

ナフサ火炎分解によるアセチレン、 エチレン製造プロセスの実験的研究

Experimental Research of Acetylene and Ethylene Processing by Naphtha Flame Cracking

金子 恭三* 平戸 瑞穂** 有崎 虔治***
Taizô Kaneka Mizuho Hirato Kenji Arisaki

要 旨

石油系炭化水素を熱分解して、アセチレン、エチレンを製造する方法に火炎分解法がある。本稿は日本瓦斯化学と日立製作所が共同で行なった中間規模の火炎分解炉の試作実験の概要を紹介するものである。ナフサを原料として、アセチレン、エチレンを併産する目的には、火炎分解法が非常に有効なことが明らかになった。

1. 緒 言

石油化学工業の基礎原料は、不飽和の脂肪族炭化水素、とくにアセチレン、エチレンである。石油系アセチレンの製造には、高い分解温度と、多量の分解熱を必要とするため、従来から行なわれているおもな方法は

- (1) 電極のアーク放電、またはプラズマなどを分解熱源に用いる電弧法。
- (2) 原料炭化水素に、不足ぎみの酸素を混合し、原料炭化水素の一部が燃焼発生する熱を分解熱源に用いる部分燃焼法（不完全燃焼法）。
- (3) 燃料と酸素を理論燃焼比に近い状態で燃焼発生させた高温燃焼ガスの顕熱を分解熱源に用いる火炎分解法（完全燃焼法）。
- (4) 高温燃焼ガスの顕熱を一時蓄熱炉にたくわえ、そこに原料ガスを吹き込んで熱分解する蓄熱法。

などである。これらアセチレン製造装置の原理は、戦前から、世界各国で研究され、工業化研究が進められたものであるが、一般には2,000°C 近い高温を必要とすることから、分解炉の構造、材料などの研究がそれに伴わず、工業化をみたのは一部の例外を除き、戦後数年を経た後であった。

その後、塩化ビニル、酢酸ビニルをはじめとする合成樹脂、合成繊維類の急速な需要の伸びに支えられて、アセチレンの需要も増加の一途をたどり、従来からのカーバイド系アセチレンに代わり電力消費量の低い安価な石油系アセチレンの製造法が脚光をあびてきた。

しかし、化学工業の進歩はめざましく、従来アセチレンを原料としていた化学合成のかんりの分野も、分解温度が低く、分解熱も少なくすむことにより、安価なエチレンにとってかわられつつある現状である。しかし火炎分解炉は、構造が簡単で、反応温度操作に十分な幅をとることができるので、アセチレンとエチレンの併産方式の採用が可能であり、しかもエチレンとアセチレンの生産量の比を自由に選択できるので、適用範囲の広い分解炉をつくることができる。この利点を応用した新しいプロセスも国内で開発され⁽¹⁾、技術輸出を行なうという状況にある。

われわれも戦時中の天然ガスの電弧分解によるアセチレン発生の研究に引きつづき、化学反応炉の研究開発の一貫として熱分解炉をとりあげ、燃焼に最も有効と考えられる Tangential 形のアセチレン、エチレン併産用の火炎分解炉を試作し、日本瓦斯化学との共同

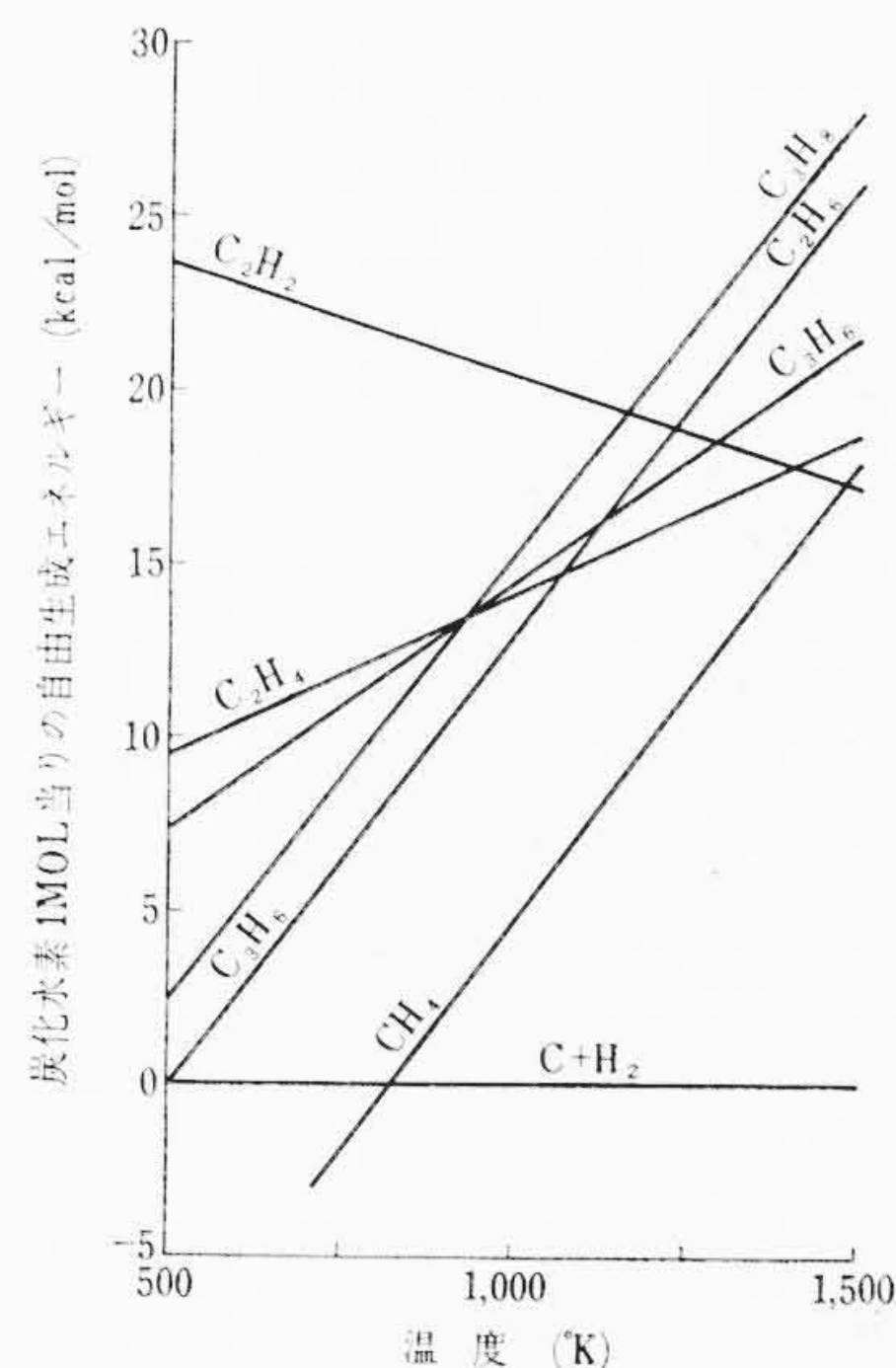


図1 各種炭化水素の自由生成エネルギー

研究として昭和38年9月実験装置の据付を完了した。ついで昭和39年8月、高温熱分解に対する化学反応および熱分解炉の構造などについての実験研究を一応終了したので、ここにその成果を取りまとめて紹介する。

