem. Corp.	Houston, Tex.	Feb. 1952	" — "	
Esso Standard Oil Co. (Louisiana Div.)	Baton Rouge, La.			
Great Southern Corp.	Corpus Christi, Tex.	Oct. 1953	" — "	
Humble Oil & Refining Co.	Baytown, Tex.		ハイドロフォーマー (固 定床) — エデレアヌ	p-X. (1953) 約 11,000 t/年
Pan American Refining Co.	Texas City, Tex.		ハイドロフォーマー (固 定床)	
Petrocarbon Chemicals, Inc.	Irving, Tex.	建 設 中	フードリフォーマー	購入ナフサを処理
Phillips Pet. Co.	Big Spring, Tex.			p-X. (1953) 約 2,200 t/年
Roosevelt Oil & Refining Corp.	Mount Pleasant, Mic.	Dec. 1952	プラットフォーマー—プラ ットリター—ユデックス	
Shell Oil Co.	Houston, Tex. Wilmington, Calif. Wood River, Ill.	Feb. 1953	プラットーシェル抽出蒸溜 " " シェル抽出蒸溜	B. 72,000kl/年 T. 125,000 "
Sinclair Oil Co.	Marcus Hook, Pa.	建 設 中	シンクレア・ベーカー— ユデックス	p-X. 4,500 t/年 T, p-X等70,000kl/年
Standard Oil Co. of California	EI Segundo, Calif. Richimond, Calif.	Jan. 1953	プラットーシェル抽出蒸 溜 ハイドロフォーマー (固 定床)	p-X. 1,000 t/年 p-X. 4,500 t/年
Standard Oil Co. (Ind.)	Whiting, Ind.		"	p-X. 6,300 t/年*
Sun Oil Co.	Marcus Hook, Pa.	Nov. 1953	フードリフォーマー—ユ デックス	B. 72,000kl/年 T. 72,000kl/年 X. 57,000kl/年

* 過去の計画

デックスの建設費および操業費は第10表の通りである。

以上の計算は大凡の芳香族生産原価を把握するために
行つたもので、決して会計的に正確なものではないが、
これによると5万円以下で生産可能であり副生ガスを見
込むとさらに単価は低下する。

石油化学は日本瓦斯化学株式会社その他によつて既に
実施されているが、石油精製各社は戦後10年を経て漸
く再建を終え石油化学へ第一歩を踏み出す訳で、見事な
成果を挙げ本邦化学史に光輝ある一頁を加えるとともに
日本経済の再建に大いなる寄与をなすことを期待する。

紙数の制限で甚だ不完全な紹介となつたことを許され
たい。

文 献

- 1) 安東新午：化学工業，2，78 (昭26)；化学と工業
6，630 (昭28)
雨宮登三：燃協誌 31，362 (昭27)
平川芳彦： " 31，386 (昭27)

- 渡辺伊三郎：石油と油脂，5，(2)，20 (昭27)
井桁治郎：燃協誌，31，217 (昭27)
才谷梅太郎：石油と油脂，5，(7)，41 (昭27)
池辺元清：化学工業，3，(3)，68 (昭27)；4，(1)，
84 (昭28)；5，(1)，3 (昭29)
平川芳彦：化学工学，18，31，86 (昭29)
浦川倍蔵：油脂，7，(5)，60 (昭29)
堀江不器雄：燃協誌，33，321 (昭29)
佃豊之：油脂，10，(11)，72 (昭29)
長谷川四子男：石油，1，(3)，52 (昭29)
吉島正：生産と技術，6，(7)，45 (昭29)
2) Oil Gas J. 53，(43)，74 (Feb. 28, 1955)
3) G. Egloff：J. Inst. Pet.，41，70 (1955)
4) Petroleum Refiner，34，(4)，116 (1955)；Oil
Gas J.，53，(48)，233 (April 4, 1955)
5) J.C. Richards et al.：Pet. Eng.，26，(4)，C-13
(1954)
6) H.D. Noll et al.：Oil Gas J. 53，47，102 (Mar-
28, 1955)
7) J.H. Forrester et al.：Petroleum Refiner，33，
(4)，153 (1954)
8) C.W. Tyson et al.：ibid.，33，(5)，163 (1954)

第9表 プラットフォーミング-ユデックス法による芳香族生産の一例
(500 BSD (80 kl) ユデックス装置を対称とする)

第10表 プラットフォーミング (1,500 BSD) と ユデックス (500 BSD) の建設費と操業費 (円)

- 9) R.A. Steel et al. : *ibid.*, **33**, 167 (1954); *Pet. Eng.*, **27**, (2), C-25 (Feb. 1955)
- 10) *Oil Gas J.*, **52**, (40), 69 (Feb. 8, 1954); C. Berg : *Pet. Processing*, **8**, 1018 (1953)
- 11) *ibid.*, **52**, (34), 48 (Dec. 28, 1953); *ibid.*, **53**, (46), 116 (March 21, 1955)
- 12) *Petroleum Refiner*, **31**, (7), 154 (1952)
- 13) R.A. Steel et al. : *ibid.*, **33**, (5), 167 (1954)
- 14) R.A. Ratliff et al., *ibid.* : **33**, (5), 151 (1954)
- 15) W.H. Davis et al. : *ibid.*, **31**, (5), 109 (1952)
- 16) U.S.P. 2,532,276
- 17) U.S.P. 2,532,031
- 18) U.P.S. 2,521,444
- 19) *Chem. Eng.*, **61**, 270 (1954); J. Egan et al. : *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 250 (1955)

プラットフォームング				ユデックス	
A. 固定資本					
1. 建設費		300,000,000		200,000,000	
2. 設計料		25,000,000		30,000,000	
3. 特許料		60,000,000		45,000,000	
4. 触媒費	2 t	30,000,000	DEG, 20 kl	5,000,000	
		415,000,000		280,000,000	
B. 操業費 (月)					
		(1,350 BCD)		(450 BCD)	
1. 人件費	12人	24,000	9人	180,000	
2. 電力費	4円/kWh 4,000 kWh	16,000	4,000 kWh	16,000	
3. 蒸気	600円/t 3,000 t	1,800,000	2,500 t	1,500,000	
4. 燃料	6,000円 500 m ³	3,000,000	—	—	
5. 水	10円 2,000 m ³	20,000	8,000 m ³	80,000	
6. 海水	0.75円 10,000 m ³	7,500	6,000 m ³	45,000	
7. 薬品類		150,000	DEG 0.7 t	147,000	
8. 触媒	3,200円/kg 220 kg	704,000	白土 12 t	360,000	
		5,937,500		2,328,000	
9. 維持費	年3%	750,000		500,000	
10. 試験室費		200,000		160,000	
11. 雑費		200,000		200,000	
12. 税・保険	3%	750,000		500,000	
13. 償却	年10%	3,460,000		2,330,000	
14. 金利	平均固定資本 3%	520,000		350,000	
	流動資金 3%	1,040,000		700,000	
		12,857,500		7,068,000	
支出：原料ナフサ 8,500円/kl × 700 × 27 = 160,650,000					
操業費 12,875,500 + 7,068,000 = 19,925,500					
180,575,500					
収入：揮発油 20,000 × (26 + 182 × 0.95 + 36) × 27 = 126,846,000					
残油 10,000 × 7 × 27 = 1,690,000					
128,536,000					
差引 52,039,500 ÷ 1,060 = 49,000					
芳香族平均生産原価					