

PETROTECH

次世代の液液抽出塔 およびその適用事例

堰板型抽出塔(WINTRAY)の進歩
ならびにBTX抽出プロセスへの適用

中山 喬

MAY. 2009 VOL. 32 NO. 5別刷

社団法人 石油学会

次世代の液液抽出塔 およびその適用事例

堰板型抽出塔 (WINTRAY) の 進歩ならびに BTX 抽出プロセス への適用

中山 喬



Takashi NAKAYAMA
日揮(株)技術開発本部主
席研究員。工学博士(東
北大学)。1971年金沢大
学大学院工学研究科化学
工学専攻修了。同年日本揮発油(株)(現・日揮)
入社、研究開発本部、94年(財)石油産業活性
化センター出向、97年日揮ビジネス開発本部、
2004年技術開発センター(現・技術開発本部)
勤務を経て現職。連絡先：220-0012 横浜市西
区みなとみらい3-6-3MMパークビル14階
(勤務先)/E-mail：nakayama.takashi@jgc.
co.jp

1 はじめに

液液抽出装置は各種のプロセス工業で広範に使用され、特に多孔板抽出塔、RDC(回転円板抽出塔)*は50年以上にわたり不動の地位を確立している。しかし、21世紀に入り、大容量高速処理型抽出塔である堰板型抽出塔(WINTRAY)が工業化され、多孔板抽出塔、RDC、オールドシュ・ラシュトン塔などの既往抽出塔を代替する事例が増えている。今回、WINTRAY塔の進歩を概説し、本塔のBTX(ベンゼン、トルエン、*o*-, *m*-, *p*-キシレン、エチルベンゼン)抽出プロセスへの適用について解説する。

2 抽出装置の工業化と普及状況

液液抽出プロセスが工業的に使用され始めたのは約100年前である。抽出装置は当初、ミキサセトラーであったが、1930年前後から充填塔、バッフル塔、多孔板塔などの機械的な手段を伴わない装置で代替されていった。1950年前後に、シャイベル塔、RDC、オールドシュ・ラシュトン塔などの攪拌型抽出塔が工業化された後、ARD塔(偏心式回転円板抽出塔)、クーニ塔へと発展した。1935年に提案された脈動抽出塔や振動抽出塔は、特許の有効期限後の1960~1970年代に工業化された。多種多様の装置が工業化さ

表1 抽出装置の工業化と普及状況¹⁾

機械的な手段	抽出装置 (重力向流式抽出装置)	特許年	工業化年	雑誌・学会発表年	化学工学便覧					
					第1版 1950年	第2版 1958年	第3版 1968年	第4版 1978年	第5版 1988年	第6版 1999年
なし	スプレー塔			1935	○	○	○	○	○	○
	充填塔		1920以降	1937	○	○	○	○	○	○
	バッフル塔	1932*				△	△	○	○	○
	多孔板抽出塔	1934		1941		○	○	○	○	○
攪拌	RDC	1952	1955以前	1955			○	○	○	○
	シャイベル塔	1950		1948			△	△	○	○
	オールドシュ・ラシュトン塔		1950以前	1950			△	△	○	○
	ARD塔	1977		1963				△	○	○
	クーニ塔			1971				△	○	○
脈動振動	脈動多孔板塔	1935		1954			○	○	○	○
	脈動充填塔	1935	1970以降	1952			○	○	○	○
	振動プレート塔	1935		1959			△	○	○	○

○：抽出塔名と説明が記載されている △：抽出塔名のみが記載されている *：ディスクアンドドーナツ

* 346ページ「今月の一口メモ」参照

れ、改良され、相互に競合しながら生き残り、今日では、表1のように共存共栄で普及している。一方、これらの装置は技術的に完成の域に達し、確立された設計概念の下では性能の向上が今後、期待しにくい。ちなみに、蒸留・吸収などの気液接触装置は充填塔、バフフル塔、多孔板塔などの機械的な手段を伴わないものに限定されるが、液液接触装置はこれら以外に、攪拌、脈動、振動などの機械的な手段で抽出を促進させるものも加わり、選択肢が多い。