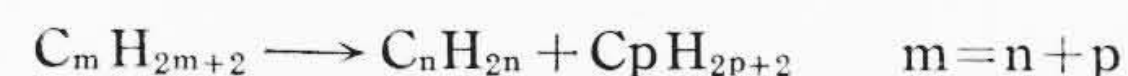
2. 炭化水素熱分解反応

石油系炭化水素に所定の温度と熱量を与えると熱分解を起こし、分子数の少ない低級炭化水素に移行する。

熱分解には、炭化水素中のC-C結合裂断と、C-H結合裂断があるが、これらの代表的反応を示すと次のようである⁽²⁾。

(1) C-C結合の裂断（熱分解反応）

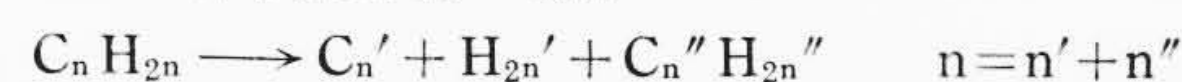
(a) パラフィン系炭化水素の場合



(b) オレフィン系炭化水素の場合



(c) ナフテン系炭化水素の場合



(2) C-H結合の裂断（脱水素反応）

(a) パラフィン系よりオレフィン系へ



(b) オレフィン系よりジオレフィン系へ



C-C結合および、C-H結合の平均結合エネルギーはそれぞれ、80 kcal/Mol および、100 kcal/Mol でC-C結合はC-H結合より裂断

* 日本瓦斯化学株式会社新潟研究所

** 日立製作所日立研究所

***バブコック日立株式会社呉工場

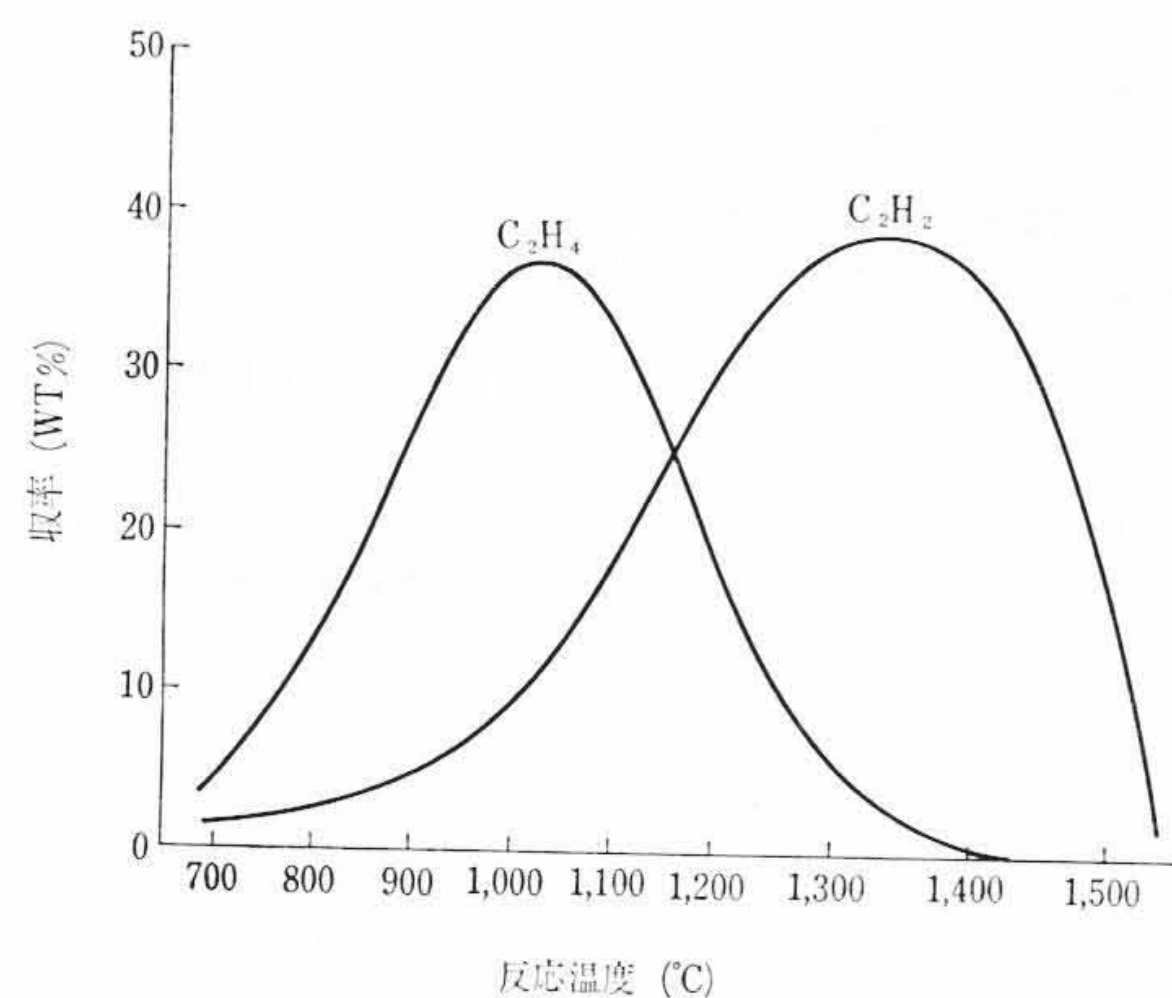


図 2 反応温度とアセチレンエチレン収率の関係 (Hochst)

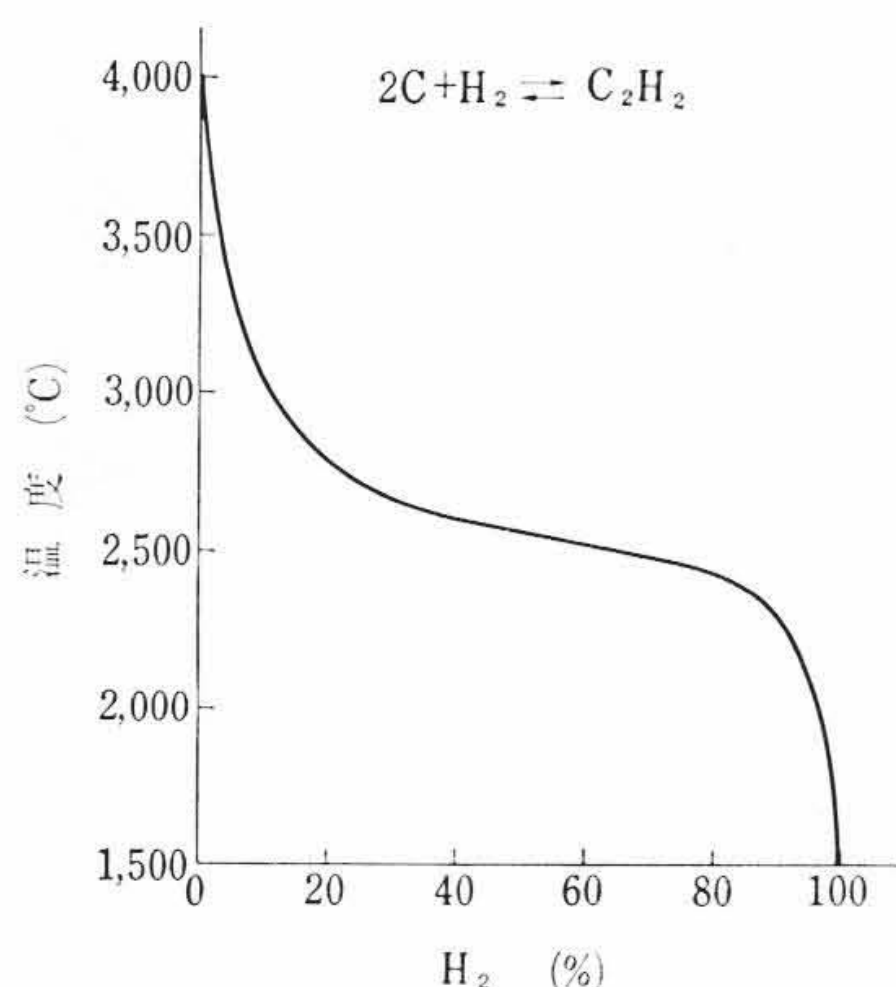


図 3 炭素水素アセチレンの平衡関係

しやすい。メタンを分解してアセチレンを生成する場合の反応熱は、89.9 kcal/Mol, ナフサを分解してアセチレンを生成する場合には、約 50~70 kcal/Mol を必要とする。

各種炭化水素の温度に対する自由生成エネルギーは、図 1 のとおりで⁽³⁾, アセチレンとエチレンは 1,400°K で交差している。すなわち、アセチレンを目的として製造するためには 1,400°K 以上の温度が有利であり、それ以下の温度では、アセチレンとエチレンがともに生成され、温度が低くなるに従って生成エネルギーの大きいアセチレンの生成量は減少する。さらに 950°K 以下になるとプロピレンも生成され始める。たとえば Höchst の公表データ⁽⁴⁾によると、図 2 に示すようにアセチレンとエチレンの生成収率にはピークがそれぞれ存在し、目的とする生成物によって反応温度の選定をかえなければならない。すなわちエチレン単産を目的とする管式反応炉は 800°C 前後の温度を採用しており、アセチレンの生成は皆無に近いが、火災分解炉を用いると採用温度のいかによってはアセチレンとエチレンを等量または任意の比率に生成することが可能となる。しかし炭素—水素—アセチレンの平衡系を考えた場合、図 3 に示すように⁽³⁾, 平衡論的にアセチレンを製造しうるのは 2,700°C 以上の場合であって、従来工業化されている 2,000°C 以下の分解炉反応温度で平衡させても、アセチレンはほとんど製造されない。このため速度論的考慮が必要になるが、炭化水素の熱分解自体非常に複雑であるうえに、稀釈スチームによる水性ガス化反応、燃焼ガスの影響などもあり、Rice の遊離基説で代表される熱分解反応を簡単に一次的に律することはできない。したがって分解炉の構造上の相違、原料、燃焼法の違いなどにより、反応帯の長さ、接触時間の選定は一様でない。すなわち接触時間については、エチレン、アセチレン併産炉の場合、1/1,000~1/100 秒といわれているように各分解炉に特有な値として処理される性質のものとして考えられ、火災分解炉の開発は、中間

