

明 細 書

発明の名称： 不飽和炭化水素の取り扱い方法および取り扱い装置

技術分野

[0001] 本発明は、不飽和炭化水素を取り扱う方法、および不飽和炭化水素を取り扱う装置に関するものである。

背景技術

[0002] 合成ゴムや塗料などの様々な分野において、1, 3-ブタジエンやイソプレンなどの不飽和炭化水素は、単量体として重合体の原料に用いられている。このような不飽和炭化水素を高純度で得る方法として、例えば、ナフサをクラッキングしてエチレンを生産する際に得られるC₄留分やC₅留分などの炭化水素混合物を蒸留することで、所望の不飽和炭化水素を分離回収する方法が従来から用いられている。そして、炭化水素混合物の蒸留には、棚段塔、充填塔などの蒸留塔が用いられている。

[0003] ここで、上述した不飽和炭化水素には、その取り扱いの際に、生成する重合物が各種設備を構成する部材に付着してしまうという問題があった。例えば、上述した蒸留塔を用いて不飽和炭化水素の分離回収を行うと、蒸留塔内で不飽和炭化水素が意図せず重合してしまう。そしてこの重合反応により析出する重合物は、蒸留塔内部の部材に強靱に固着し、液体および気体の流れを阻害して蒸留塔の分離性能を低下させるなど様々な問題を引き起こす。そのため、物理的な外力による清掃等で除去すべく、蒸留塔を含む分離回収装置の操業を定期的に停止させる必要があった。

[0004] このような重合物の析出を抑制して、分離回収装置の定期的な操業停止による効率の低下を抑えるべく、特許文献1では、原料中の硫黄含有化合物の量を硫黄換算で所定の範囲内とする技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-128595号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一方で、より簡便に、上述した重合物による不具合を解消する新たな技術が求められていた。そこで、本発明は、長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を取り扱うことが可能な、不飽和炭化水素の取り扱い方法および取り扱い装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そこで、本発明者は、蒸留塔などの設備を構成する部材の表面を、金属酸化物および／または半金属酸化物で被覆することにより、部材表面に上述した重合物が固着するのを抑制して、液体および気体の流れを安定化させて長期間に亘り効率的に所望の処理または操作を行うことができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法は、蒸留塔、熱交換器、反応器、ポンプ、配管、およびバルブからなる群から選ばれる少なくとも1つの設備を用いて、前記不飽和炭化水素を含有する組成物を取り扱う工程を含み、前記設備の、前記組成物と接触する部材の少なくとも一つが、金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する部材であることを特徴とする。このように、金属酸化物および／または半金属酸化物の被膜で被覆された部材には、不飽和炭化水素の重合により析出した重合物が固着し難い。そのため、この部材を備える設備を用いれば、長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を取り扱うことができる。

[0009] ここで、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法では、前記不飽和炭化水素を、炭素数4以上10以下の不飽和炭化水素とすることができる。

[0010] そして、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法では、前記組成物を、1，3-ブタジエン濃度が0.1質量%以上99.9質量%以下である炭化水素混合物またはイソプレン濃度が0.1質量%以上99.9質量%以下であ

る炭化水素混合物とすることができる。

[0011] 更に、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法では、前記被膜の平均厚みが $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。被膜の平均厚みが上述の範囲内であれば、部材への重合物の固着を一層抑制し、より長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を取り扱うことができる。

なお、本発明において、部材表面の被膜の平均厚みは、高周波グロー放電発光表面分析法（rf-GD-OES法）により測定することができる。

[0012] また、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法では、前記金属酸化物が、クロム酸化物、アルミニウム酸化物、スズ酸化物、ジルコニウム酸化物およびリチウム酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記半金属酸化物が、ホウ素酸化物、ケイ素酸化物、ゲルマニウム酸化物、ヒ素酸化物、テルル酸化物およびポロニウム酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。部材表面の被膜として、上述した金属酸化物および半金属酸化物の何れかを用いれば、部材への重合物の固着を一層抑制し、より長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を取り扱うことができる。