3 抽出装置の課題と目標

抽出装置を取り巻く環境を技術、経済性、地球環境、安全・設備管理の視点から見ると、技術面から高処理量、高抽出効率、耐汚性、広運転範囲が望まれ、経済性から高回収率、省エネルギー、低溶剤比、装置コンパクト化、プラント性能強化が望まれ、環境面からVOC規制を達成し、省エネルギー、装置コンパクト化が望まれ、安全・設備管理面からノーリーク、耐汚性、耐食性が望まれる(図1)。21世紀の抽出装置は環境、安全・設備管理に配慮し、卓越した技術と経済性を有することが不可欠である。VOC規制はミキサーセトラーに、ノーリークおよび耐食性は攪拌型抽出塔にそれぞれ対応強化を求める。耐汚性は充填塔や多孔板塔の利用を困難にする。さらに、処理量の増強、回収率の強化、省エネ化、プラントの性能強化は性能改善の可能性に乏しい20世紀型抽出装置では乗りきれない。21世紀型抽出装置にふさわしい新しい抽出装置の概念や開発が待望される。

抽出装置の多様化は卓越した装置がないことを暗示するが、充填塔、多孔板塔、攪拌型塔、脈動

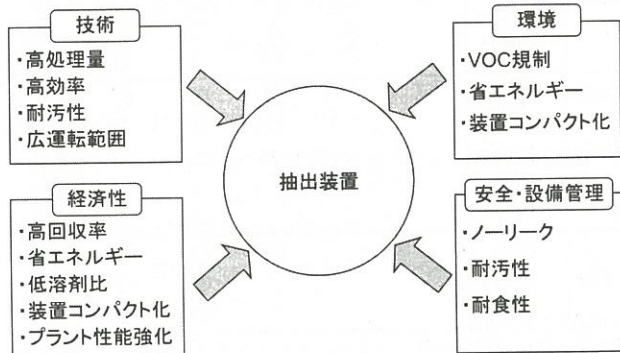


図1 抽出装置を取り巻く環境²⁾

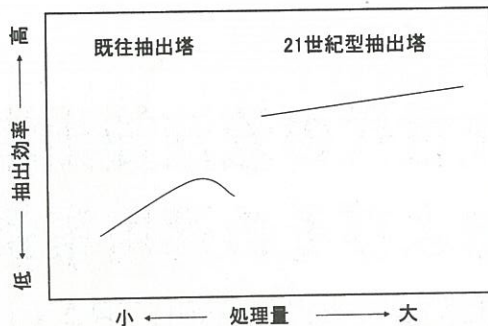


図2 21世紀型抽出塔の性能の目標

塔、振動塔のいずれも共通の性能パターンを持っている。図2の左側の実線で示される既往の抽出塔は、流量増加に伴い、効率が增加し、最大値を経て、下降し、フラッディングに至る。一方、21世紀型抽出塔の性能の目標は、右側の実線で示されるように単位断面積当たりの処理量が既往塔に比べ大幅に増加し、流量増加に伴い抽出効率が低下しないことである。

4 堰板型抽出塔(WINTRAY)の概念と流動様式

21世紀型抽出塔を具現化したものの1つが堰板型抽出塔である。堰板型抽出塔の商標登録名がWINTRAYで、その概念図を図3に示す。本塔内に開口部付の垂直板(堰板)を備え、異なる形状を有する2種類の堰板型トレイが交互に配置される。重液が分散相、軽液が連続相として供給されるとき、各トレイに達した分散相液滴は壁側から塔中心へあるいは塔中心から壁側へと水平移動しながら合一する。合一した分散相は堰板開口部から液柱あるいは液シートとして水平方向に流出し、いくぶん大きな液滴が生成する。大きな液滴