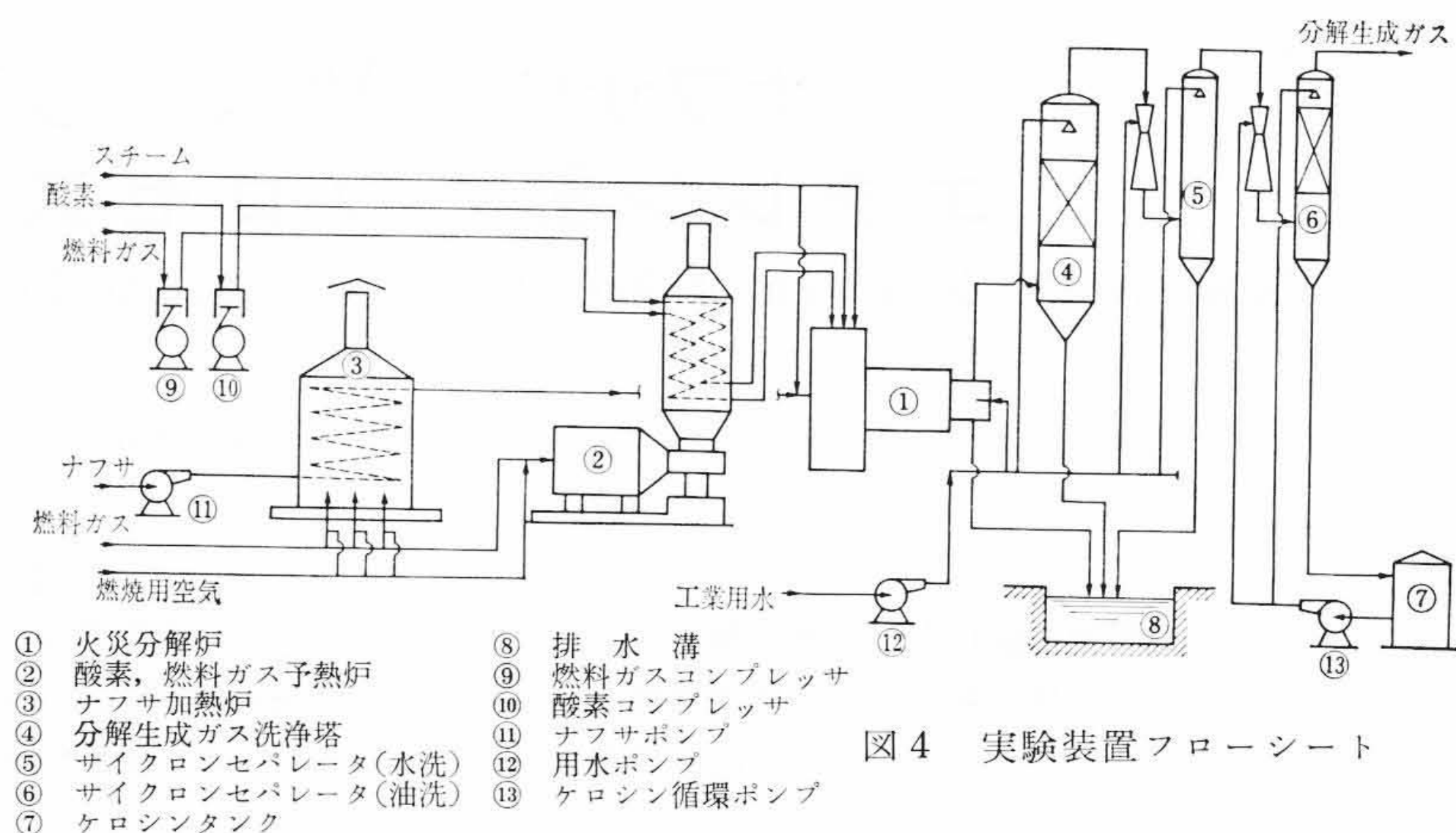


図 4 実験装置フローシート

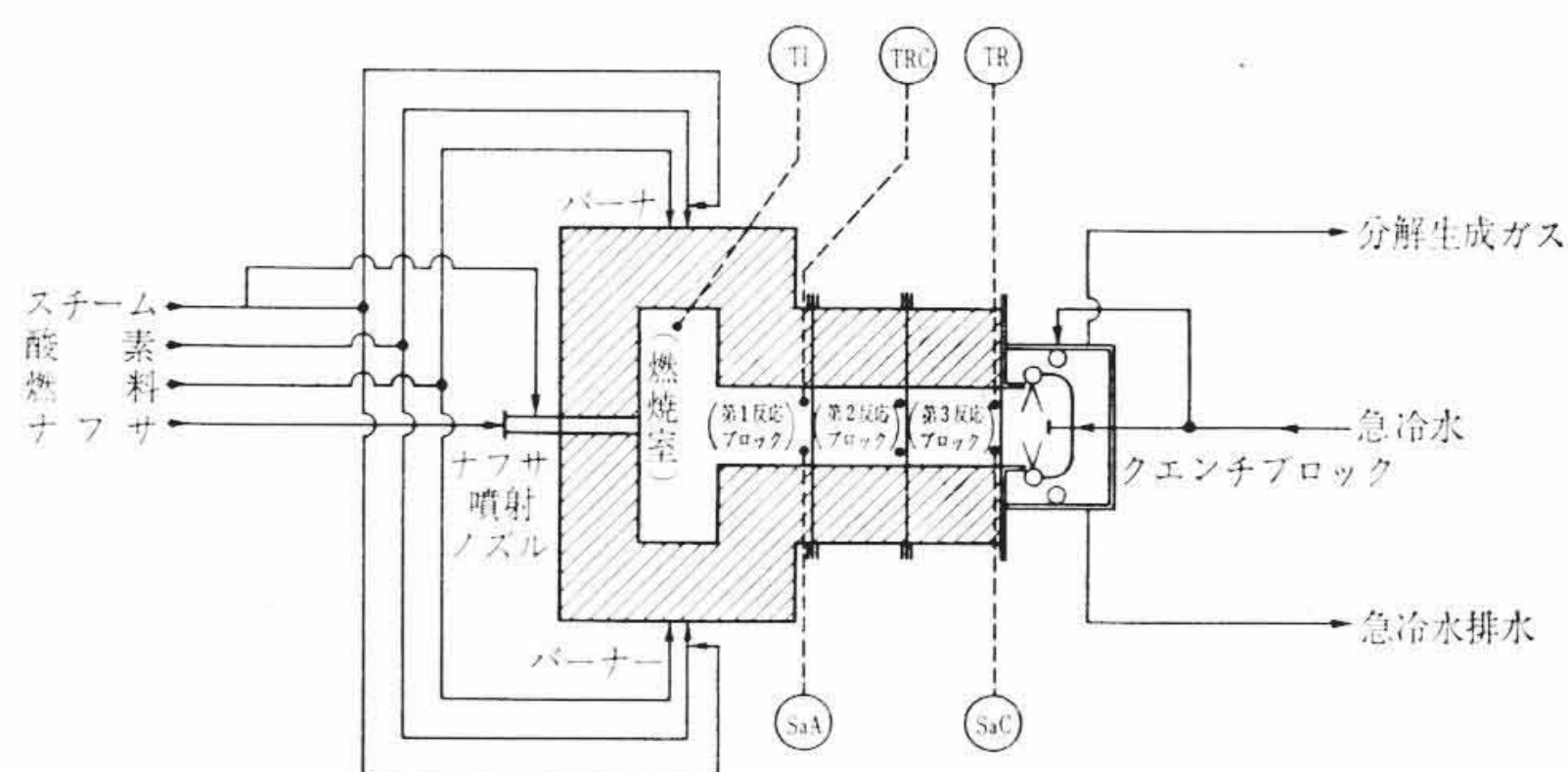


図 5 火災分解炉まわりのフロー詳細

表 1 火災分解炉のおもな仕様

原料 ナフサ	最大流量	100 kg/h
酸素	予熱温度	300~600°C
燃料 (天然ガス)	最大流量	128 Nm ³ /h
水 蒸 気	予熱温度	500°C 以下
分解 ガ ス	最大流量	64 Nm ³ /h
分解 炉 急 冷 水	予熱温度	500°C 以下
対 ナフサ 収 率	7 atg 飽和水蒸気	
	最大流量	250 kg/h
	使用温度	166°C
	最大流量	215 Nm ³ /h
	出口温度	94°C
	最大流量	4 t/h
	圧 力	1.8 atg
	(C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄)	50% (Wt %)