[0013] ここで、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法では、金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する前記部材として、母材と、前記母材表面の前記被膜からなり、前記母材が鉄およびチタンの少なくとも一方を含有する部材を用いることができる。

また、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法では、金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する前記部材の水との接触角が 70° 以下であることが好ましい。部材表面の水との接触角が 70° 以下であれば、部材への重合物の固着を一層抑制し、より長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を取り扱うことができる。

なお、本発明において、部材表面の水との接触角は、液滴法で測定することができる。具体的には、測定温度： $23^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 、湿度： $50\% \text{RH} \pm 20\% \text{RH}$ 、液滴量： $1\ \mu\text{L}$ 、着液から測定までの待ち時間：5秒、の条件で

、部材表面の任意の10点において測定を行い、それらの平均値として部材表面の水との接触角を得ることができる。

[0014] そして、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法では、前記組成物が、さらにアルカリ金属塩を含むことが好ましい。組成物がアルカリ金属塩を含めば、部材への重合物の固着を一層抑制し、より長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を取り扱うことができる。

なお、組成物がアルカリ金属塩を含むことで、部材への重合物の固着を一層抑制することができる理由は、定かではないが以下の通りであると推察される。すなわち、組成物がアルカリ金属塩を含むことで、当該アルカリ金属塩に由来するナトリウムイオンやカリウムイオン等のアルカリ金属イオンが、上述した部材表面の被膜に静電相互作用により吸着し、部材表面の親水性を飛躍的に高める。このように部材表面の親水性が顕著に向上することにより、疎水性である不飽和炭化水素の重合物との親和性が大幅に低下するため、重合物の固着を更に抑制することができる。

[0015] 更に、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法では、前記アルカリ金属塩が、 NaNO_3 、 NaNO_2 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2SO_4 、 KNO_3 、 KNO_2 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 および K_2SO_4 からなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。組成物が、上述した何れかのアルカリ金属塩を含めば、部材への重合物の固着をより一層抑制し、更に長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を取り扱うことができる。

[0016] また、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法は、例えば、出発原料から目的とする不飽和炭化水素を分離回収するための方法であり、前記組成物を取り扱う工程を、前記不飽和炭化水素を含有する混合物の蒸留を行う工程とすることができる。すなわち、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法は、出発原料から目的とする不飽和炭化水素を分離回収する方法であって、蒸留塔を用いて、前記不飽和炭化水素を含有する混合物の蒸留を行う工程を含み、前記蒸留塔の、前記混合物と接触する部材の少なくとも一つが、金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する部材である、方

法とすることができる。この方法によれば、長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を分離回収することができる。

[0017] ここで、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法では、出発原料から目的とする不飽和炭化水素を分離回収するに際し、前記出発原料を、 C_4 留分または C_5 留分とすることができる。

[0018] そして、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法では、出発原料から目的とする不飽和炭化水素を分離回収するに際し、前記混合物の蒸留を行う工程を、抽出蒸留を行う工程とすることができる。

[0019] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う装置は、前記不飽和炭化水素を含有する組成物を取り扱う設備を備え、前記設備が、蒸留塔、熱交換器、反応器、ポンプ、配管、およびバルブからなる群から選択される少なくとも1つであり、前記設備の、前記組成物と接触する部材の少なくとも一つが、金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する部材であることを特徴とする。このように、金属酸化物および／または半金属酸化物の被膜で被覆された部材を備える設備を用いれば、長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を取り扱うことができる。

[0020] ここで、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う装置では、前記被膜の平均厚みが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。被膜の平均厚みが上述の範囲内であれば、部材への重合物の固着を一層抑制し、より長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を取り扱うことができる。