は処理量を増加させ、液滴の水平移動による効果的な分散・合一は抽出効率を向上させ、広い面積の開口部は多孔板塔や充填塔で発生するような界面浮遊物や汚れ等による閉塞を防止する。さらに、堰板部の開口を図3のような1段ではなく、多段にすると、液柱(あるいは液シート)や液滴が相互に衝突し、液滴の分散・合一の頻度が高くなり、抽出効率が改善される。なお、多孔板塔では、液滴の分散・合一が水平方向ではなく垂直方向で行われるため、より大

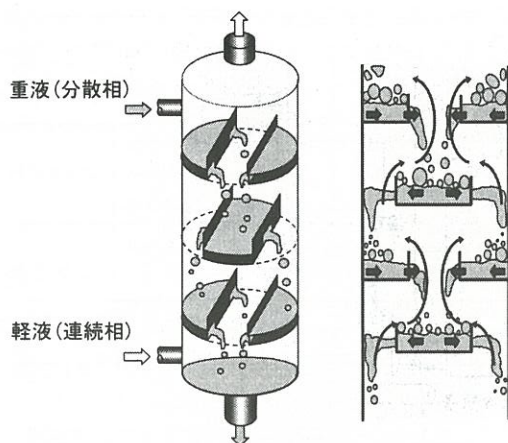


図3 WINTRAY 抽出塔の概念と流動様式

きな装置容積が必要である。

CFD（計算流体力学）解析による連続相軽液の等流速線ならびに高流速域分布を図4に示す。塔中心と壁寄り位置の各縦断面の流速分布、高流速域分布はいずれも酷似している。すなわち、速度が急上昇し、最大となり、急低下する空間が堰板開口部に沿ってあまねく広がっている。この個所に開口部から流出した分散相の液柱あるいは液シートが突入すると、その表面に多数の凹凸状の起伏と表面の法線方向への振動を伴いながら、水平方向に移動し、多数の液滴が生成する。液柱あるいは液シートの生成・消滅に伴う表面形状の経時変化は表面更新を促し、抽出速度の向上に寄与

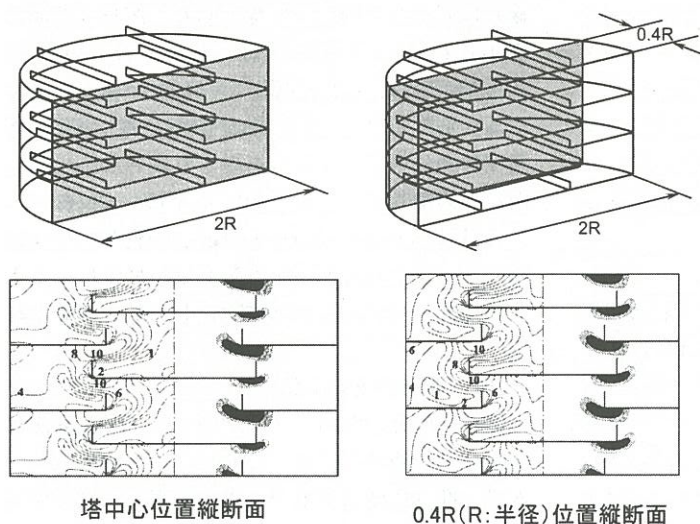


図4 WINTRAY 塔内の軽液の等流速線ならびに高流速域分布図
等流速線1~10は空塔速度基準の流速比、■は流速比10以上の空間の断面、□は流速比8~10の空間の断面を示す。