規模のパイロットプラントによる実験がどうしても必要である。また工業化を目的とした場合、まず考えなければならないのは製品の原価、装置の原単位であるが、原単位の最良点はかならずしもアセチレン、エチレンの収率の最高点と一致するものではなく、燃料量、酸素使用量、稀釈スチームの使用量、オフガスの利用法などにいちじるしく影響される。従来から火災分解炉に関する数多くの文献が公表されており、特許だけでも 100 件に余る数が登録されているにもかかわらず、実用化をみたプロセスが 10 指に満たないのはこうしたことによるものと思う。

3. 実験装置

図 4 に実験装置のフローシート、図 5 に分解炉まわりの配管、計装の概要を示し、表 1 に実験装置のおもな仕様を示した。

実験装置は、三つの部分から構成されている。すなわち、原料ナフサを気化、加熱するナフサ加熱炉および燃料燃焼用酸素の予熱炉を含む予熱部門、気化した原料ナフサを高温燃焼ガスと接触させ、熱分解および生成ガスの急冷安定化を行なう部門、最後に分解生成ガスを洗浄冷却して、すす、カーボン、タールを除去する洗浄部門

表2 原料ナフサの組成、性質

分溜性状	℃	成分分析	Mol%
I. B. P.	34	パラフィン分	88.5
5%	46	ナフテン分	9.4
10%	50	アロマトイック分	2.0
30%	60	オクフィン分	0.1
50%	70	比重 15/4℃	0.6795
70%	84	硫黄分 Wt %	0.020
90%	102	オktan価	60
97%	112	蒸気圧 kg/cm ²	0.60
E. P.	132	C/H	5.20
		発熱量 kcal/kg	11,450
		発熱量 kcal/kg	9,750

表3 燃焼ガス組成の一例

天然ガス 流量 Nm ³ /h	酸素流量 Nm ³ /h	O ₂ Vol %	N ₂ Vol %	CH ₄ Vol %	CO Vol %	CO ₂ Vol %	H ₂ Vol %
64	133	0.5	2.17	T _r	4.75	87.3	5.28
60	125	1.0	1.65	T _r	4.57	87.0	5.38

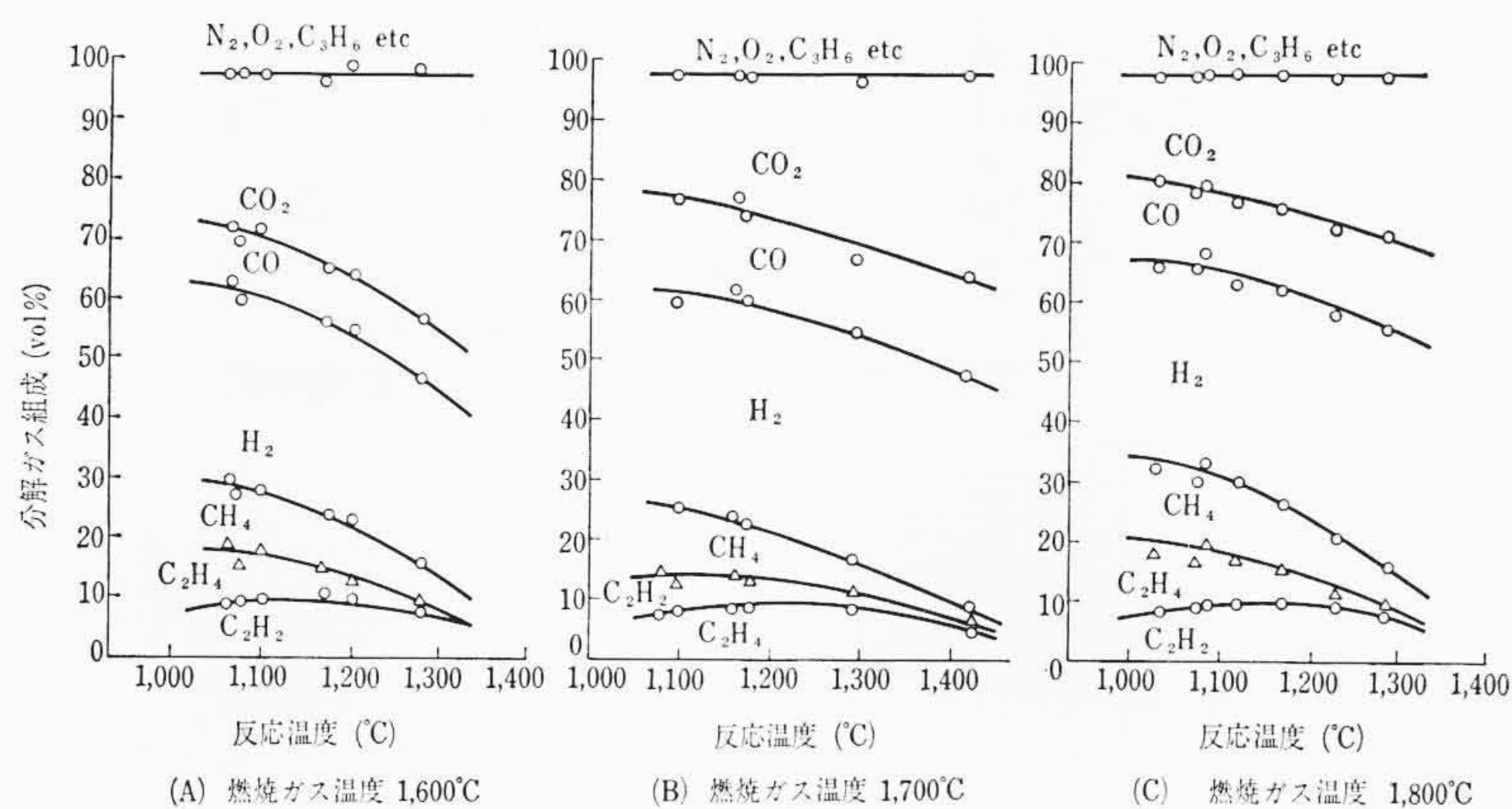


図6 反応温度と分解ガス組成の一例

である。

分解炉に Tangential 形を採用し、燃焼室、バーナ、反応室などの諸寸法は独自に設計した。設計にあたっては次の点に主眼を置いている。

- (1) 本実験で実装置を設計する場合の Scale up に必要なデータがとれること。
- (2) 種々の反応条件、特に反応帯の長さ、接触時間の変更が可能な構造であること。
- (3) 分解炉自身、高負荷燃焼部として、多方面に応用できるような構造設計を確立すること。

この種分解炉の Scale up の限界としては、構造上 15 倍～20 倍が限度と考えられ、それに見合う大きさになるように、ナフサ処理量最高 100 kg/HR とし、原料の予熱から、オフガスの洗浄、精製まで実装置に必要な一通りの設備を取り付けた中間規模パイロットプラントとして計画した。

分解炉は四つのブロックに分割できる。各ブロックの終端にそれぞれ温度計を取り付け、ブロックの数によって反応帯の長さを調節できる構造とした。また分解炉の内張り用耐火材は特に高級なものを使用せず、市販レンガのうちから、高アルミナ質のものを選んで使用した。

原料ナフサは予熱炉で 500～600℃ に予熱し、過熱蒸気の状態で反応炉に供給した。一方燃料ガスと燃焼用酸素は別の炉で 500℃ に予熱して分解炉に供給し、バーナ部で混合、燃焼させた。この燃焼炎の中央へ前記のナフサ蒸気を噴出し、高温ガスと混合させると同時に分解反応を起こさせる。ナフサは反応帯の長さで反応帯通過速度により規制される一定の滞留時間（接触時間）を経て熱分解されたのち、分解炉の後部に設けた冷水噴射により約 100℃ に急冷し、反応を終結させる。接触時間は 5/1,000 秒程度である。燃焼室には稀釈用としてスチームを添加した。