[0021] そして、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う装置では、前記金属酸化物が、クロム酸化物、アルミニウム酸化物、スズ酸化物、ジルコニウム酸化物およびイットリウム酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記半金属酸化物が、ホウ素酸化物、ケイ素酸化物、ゲルマニウム酸化物、ヒ素酸化物、テルル酸化物およびポロニウム酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。部材表面の被膜として、上述した金属酸化物および半金属酸化物の何れかを用いれば、部材への重合物の固着を一

層抑制し、より長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を取り扱うことができる。

[0022] 更に、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う装置では、金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する前記部材として、母材と、前記母材表面の前記被膜からなり、前記母材が鉄およびチタンの少なくとも一方を含有する部材を用いることができる。

また、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う装置では、金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する前記部材の水との接触角が 70° 以下であることが好ましい。部材表面の水との接触角が 70° 以下であれば、部材への重合物の固着を一層抑制し、より長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を取り扱うことができる。

[0023] また、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う装置は、例えば、不飽和炭化水素を分離回収するための装置であり、前記設備を蒸留塔とし、前記蒸留塔で、前記不飽和炭化水素を含有する混合物の蒸留を行うことができる。すなわち、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う装置は、不飽和炭化水素を含有する混合物の蒸留を行う蒸留塔を備える、不飽和炭化水素の分離回収装置であって、前記蒸留塔の、前記混合物と接触する部材の少なくとも一つが、金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する部材である、装置とすることができる。この装置によれば、長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を分離回収することができる。

[0024] ここで、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う装置では、当該装置が不飽和炭化水素の分離回収装置である場合、前記蒸留塔を抽出蒸留塔とすることができる。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を取り扱うことが可能な、不飽和炭化水素の取り扱い方法および取り扱い装置を提供することができる。

また、本発明によれば、長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を分離回収

することが可能な、不飽和炭化水素の分離回収方法および分離回収装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の分離回収方法および分離回収装置に用いる蒸留塔の一例の概略構成を示す図である。

[図2]本発明に従う不飽和炭化水素の分離回収装置の一例の概略構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明の方法は、不飽和炭化水素を取り扱う方法である。そして、本発明の装置は、不飽和炭化水素を取り扱う装置であって、例えば、本発明の方法を用いて不飽和炭化水素を取り扱う際に使用することができる。

[0028] そして、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う方法は、所定の設備を用いて不飽和炭化水素を含有する組成物を取り扱う工程を含む。また、本発明の不飽和炭化水素を取り扱う装置は、上記組成物を取り扱う工程を実施するための所定の設備を備える。

ここで、所定の設備を用いて不飽和炭化水素を含有する組成物を取り扱う工程は、所定の設備が、（例えばその内部において）組成物と接触する処理または操作であれば特に限定されない。所定の設備を用いて組成物を取り扱う工程としては、例えば、蒸留塔内で組成物を蒸留する工程；熱交換器を通過させることで組成物を加熱または冷却する工程；反応器内で組成物を化学反応（不飽和炭化水素の重合反応など）に供する工程；ポンプ（コンプレッサーなど）により組成物を移送する工程；配管内を通して組成物を移送する工程；バルブにより組成物の移送方向、圧力、および／または流量の制御を行う工程：が挙げられる。

なお、上述した不飽和炭化水素を含有する組成物は、不飽和炭化水素を含有していれば特に限定されず、1種又は複数種の不飽和炭化水素のみからなる組成物であってもよいし、不飽和炭化水素と不飽和炭化水素以外の物質を

含む組成物であってもよい。そして、不飽和炭化水素を含有する組成物としては、例えば、後述する「不飽和炭化水素の分離回収方法」で挙げる、 C_4 留分および C_5 留分などの出発原料が挙げられる。

[0029] 上述した所定の設備は、不飽和炭化水素を含有する組成物と接触する箇所に、金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜で、表面の一部又は全部が覆われた部材（以下、「酸化物被覆部材」と称する場合がある。）を備える。上述の酸化物被覆部材表面の被膜は、部材表面から容易に脱離することはなく、また不要な化学反応に関与せずに安定に存在する。そして、当該被膜によれば、不飽和炭化水素の取扱いに際し、上述した所定の設備内に析出する重合物の、部材表面への固着を抑制することができる。