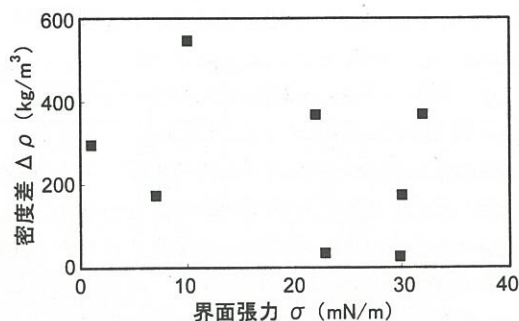


図5 WINTRAY 抽出塔の工業化例における液液流体物性 (σ , $\Delta\rho$)²⁾

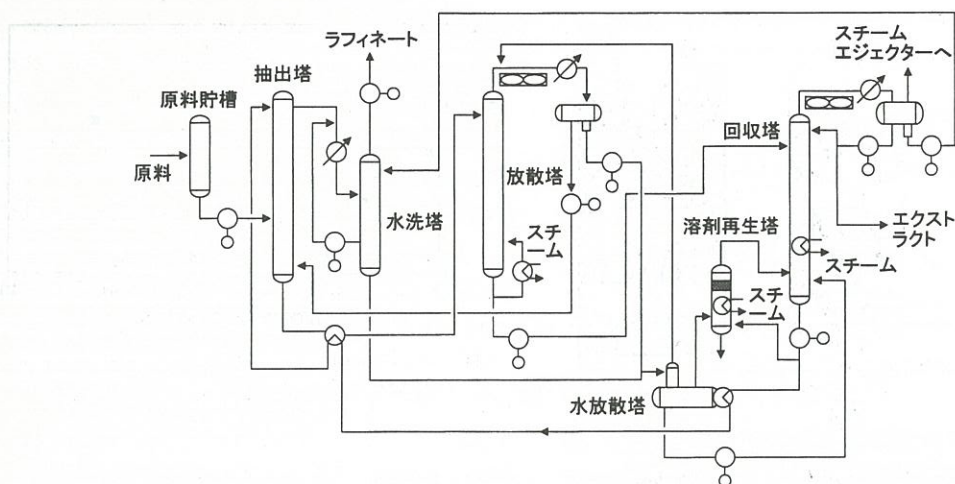
する。

5 工業化の経緯と特長

1992年にWINTRAY塔を考案³⁾し、内径150 mm透明塩化ビニル樹脂製の抽出塔で検証後、1994年に第三者機関である英国SPSに試験を委託し、内径150 mmガラス塔で同様な結果が得られた。2000年に、有機化合物抽出向けに工業化された後、2004年に石油系BTX抽出向けに工業化、2006年に石炭・石油系BTX抽出とモノマープラント向けに工業化が果たされた。2008年末で、国内外含め10基の工業実績がある。

工業化された抽出系の界面張力と密度差をグラフ上にプロットする(図5)と、界面張力は0~35 mN/m、密度差は0~600 kg/m³の範囲で散逸する。この範囲に既往の抽出塔の実績値のほとんどが含まれるので、WINTRAY塔は広範な抽出系に適用できる。このほか、これまでの実績等で示された特長は以下のとおりである。

- 既往抽出塔に比べ2倍以上の高処理量を達成する
- 高抽出効率
- 運転範囲が広い
- 界面浮遊物や汚れに強い
- 重合成分による閉塞トラブルを回避できる
- 構造が簡単で保守が容易である
- 既設塔の能力増強
- プラントの省エネ化・性能強化



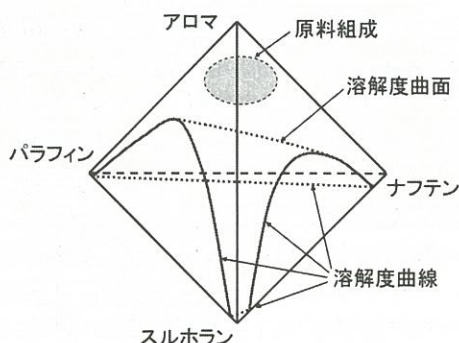
6 BTX 抽出プロセスへの適用

BTX 抽出の代表的なプロセスはスルホラン抽出法（図 6）であり、その主な構成は抽出塔、放散塔、溶剤回収塔からなる。抽出塔は RDC、多孔板塔などが使用され、抽出塔下方に原料、抽出塔上部に溶剤が供給され、液液接触が行われる。抽出液は抽出塔後続の放散塔（抽出蒸留塔）ならびに溶剤回収塔（蒸留塔）を経て BTX と溶剤に分離され、溶剤が循環再使用される。抽出液中の非芳香族成分は放散塔で分離された後、抽出塔下方に戻される。