このスチームは燃焼室内の温度をコントロールすることにも利用された。

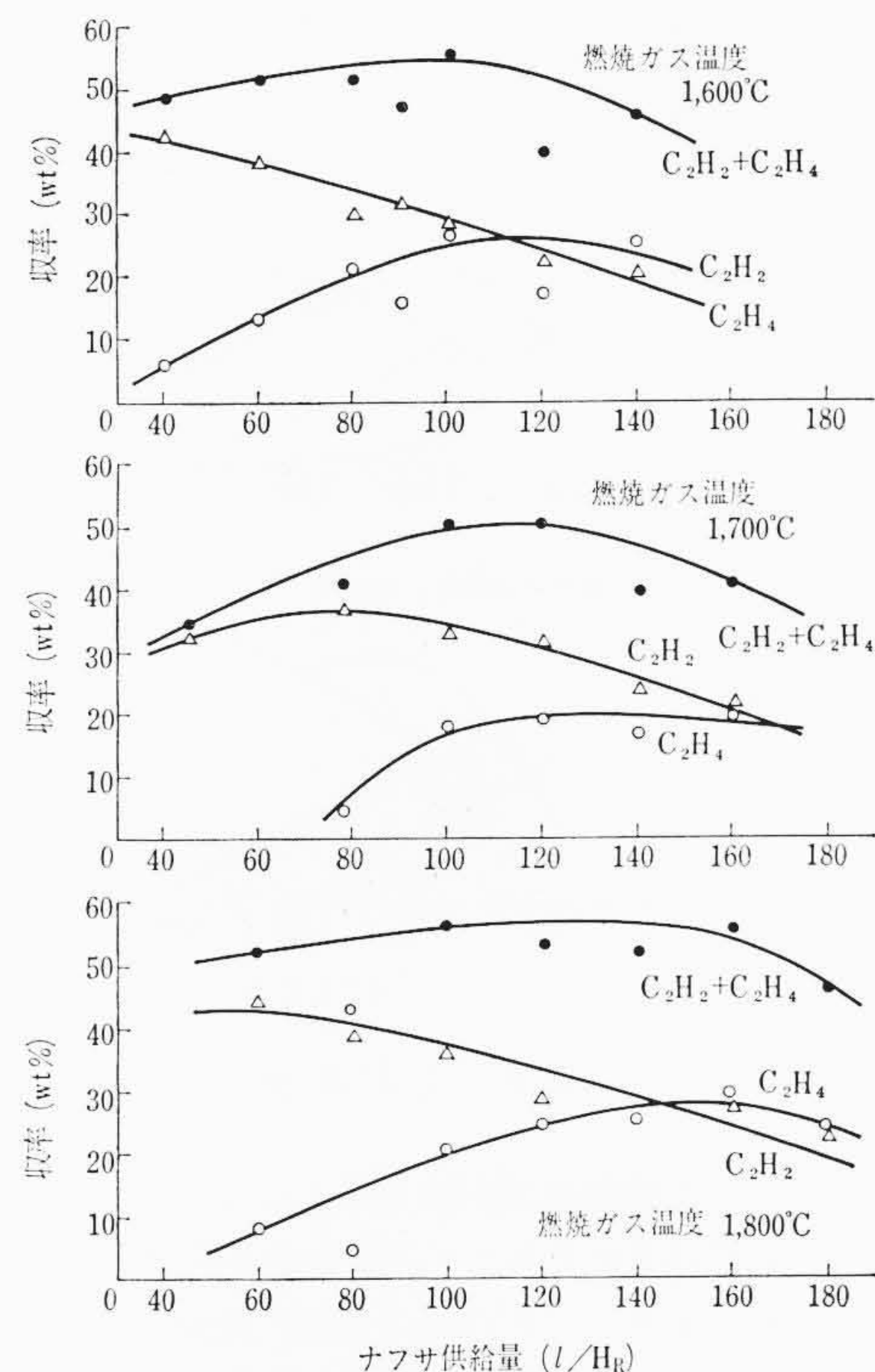


図7 ナフサ供給量とエチレン、アセチレン収率

急冷したオフガスは水洗塔でこれを洗浄し、常温まで冷却すると同時に、発生したカーボン、タールを除去する。水洗塔の後にベンチュリサイクロンスクラバとオイル洗浄装置を設備して微細なすすを完全に除去した。

4. 実験結果および考察

実験は条件一定で 622 時間（約 26 日）の連続運転を実施し、さらに条件を変えた場合の分解炉の性能実験を延 200 時間にわたり実施した。

実験に使用した原料ナフサの性状は表 2 に示すとおりである。燃料には天然ガスを使用し、96～98% 純度の酸素で燃焼させた。表 3 は発生する燃焼ガスの組成の一例である。残酸素の含有率は 0.5～1.0% に制限され、炉内の燃焼温度はスチームの添加で調節し 1,600～1,800℃ とした。

燃料および酸素一定の状態において、ナフサの供給量を順次増加させた場合の分解生成ガス組成と温度の関係を図 6 に、またこのときの供給ナフサ量に対するアセチレン、エチレンへの転化率（収率）を図 7 に示す。燃料を一定にしてナフサ供給量を順次増加させていくと、反応温度（図ではクエンチング前の終端温度を用いた）はしだいに低下し、アセチレンの収率は減少するが、これに反してエチレンの収率は 55% 前後で比較的高収率を示している。オフガスの組成 (Vol%) では、アセチレンは全体的に変化せず、エチレンは反応温度が高くなるといじりく減少する。

図 8 は反応温度とアセチレンおよびエチレン収率の関係を示したもので、サンプル A とサンプル C を比較して図示した。サンプル A は第 1 反応ブロック出口で採取したもの。サンプル C は第 3 反応ブロック出口で採取したものである。したがって、サンプル C はサン