なお、本発明において、所定の設備を用いて不飽和炭化水素を含有する組成物を取り扱う工程における、当該組成物の温度は、 30°C 以上とすることができ、 40°C 以上とすることができ、また 200°C 以下とすることができ、 180°C 以下とすることができ、本発明の方法および／または設備を用いれば、組成物の温度が上述した様な重合物が析出し易い範囲内であっても、重合物の部材表面への固着を十分に抑制することができる。

[0030] 以下、本発明の方法として、出発原料から目的とする不飽和炭化水素を分離回収する方法（不飽和炭化水素の分離回収方法）を一例に挙げ、そして、本発明の装置として、出発原料から目的とする不飽和炭化水素を分離回収する装置（不飽和炭化水素の分離回収装置）を一例に挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0031] 本発明の方法の一態様である不飽和炭化水素の分離回収方法（以下、「本発明の不飽和炭化水素の分離回収方法」と略記する場合がある。）は、目的の不飽和炭化水素を含む出発原料から、当該不飽和炭化水素を分離回収する際に用いることができる。また、本発明の装置の一態様である不飽和炭化水素の分離回収装置（以下、「本発明の不飽和炭化水素の分離回収装置」と略記する場合がある。）は、上述した不飽和炭化水素の分離回収方法を用いて不飽和炭化水素を分離回収する際に好適に用いることができる。

[0032] (不飽和炭化水素の分離回収方法)

本発明の不飽和炭化水素の分離回収方法では、出発原料から不飽和炭化水素を分離回収するに際し、一回又は複数回、不飽和炭化水素を含有する混合物に対して、蒸留塔を用いた蒸留処理の操作を行う。そして、この蒸留処理の少なくとも一回を、不飽和炭化水素を含有する混合物と接触する箇所に、上述した酸化物被覆部材を備える蒸留塔を用いて行うことを特徴とする。

上述の酸化物被覆部材表面の被膜は、蒸留塔内の過酷な条件下においても、部材表面から容易に脱離することではなく、また不要な化学反応に関与せずに安定に存在する。そして、当該被膜は、不飽和炭化水素の分離回収において蒸留塔内に析出する重合物が部材表面へ固着することを抑制しうる。そのため、本発明の不飽和炭化水素の分離回収方法を用いれば、分離回収を長期間に亘り連続して行った場合であっても、液体および気体の流れが不安定になり難い。したがって、分離回収装置の操業停止を伴う大規模な清掃の頻度を低下させることができる。

[0033] <出発原料>

出発原料は、不飽和炭化水素を含有するものであれば特に限定されず、例えば、ナフサをクラッキングしてエチレンを生産する際に得られるC₄留分などの、炭素数4の不飽和炭化水素を含有する任意のC₄炭化水素混合物；上記C₄留分と同様にエチレンを生産する際に得られるC₅留分などの、炭素数5の不飽和炭化水素を含有する任意のC₅炭化水素混合物；任意の重合反応後に回収して得られる、未反応の不飽和炭化水素を含む粗混合物、などを用いることができる。

これらの中でも、出発原料としては、C₄留分およびC₅留分を好適に用いることができる。

[0034] <不飽和炭化水素およびそれを含有する混合物>

上述した出発原料中に含まれる、分離回収の対象である不飽和炭化水素としては、特に限定されないが、例えば、イソプレン、ピペリレン、ジシクロペンタジエン、1, 3-ブタジエンなどの炭素数4以上10以下の不飽和炭

化水素が挙げられる。

なお、蒸留処理の対象となる不飽和炭化水素を含有する混合物は、上述の出発原料や、上述の出発原料を蒸留して得られる留分である。より具体的に、混合物は、例えば、1, 3-ブタジエンを0.1質量%以上99.9質量%以下の濃度で含む炭化水素混合物や、イソプレンを0.1質量%以上99.9質量%以下の濃度で含む炭化水素混合物とすることができる。