以下、本液液抽出系の基本である BTX の抽出分離と液液平衡の推算について述べ、2 件の工業化事例、すなわち、プラントの処理能力を増強するため既設多孔板塔を WINTRAY 塔に改造した事例ならびにプラントの BTX 回収を強化するため既設 RDC に並列して WINTRAY 塔を新設した事例を紹介する。

6.1 BTX の抽出分離

原料は熱分解ガソリンあるいはこれと石炭粗軽油の混合物であり、BTX が 60~90 wt% 含まれる。BTX 抽出の基礎となる液液平衡、原料、溶剤の大まかな位置づけは図 7 のパラフィン-ナフテン-アロマスルホラン四面体座標で図示される⁵⁾。原料の組成はパラフィン-アロマ-ナフテンの三角線図上の破線で囲まれた領域で示される。液液平衡は一端がパラフィン-アロマスルホラン平面の溶解度曲線（実線）、他端がナフテ



シーアロマスルホラン平面の溶解度曲線（実線）に囲まれ、両端を破線で結んだ溶解度曲面で表示される。原料中の BTX 濃度が高いほど、BTX 抽出に必要な溶剤比（＝溶剤/原料）が高くなる。石炭粗軽油を含む熱分解ガソリンの BTX 濃度は熱分解ガソリンのものより高いため、前者向けの溶剤比は後者のものより高い。さらに、BTX 抽出プラントは省エネ優先で運転されるため、プラント内を循環する溶剤量が最少になるように抽出塔の溶剤比が可能な限り低く設定される。

6.2 液液平衡の推算

原料の成分数が 20~30 であり、これらを含む多成分系の液液平衡は UNIFAC 式で推算した。本式の推算精度は文献データと実測データで検証した。これまでに公表されたアロマースルホラン-パラフィンあるいはナフテンを含む 3 成分系の液液平衡データの一覧を表 2 に示す。ベンゼ

表2 ノンアロマーアロマスルホラン系の液液平衡データ文献の有無

		アロマ					
		BZ	TOL	EBZ	PXY	MXY	OXY
パラフィン	<i>n</i> -ペンタン	○	○				
	<i>n</i> -ヘキサン	○	○		○		
	2-メチルペンタン		○				
ナフテン	シクロペンタン						
	メチルシクロペンタン						
	シクロヘキサン	○	○		○		

BZ:ベンゼン, TOL:トルエン, EBZ:エチルベンゼン,
PXY:*p*-キシレン, MXY:*m*-キシレン, OXY:*o*-キシレン

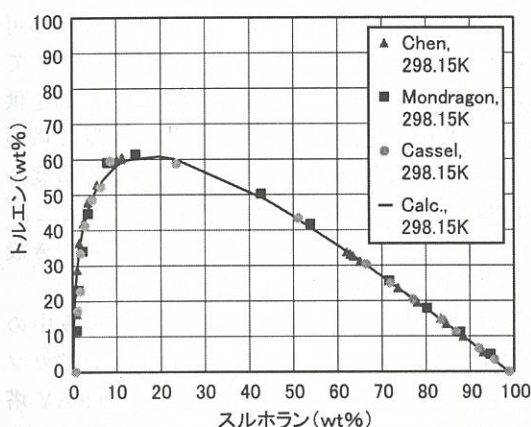


図8 *n*-ヘキサントルエンスルホラン系液液平衡²⁾

ン、トルエンを含む系のデータはある程度そろっているが、C8芳香族を含む系はデータが少ないため、実液を用いて分配平衡を測定した²⁾。UNIFAC式のグループ相互作用パラメータは抽出成分であるベンゼン、トルエン、*o*-, *m*-, *p*-キシレン、エチルベンゼンの非芳香族相、溶剤相間の分配平衡を良好に再現するように選定あるいは決定した。