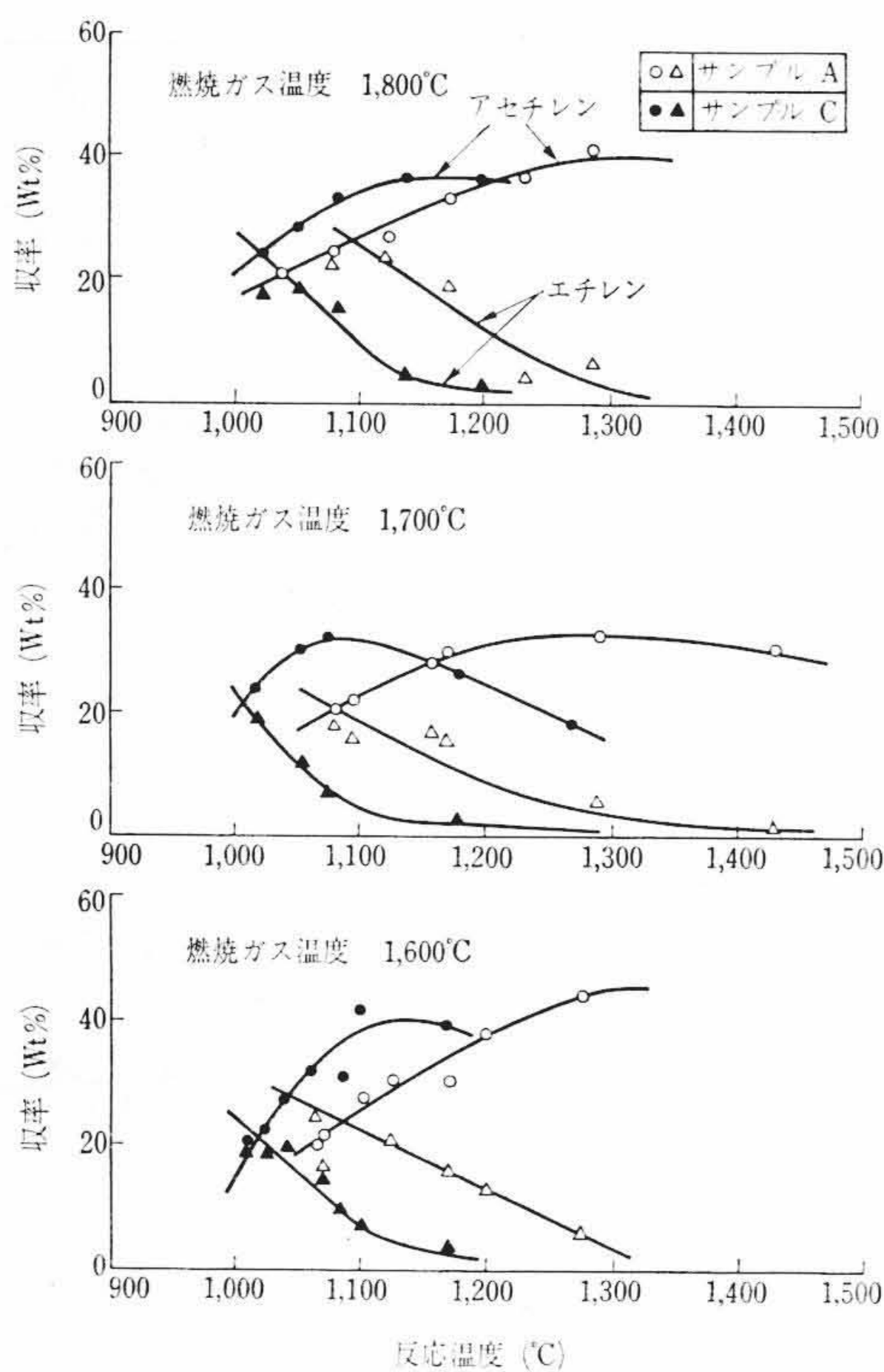


図 8 反 応 温 度 と 収 率

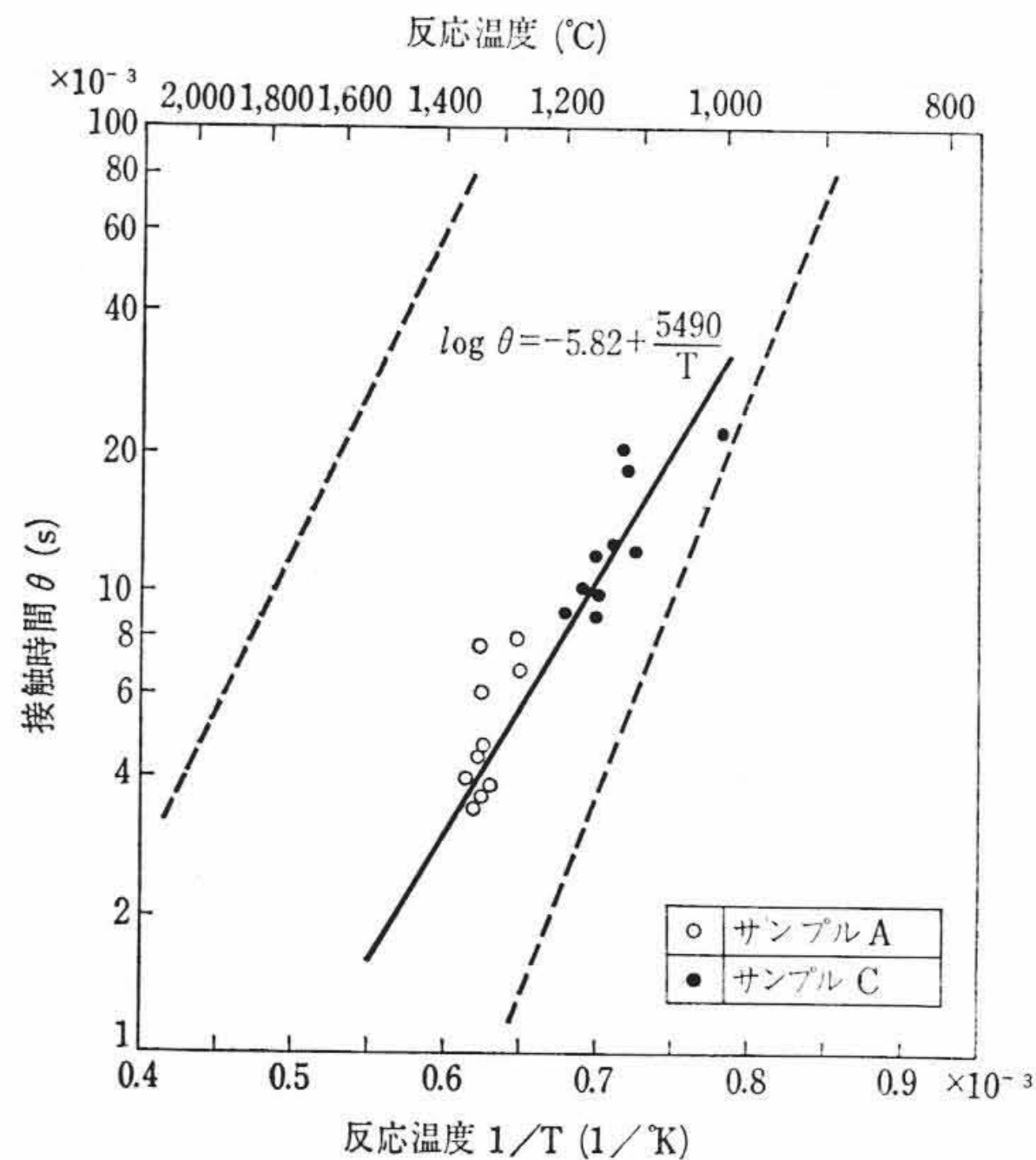
プル A に対して接触時間が約 2 倍となっている。

サンプル C は A に比較してわずかながらアセチレンの収率が増加しているが、エチレンの収率は急激に減少し、アセチレン、エチレンの合計収率は、サンプル A よりも低下している。この理由は、接触時間が長くなったために、エチレンからアセチレンに移行する脱水素反応が進んだためであり、またこれに伴う副次的反応が加わって全体の収率が低下したものと考えられる。

エチレンの収率は反応温度にほぼ逆比例して減少しているが、十分低い温度域まで実験を行っていないので最高収率点は得られなかった。アセチレンについては最高収率点（極大点）が得られる温度域まで実験を行なった。

アセチレンの最点収率点を示す反応温度と接触時間の関係をアレニウスの反応速度論関係式に従って、反応温度と接触時間の相関々係として図示してみると図 9 のようになる。図中の両側の点線は類似した構造の分解炉につき、アメリカの Phillips 社が公表している同種の関係を示す限界線であるが⁽⁵⁾、われわれの実験結果は、完全にこの範囲に包含されている。