また、不飽和炭化水素を含有する混合物は、さらに、アルカリ金属塩を含むことが好ましい。混合物がアルカリ金属塩を含めば、部材への重合物の固着を一層抑制し、より長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を分離回収することができる。

ここで、アルカリ金属塩としては、特に限定されないが、部材への重合物の固着をより一層抑制する観点から、 NaNO_3 、 NaNO_2 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2SO_4 、 KNO_3 、 KNO_2 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 K_2SO_4 が好ましく、 NaNO_2 がより好ましい。

なお、これらのアルカリ金属塩は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

[0035] <蒸留塔を用いた蒸留>

上述した出発原料から目的とする不飽和炭化水素を得るためには、沸点の異なる複数の成分を分離するため、蒸留の操作を複数回行うことが好ましい。本発明の不飽和炭化水素の分離回収方法では、このような蒸留の操作のうちの少なくとも1回を、酸化物被覆部材を備える蒸留塔を用いて行う。

なお、蒸留塔において、被膜がその表面に設けられる部材は、蒸留の際に、不飽和炭化水素を含有する混合物と接触する部材であれば特に限定されない。このような部材としては、例えば、棚板、蒸留塔本体胴、ノズル、シーulpン、トレイウェア、ディストリビュータ、コレクター、チムニートレイが挙げられる。

[0036] そして、本発明の不飽和炭化水素の分離回収方法は、例えば、出発原料を抽出蒸留して、目的の不飽和炭化水素を含む留分を得る抽出蒸留工程と、前記

抽出蒸留工程で得られた前記留分から目的の不飽和炭化水素以外の不純物を除去する不純物除去工程、を含む。ここで、本発明の不飽和炭化水素の分離回収方法では、酸化物被覆部材を備える蒸留塔を、上述した抽出蒸留工程における抽出蒸留に用いてもよいし、上述した不純物除去工程の不純物の除去に用いてもよい。

[0037] [蒸留塔]

本発明の不飽和炭化水素を分離回収する方法に用いることができる蒸留塔の一例は、例えば、図 1 に示すような抽出蒸留塔である。

なお、以下では、図 1 の抽出蒸留塔において、酸化物被覆部材として、「酸化物被覆棚板」（金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜で、表面の一部又は全部が覆われた棚板）を用いた場合について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0038] ー蒸留塔の構成例ー

ここで、図 1 に示す蒸留塔 1 は、塔本体 2 と、この塔本体 2 の塔頂から排出される気体（蒸気）を冷却して液化する凝縮器 3 と、凝縮器 3 により液化された留分を貯留する還流ドラム 4 と、還流ドラム 4 に貯留された前記留分の一部を前記塔本体の塔頂近傍に再供給する還流ライン 5 と、前記塔本体 2 の塔底に配置される再沸器 6 と、前記塔本体 2 の内部空間を区切る複数の棚板 7 とを有する。なお、それぞれの棚板 7 は、複数の孔を有している。また、棚板 7 の数は、模式的に 7 段としているが、特に限定されない。例えば、蒸留に必要なエネルギーコストを考慮して、棚板 7 の数は、50～300 段とすることができる。

蒸留塔 1 を用いて、不飽和炭化水素を含有する混合物を蒸留するに際し、不飽和炭化水素を含有する混合物は必要に応じて気化され、塔本体 2 に供給される。なお、塔本体 2 には、必要に応じて任意の溶剤を供給してもよい。ここで、溶剤としては、「不飽和炭化水素の分離回収装置」の項で後述する溶剤を使用することができる。また溶剤には、上述したアルカリ金属塩や、「不飽和炭化水素の分離回収装置」の項で後述する重合禁止剤を含めること