UNIFAC式による推算例³⁾として、液液平衡測定文献数が最も多いヘキサントルエンスルホ

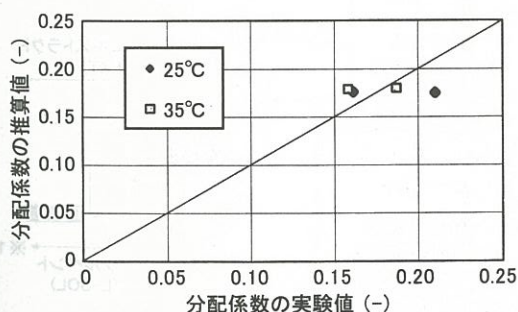


図9 C8アロマー一括の分配係数の実験値と推算値²⁾

ラン系の溶解度推算結果を図8に示す。UNIFAC式による推算値は文献値^{6)~8)}を良好に再現する。実液を用いて測定したC8芳香族全体の分配係数は推算値とおおむね一致する(図9)。通常、抽出液(スルホラン相)中のスルホランの分析誤差が大きいので、分析精度が高い抽残液(油相)中の*o*-, *m*-, *p*-キシレン、エチルベンゼンの濃度測定値と推算値を比較する(図10)と、両者は図9よりも良好に一致する。

以上、液液平衡はUNIFAC式で十分に表現でき、これを用い理論段数を計算した。理論段数は原料、溶剤の各流量、組成ならびに抽残液の組成を与えて算出した。

6.3 処理能力の増強に伴う既設塔の改造 ——多孔板抽出塔との比較

既設プラントの処理能力を30万t/yrから35万t/yrに増強する際、ボトルネックは抽出塔であった²⁾。ボトルネックの解消はWINTRAY以外では困難と考えられた。そこで、既設塔から多孔板を撤去し、WINTRAYへの置き換え可能性を実証するため、塔径208mmのWINTRAY抽出塔に実液が供給され、フラッディング試験、効率試験が実施された。WINTRAY塔のフラッディング流速(=フラッディング近辺で運転可能な流速)は多孔板塔実機の運転実績値の2~3倍であった(図11)。処理量のみならず総括段効率も多孔板塔より有利であることが実証され、既設塔の能力増強工事が行われた。