アセチレン収率の推定について、Linden は Cracking Intensity



（点線は Phillips 社の分解条件を示す）
図 9 最高収率を示す反応温度と接触時間

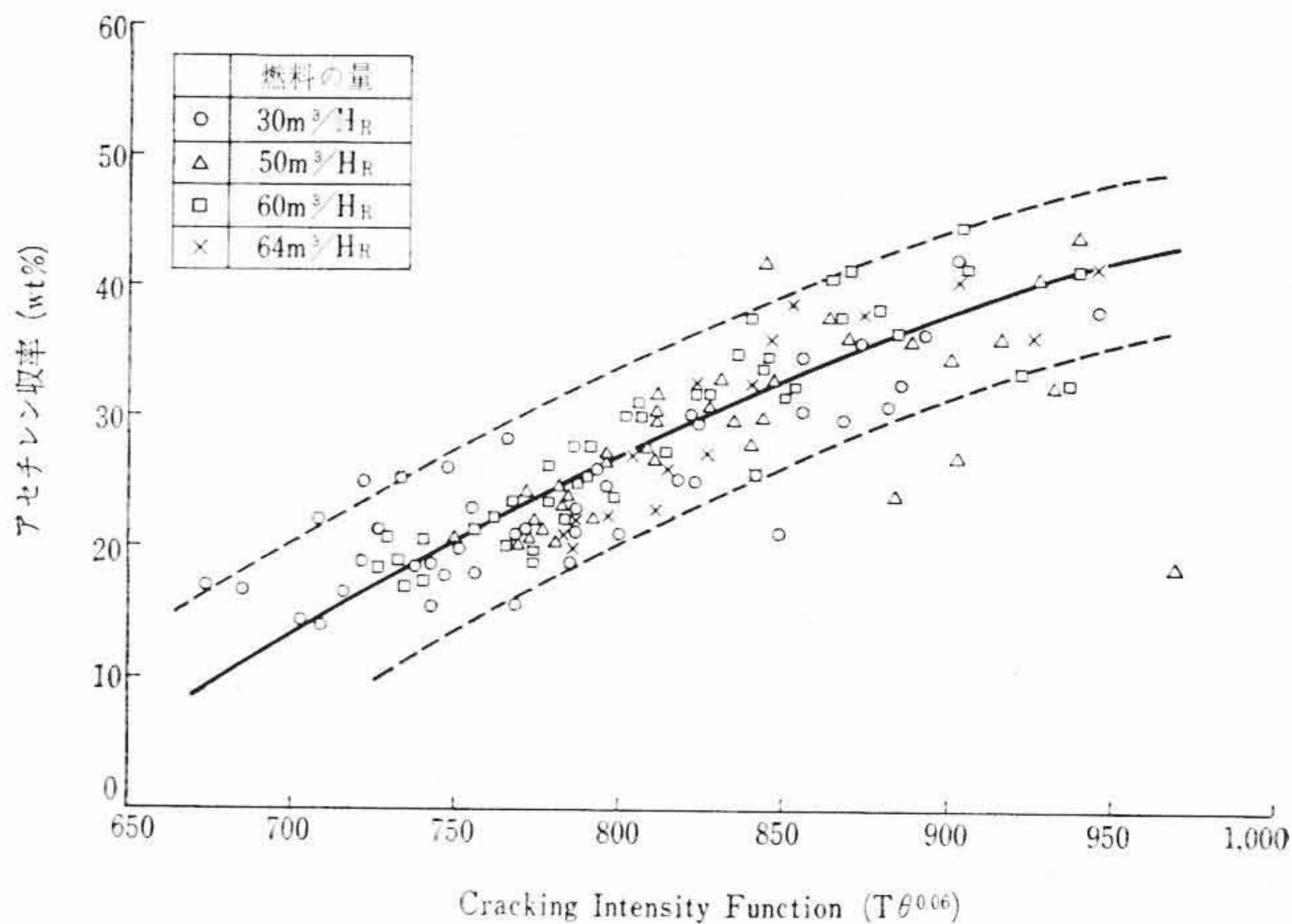


図 10 Cracking Intensity Function とアセチレン収率

Function ($T \cdot \theta^{0.06}$) で整理することを提案している⁽⁶⁾。これは温度と接触時間の関数積であるが、実測データをこれで整理してみると図 10 のようになり、一応相関々係があることは理解できるが、図中点線で示すようにかなりの幅がある。これはこの種分解炉の化学反応条件が前に述べたように、装置の構造に大きく左右されることを示しているにはかならない。

5. 装置の原単位および今後の問題点

実験結果にもとづいてアセチレン、エチレンの原単位を、すでに発表されている分解炉のデータと比較してみると表 4 のようになり、

表 4 原 単 位 の 他 社 と の 比 較

				実 験 結 果			Philips 法		Hochst 法		
	E/A			0.23	0.57	1.10	0.22	1.1	0.43	2.33	
収 率	C ₂ H ₂		Wt%	48.1	36.0	27.0	43.9	27.2	35.3	15.1	
	C ₂ H ₄		Wt%	11.0	20.2	28.4	10.2	29.7	15.1	35.3	
	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄		Wt%	59.0	56.0	55.40	54.1	57.1	50.4	50.4	
濃 度	C ₂ H ₂		Vol%	10.2	10.3	9.6	13.4	13.1	13.63	8.81	
	C ₂ H ₄		Vol%	2.2	5.1	9.8	2.9	13.1	5.35	19.10	
C ₂ H ₂ 原 単 位	ナ	フ	サ	kg/kg	2.08	2.78	3.6	2.28	3.68	2.84	6.18
	酸		素	Nm ³ /kg	7.79	4.1	3.44	2.25	2.36	2.68	4.09
	燃		料	kcal/kg	21.1×10 ³	19.3×10 ³	15.9×10 ³	11.6×10 ³	10.6×10 ³	26.5×10 ³	41.4×10 ³
	水	蒸	気	kg/kg	11.7	7.87	5.95	0.39		1.26	4.31
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ 原 単 位	ナ	フ	サ	kg/kg	1.7	1.78	1.80	1.85	1.75	1.97	1.84
	酸		素	Nm ³ /kg	3.91	2.63	1.66	1.83	1.13	1.87	1.22
	燃		料	kcal/kg	17.65×10 ³	12.4×10 ³	7.8×10 ³	9.4×10 ³	5.05×10 ³	18.4×10 ³	13.15×10 ³
	水	蒸	気	kg/kg	9.55	5.05	2.90	0.29		0.88	1.315

収率についてはいずれもほぼ同程度の値になっている。他社の分解炉のアセチレンの濃度が大きいのは、高温燃焼ガスを使用しているため、相対的に濃度が高くなっているものと思われる。本実験では比較的低温分解であるため炭酸ガスの濃度が高くなっている。しかし収率にあまり差異が認められなかったことは、燃焼ガス温度を上げても収率の面でいいちじるしい効果は期待できないものと考えてよからう。

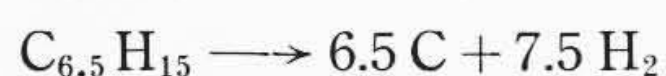
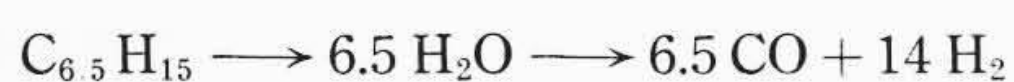
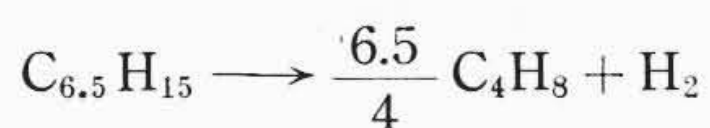
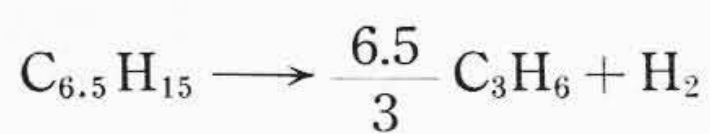
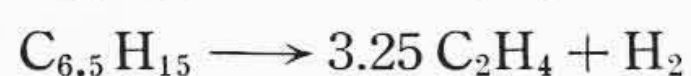
ナフサ原単位については、外国の2社の実績にほぼ等しい。エチレン/アセチレン生成比(E/A)は1付近では原単位にそれほど差は認められないが、アセチレン単産に近づくとかなりの相違を示し、特にスチーム原単位の差が大きい。他社の値がどのような基準でだされたものか不明であるから、単純に比較はできないが、公表されている文献から推定すると、外国ではスチームの添加はあまり重要でないと考えているようである。

筆者らの実験でのスチーム添加は、稀釈効果により反応ナフサの分圧を下げ、カーボン、タールの析出を抑制すると同時に市販の高アルミナレンガの保護用として、燃焼室の温度調節を行なわせたため使用量がかなり増大し、これがそのまま原単位を大きくした結果になっている。

水蒸気原単位を下げるためには、バーナ側の水蒸気を水噴射におきかえとか、分解ガスの廃熱を利用する廃熱ボイラを用いての自己発生が考えられるが、プロセススチームを自給する建前からは、後者の方法が有効な対策と考えられる。

図11に示す熱収支図の一例をみると、全供給熱量のうち、反応に利用されるのは約35%であり、残り約65%はほとんどクエンチングの際に失われている。このうちの何%かをスチーム発生に利用することで、みかけスチーム原単位の問題は解決できよう。

熱分解における反応熱と反応温度の関係の一例を図12に示した。ナフサ(分子量93)を $C_{6.5}H_{15}$ のパラフィンと仮定して、熱分解時の反応式を生成ガスの組成から推定すると、次のような物質収支式が得られる。



これらの反応式から理論的に反応熱を計算してプロットしたものが図12である。すなわち図中Aは上記の反応条件式から計算した値であり、Bは実測温度から計算した値である。物質収支式から計算した理論反応熱と実測による反応熱とは約2割の差があるとみななければならない。

図12によれば、反応温度の高い状態では、反応熱の大部分が水性ガス化反応による一酸化炭素の生成に使われ、アセチレン、エチレンの生成反応に供される熱量はほとんど変化していない。したがっ