で、これらを、不飽和炭化水素を含有する混合物に添加することもできる。そして、不飽和炭化水素を含有する混合物および必要に応じて供給される溶剤は、再沸器6により加熱されて気体となり、主として棚板7に設けられた孔を通り、塔本体2内を上昇する。ここで、本発明の不飽和炭化水素の分離回収方法で用いる蒸留塔においては、少なくとも1つの棚板が、酸化物被覆棚板であることが好ましい。図1の蒸留塔を使用するに際し、棚板として酸化物被覆棚板を用いれば、析出する重合物により棚板の孔が目詰まりするのを防止することができ、長期間連続で蒸留を行った場合であっても、特に気体の流れを良好に保つことができる。

[0039] 一酸化物被覆部材

酸化物被覆部材における被膜は、金属酸化物および／または半金属酸化物で構成される。金属酸化物としては、酸化クロム(II)、酸化クロム(III)、酸化クロム(IV)、および酸化クロム(VI)などのクロム酸化物；アルミナ(Al_2O_3)などのアルミニウム酸化物；酸化スズ(II)および酸化スズ(VI)などのスズ酸化物；ジルコニア(ZrO_2)などのジルコニウム酸化物；酸化イットリウム(III)などのイットリウム酸化物；が挙げられる。半金属酸化物としては、三酸化二ホウ素(B_2O_3)などのホウ素酸化物、シリカ(SiO_2)などのケイ素酸化物；酸化ゲルマニウム(IV)などのゲルマニウム酸化物、三酸化二ヒ素(As_2O_3)および五酸化二ヒ素(As_2O_5)などのヒ素酸化物；二酸化テルル(TeO_2)および三酸化テルル(TeO_3)などのテルル酸化物；一酸化ポロニウム(PoO)、二酸化ポロニウム(PoO_2)、および三酸化ポロニウム(PoO_3)などのポロニウム酸化物；が挙げられる。これらは1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、部材への重合物の固着を一層抑制する観点からは、被膜は、クロム酸化物およびケイ素酸化物の少なくとも一方を含むことが好ましく、クロム酸化物を含むことがより好ましい。

[0040] ここで、酸化物被覆部材の被膜の平均厚みは、特に限定されないが、部材への重合物の固着を一層抑制する観点から、 $0.5\mu m$ 以上であることが好

ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。一方で、上述した重合物の固着抑制効果とコストとのバランスを考慮すると、酸化物被覆部材の被膜の平均厚みは、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0041] また、上述した被膜が形成される母材の材質は、特に限定されないが、鉄および／またはチタンを含む母材が好適に用いられる。母材の厚みは、被膜が形成された母材を用いる部材の種類、並びに、酸化物被覆部材の製造コストおよび剛性を考慮して、適宜調整することができる。

さらに、酸化物被覆部材の水との接触角は、 70° 以下であることが好ましい。酸化物被覆部材の表面と水との接触角が 70° 以下であれば、部材への重合物の固着を一層抑制し、より長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を取り扱うことができる。なお、酸化物被覆部材の水との接触角の下限は特に限定されないが、通常 30° 以上である。

[0042] そして、母材の表面に酸化物の被膜を設ける方法は特に限定されない。例えば、母材を金属酸化物および／または半金属イオン酸化物を含有する溶液に浸漬させた後、焼成して、さらに浸漬および焼成を繰り返すことで、母材の表面に酸化物の被膜を設けることができる。なお、浸漬に用いる溶液中にメタリン酸等を含めることで、上述した水との接触角を下げることができ、重合物の固着を一層抑制することができる。

母材の表面に酸化物の被膜を設ける方法としては、例えば、特開昭63-57783号公報、特開平10-18052号公報、特許第3220012号に記載された方法を用いることができる。

[0043] (不飽和炭化水素の分離回収装置)

また、本発明の不飽和炭化水素の分離回収装置は、上述した本発明の不飽和炭化水素の分離回収方法を用いて、出発原料から不飽和炭化水素を分離回収する際に好適に用いることができる。そして、本発明の分離回収装置の一例は、例えば図2に示すような構成を有している。以下、図2の分離回収装置について、出発原料を C_4 炭化水素混合物とし、分離回収対象の不飽和炭化