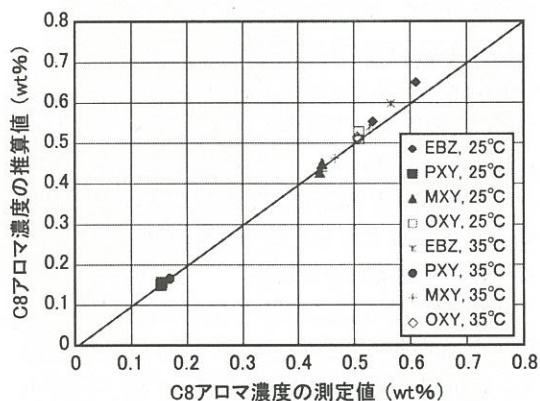


図10 抽残液中のC8アロマ濃度の測定値と推算値の比較²⁾

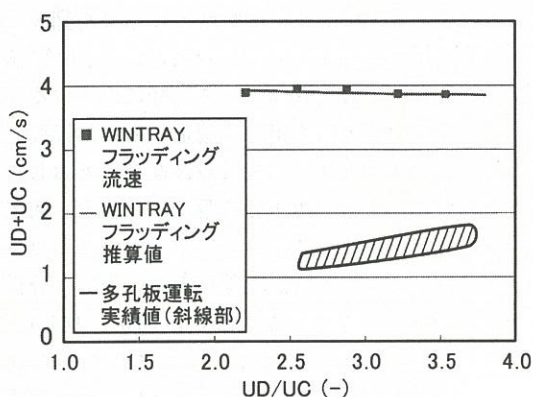


図 11 WINTRAY 塔のフラッディング流速と多孔板塔の運転実績²⁾
UD: 分散相 (抽出液) の空塔速度
UC: 連続相 (抽残液) の空塔速度

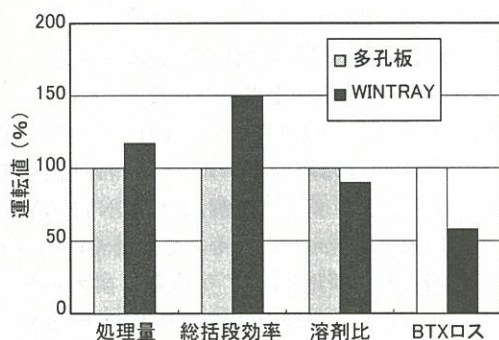


図 12 能力増強に伴う既設塔の改造—多孔板とWINTRAY との比較—(両塔の塔径、段間、段数は同一である)

工事は既設塔から多孔板が撤去され、塔径、段間隔、段数を同じにしてWINTRAYが設置された。工事施工前と施工後の運転結果を図12に示す。WINTRAY塔の原料処理量は施工前の多孔板塔より17%多く、溶剤比が施工前の10%減で運転されたが、BTXロスすなわち抽残液中のBTX濃度が施工前のものより約42%低減した²⁾。これはWINTRAYの総括段効率が多孔板より50%以上増加したことによって裏づけられる。

WINTRAYの設置により目的の処理能力の増強が達成されたばかりでなく、溶剤比10%低減によるプラントの省エネ化ならびにBTXロス42%低減によるプラントのBTX回収能力の

強化も同時に実現された。さらに、WINTRAY塔は堰板開口部の面積が広く、汚れに強いいため、多孔板塔のように塔を開放し、掃除する必要がなく、これに伴う環境・安全面のリスクも軽減された。

6.4 BTX回収率の強化に伴うWINTRAY塔の新設——RDCとの比較

抽出塔から流出する抽残液は、エチレン装置の原料として使用されていたが、使用目的が変更され、BTX濃度を低減し、ガソリン基材として活用されることになった。既設RDCはBTX回収率の強化が不可欠となったが、単独では対応不可能であった。そこで、既設塔に並列してWINTRAY塔を設置し、これに原料の一部を供給し、BTX濃度を極力低減させた後、既設塔からの抽残液に合流させ、全体としてBTX濃度を低減させる方法が検討された(図13)。そして、WINTRAY塔のパイロット試験結果に基づき設計され、装置が建設され、試運転が行われた。

既設RDCが単独運転されると、抽残液中のBTX濃度は6wt%前後であったが、熱分解ガソリンの一部(設計流量30kl/h)がWINTRAY塔に供給されると、両塔から流出し、合流した抽残液のBTX濃度は目標の3wt%以下に低下した³⁾。

RDCとWINTRAY塔を並列設置したときの両塔の運転特性を図14に示す。WINTRAY塔は抽出部高さがRDCより15%低く設計されたが、単位断面積当たりの処理量がRDCの2~2.5倍で運転されたとき、BTXロスがRDCよりも70%低減し、溶剤比が20%低減した。WINTRAY塔の設置により目的であるBTXロスの低減が達