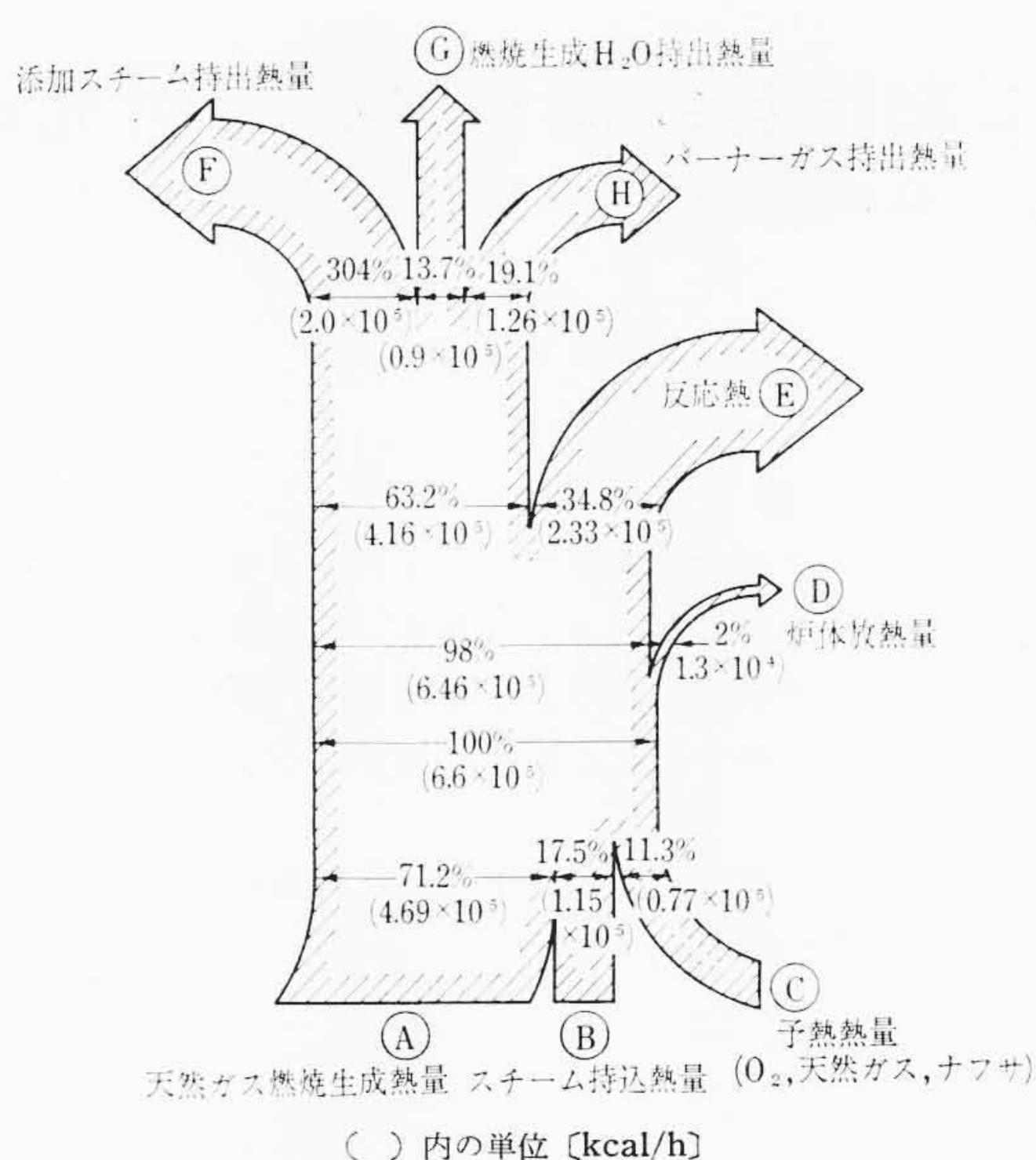


図11 熱バランスの一例

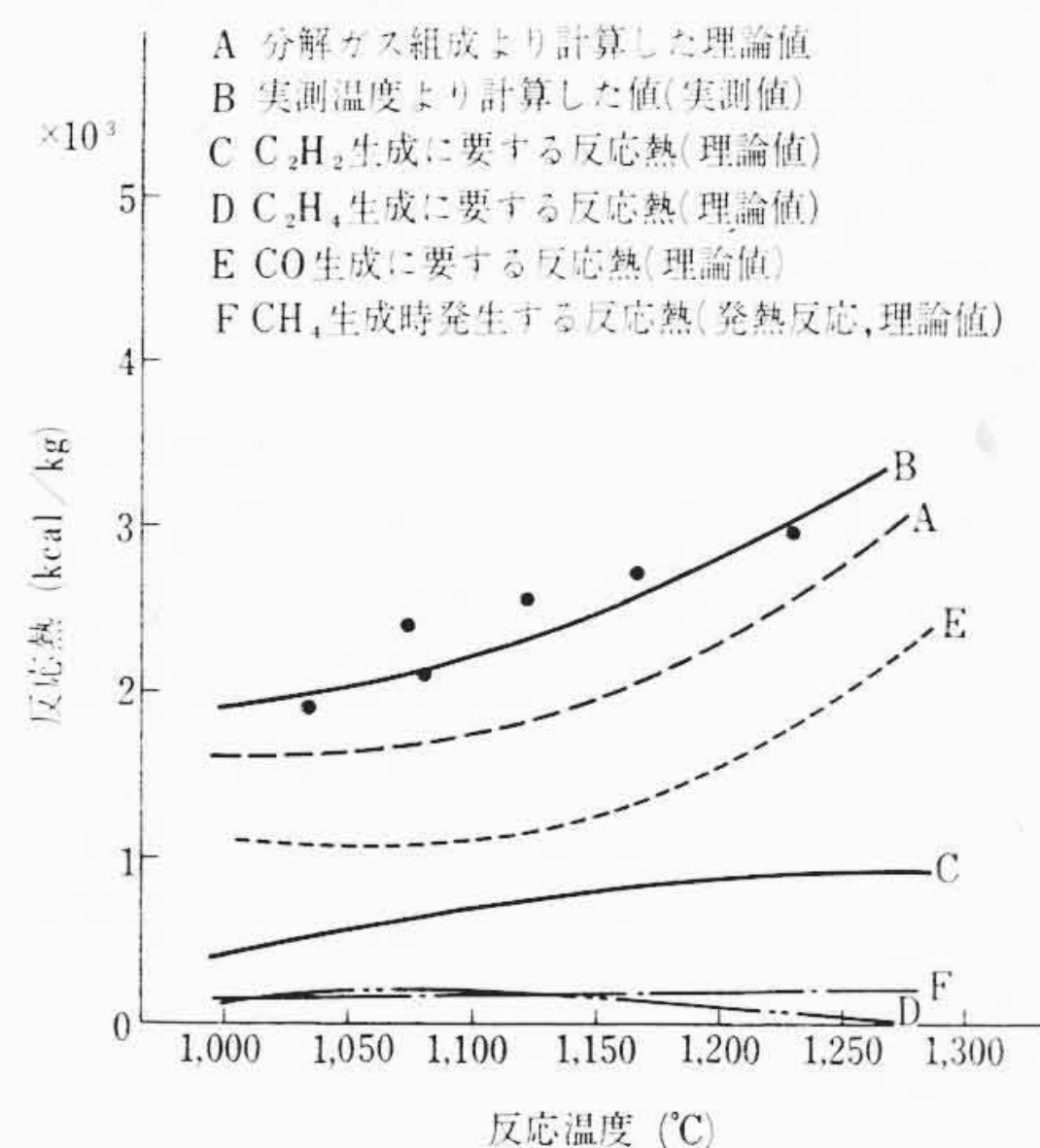


図12 分解ガス生成の反応熱

て反応炉内におけるスチームは、それ自体のエンタルピー増加と化学反応の二つの吸熱体となり、かなり大量の燃料熱を消費していることがわかった。これがアセチレン単産を目的とした場合の高温反応領域で、スチームを大量に消費し、原単位を増加させた理由である。

水性ガスはそのまま有用な合成ガスとして化学原料に利用できるので、分解ガス炉中のアセチレン、エチレンを分離したオフガスを、たとえばメタノール合成ガスとして利用するか、オフガスをそのまま分解熱源用燃料ガスとして recycle して利用することなども考える価値があると思う。

6. 結 言

以上、火炎分解炉によるナフサ分解実験について、その概要を紹介したが、この実験研究により、分解反応に関する貴重な経験と問題点を見いだすことができた。

Tangential 形分解炉は、構造、性能の点ですぐれた形式でありエチレン、アセチレン生成比が1の近くでは、収率、原単位ともに他の装置にくらべてそんな色のない結果が得られた。しかしアセチレン単産、すなわち高温反応領域ではなお検討を要する問題が多く、とくにオフガスの利用対策、分解ガスの廃熱回収は実用化するうえでの大きな課題となった。

アセチレンの価格はエチレンのそれに比較して相当高く、合成原料としての主流の座はすでにエチレンに移りつつあり、アセチレン原料からエチレン原料に転換が進められている現状であるが、火炎分解炉は高温かつ過酷な反応が比較的簡単に実現できる魅力を持っており、いまなお世界各国でこの種の研究と実用化が進められていると聞く。国内でもエチレン、アセチレン併産のメリットをうまく利用した高分子研究組合せのプロセス開発の成功はその一つの現われとみて良い⁽¹⁾。

今後とも、この種分解炉の特長を十分に生かせるようなプロセスに注目し、工業化されることを切望してやまない。

参 考 文 献

- (1) たとえば: 日刊工業新聞昭和39年5月23日号
- (2) Ya. M. Paushkins 氏ら: The Production of Olefine Containing and full gases (1964)
- (3) 安東氏ら: 石油化学工業ハンドブック p.83 (朝倉書店)
- (4) Hans Krekelrs 氏ら: 第4回世界石油会議論文N-5(1959)
- (5) U. S. Patent No. 2750434 (1956)
- (6) H. R. Linden 氏ら: Amer Gos Assoc. 30, 315 (1948)