水素を1, 3-ブタジエンとした場合を例に挙げて説明する。

[0044] ここで、図2に示す分離回収装置100は、出発原料としてのC₄炭化水素混合物を抽出蒸留して1, 3-ブタジエンを含む留分(A)と抽出液(B)とを得る抽出蒸留部10と、抽出蒸留部10で得た抽出液(B)中の1, 3-ブタジエンおよび溶剤を回収する放散部20と、抽出蒸留部10で得た留分(A)から1, 3-ブタジエン以外の不純物を除去する不純物除去部30とを備えている。そして、分離回収装置100においては、抽出蒸留部10、放散部20、不純物除去部30の少なくとも何れかに用いられる蒸留塔として、上述した酸化物被覆部材を有する蒸留塔を使用する。ここで、分離回収装置100においては、抽出蒸留部10に用いる抽出蒸留塔として、酸化物被覆部材を有する蒸留塔を使用することが好ましく、酸化物被覆棚板を有する蒸留塔を使用することがより好ましい。以下、抽出蒸留部10に用いる抽出蒸留塔として、酸化物被覆棚板を有する蒸留塔を用いた場合について説明する。

[0045] <抽出蒸留部>

ここで、抽出蒸留部10は、例えば、C₄炭化水素混合物を気化させる蒸発塔11と、蒸発塔11で気化させたC₄炭化水素混合物を抽出蒸留して留分(C)と抽出液(D)とに分離する第一抽出蒸留塔12(酸化物被覆棚板を有する蒸留塔。例えば、図1に示す構造を有する。)と、抽出液(D)から溶剤を除去する放散塔13と、抽出液(D)から溶剤を除去して得た留分を加圧するコンプレッサー14と、コンプレッサー14で加圧された留分を抽出蒸留して留分(A)と抽出液(B)とに分離する第二抽出蒸留塔15(酸化物被覆棚板を有する蒸留塔。例えば、図1に示す構造を有する。)とを備えている。

[0046] そして、第一抽出蒸留塔12では、C₄炭化水素混合物の供給段より上段に溶剤を供給してC₄炭化水素混合物を抽出蒸留することにより、溶剤に対して1, 3-ブタジエンよりも難溶性のブタン類およびブテン類などを含む留分(C)を塔頂から留出させると共に、1, 3-ブタジエンおよびビニルアセ

チレンなどを含む抽出液（D）を塔底から缶出させる。なお、第一抽出蒸留塔 12 に供給する溶剤としては、例えば特開 2003-128595 号公報に記載されている、ジメチルホルムアミド（DMF）などの C₄炭化水素混合物の抽出蒸留に使用されている既知の溶剤を用いることができる。また、第一抽出蒸留塔 12 には、部材への重合物の固着を一層抑制する観点から、上述したアルカリ金属塩を供給することが好ましい。加えて、第一抽出蒸留塔 12 には、重合物の生成を抑制する観点から、既知の重合禁止剤（ただし、アルカリ金属塩に該当するものを除く。）を供給してもよい。上述したアルカリ金属塩と重合禁止剤の供給方法は特に限定されないが、上述した溶剤に溶解させて、当該溶剤と共に第一抽出蒸留塔 12 に供給することが好ましい。

[0047] また、放散塔 13 では、塔底より溶剤を缶出させると共に、塔頂より 1, 3-ブタジエンおよびビニルアセチレンなどを含む留分を留出させる。なお、放散塔 13 で回収した溶剤は、任意に第一抽出蒸留塔 12 や第二抽出蒸留塔 15 などでも再利用することができる。