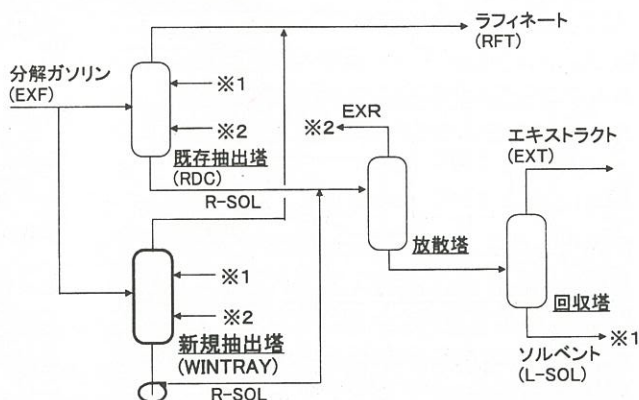


図 13 BTX回収率強化用の抽出プロセス概略フロー³⁾

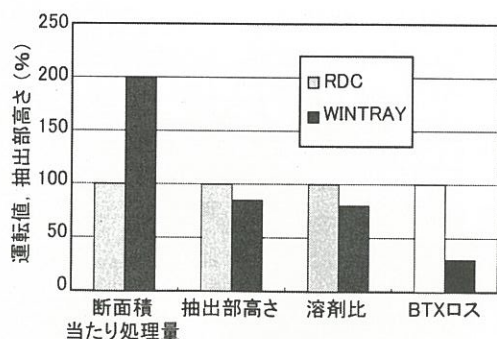


図 14 BTX 回収率強化に伴う WINTRAY 塔の新設-RDC との比較-(両塔の塔径は異なる)

成されたばかりでなく、溶剤比が 20% 低減し、BTX 抽出プラントの省エネ化（使用エネルギーの約 10% 低減）に貢献した。さらに、WINTRAY 塔は RDC のような攪拌部や軸受摺動部がないので、維持管理が簡単であり、これに伴う環境・安全面への対策が不要である。

7 おわりに

21 世紀における抽出装置は環境、安全・設備管理に配慮し、卓越した技術と経済性を有することであり、これらを具備した装置が待望されている。21 世紀型抽出装置を具現化したものの 1 つが WINTRAY 抽出塔であり、高処理量、高効率、耐汚性を同時に達成するのみではなく、プラントの性能強化や省エネ化にも寄与する。本塔が

BTX 抽出に適用された事例では、単位断面積当たりの処理量が多孔板塔や RDC の 2 倍以上、抽出効率が多孔板塔の 1.5 倍以上であり、プラントの処理能力の増強、BTX 回収率の強化ならびに省エネ化が実現された。さらに、本塔の設置により環境、安全面のリスクが軽減され、設備の維持管理が簡単になった。

WINTRAY 塔はこれまで主に石油化学プロセスに適用され、実績が築かれてきたが、今後は石油化学以外の諸プロセスにも適用され、普及することが期待される。

引用文献

- 1) 中山喬, 化学工学会第 71 年会 先端化学産業技術プログラム講演要旨集, 63, (2006).
- 2) 中山喬, 一丸史郎, 亀井正雄, 川島定男, 化学工学会第 72 年会 化学工学会技術賞講演会, X 207 (2007).
- 3) Nakayama, T. and Sagara, H., US Patent 5, 500, 116 (1996).
- 4) 日本芳香族工業会編, “芳香族及びタール工業ハンドブック第 3 版”, 38 (2000).
- 5) 中山喬, 黒田俊行, 中村隆夫, 分離技術, 35, (5), 6 (2005).
- 6) Cassel, G.W., Hassan, M.M., Hines, A.L., *Chem. Eng. Comm.*, 85, 233 (1989).
- 7) Chen, J., Duan, L., Mi, J., Fei, W., Li, Z., *Fluid Phase Equilibria*, 173, 109 (2000).
- 8) Mondragon-Garduno, M., Romero-Martinez, A., *Fluid Phase Equilibria*, 64, 291 (1991).
- 9) 田島修示, 中村隆夫, 第 39 回日本芳香族工業大会 (2005).