[0048] 更に、第二抽出蒸留塔 15 では、放散塔 13 から留出した 1, 3-ブタジエンおよびビニルアセチレンなどを含む留分の供給段より上段に溶剤を供給して 1, 3-ブタジエンおよびビニルアセチレンなどを含む留分を抽出蒸留することにより、1, 3-ブタジエンを含む留分（A）を塔頂から留出させると共に、溶剤に対して 1, 3-ブタジエンよりも易溶性のビニルアセチレンなどを含む抽出液（B）を塔底から缶出させる。なお、第二抽出蒸留塔 15 に供給する溶剤としては、例えば特開 2003-128595 号公報に記載されている、DMF などの C₄炭化水素混合物の抽出蒸留に使用されている既知の溶剤を用いることができる。また、第二抽出蒸留塔 15 には、部材への重合物の固着を一層抑制する観点から、上述したアルカリ金属塩を供給することが好ましい。加えて、第二抽出蒸留塔 15 には、重合物の生成を抑制する観点から、既知の重合禁止剤（ただし、アルカリ金属塩に該当するものを除く。）を供給してもよい。上述したアルカリ金属塩と重合禁止剤の供給

方法は特に限定されないが、上述した溶剤に溶解させて、当該溶剤と共に第二抽出蒸留塔 15 に供給することが好ましい。

[0049] <放散部>

また、放散部 20 は、例えば、抽出液 (B) 中に混入した 1, 3-ブタジエンを回収するための第一放散塔 21 と、1, 3-ブタジエンを回収した後の抽出液 (B) から溶剤を回収する第二放散塔 22 とを備えている。

[0050] そして、第一放散塔 21 では、抽出液 (B) 中に混入していた 1, 3-ブタジエンを含む留分を塔頂より留出させると共に、塔底よりビニルアセチレンなどを含有する缶出液を缶出させる。なお、第一放散塔 21 の塔頂から留出した 1, 3-ブタジエンを含む留分は、任意に第二抽出蒸留塔 15 へと返送することができる。

[0051] また、第二放散塔 22 では、第一放散塔 21 からの缶出液中に含まれていたビニルアセチレンなどを含む留分 (高VA留分) を塔頂より留出させると共に、塔底より溶剤を缶出させる。なお、第二放散塔 22 で回収した溶剤は、任意に第一抽出蒸留塔 12 や第二抽出蒸留塔 15 などでも再利用することができる。

[0052] <不純物除去部>

不純物除去部 30 は、例えば、第二抽出蒸留塔 15 で得た留分 (A) 中に含まれている、1, 3-ブタジエンよりも低沸点の不純物を除去する低沸点物除去塔 31 と、1, 3-ブタジエンよりも高沸点の不純物を除去する高沸点物除去塔 32 とを備えている。

[0053] そして、低沸点物除去塔 31 では、例えばメチルアセチレン等の低沸点の不純物を含む留分 (低沸点留分) を塔頂より留出させると共に、塔底より 1, 3-ブタジエンが富化された缶出液を缶出させる。

[0054] また、高沸点物除去塔 32 では、1, 3-ブタジエンが更に富化された留分を塔頂より留出させると共に、例えば 1, 2-ブタジエン等の高沸点の不純物を含む留分 (高沸点留分) を塔底より缶出させる。

[0055] 以上、一例を用いて本発明の不飽和炭化水素の分離回収装置について説明

したが、本発明の不飽和炭化水素の分離回収装置は上記一例に限定されるものではない。例えば、上述した一例では、出発原料としての C_4 炭化水素混合物から、1, 3-ブタジエンを分離回収しているが、本発明の不飽和炭化水素の分離回収装置では、 C_5 炭化水素混合物を出発原料とし、当該出発原料からイソプレンを分離回収することもできるし、また、任意の重合反応後に回収して得られる、未反応の不飽和炭化水素を含む粗混合物を出発原料とし、当該出発原料から所望の不飽和炭化水素を分離回収することもできる。

実施例

[0056] 以下、本発明について実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0057] (実施例1)

<酸化物被覆棚板>

酸化物被覆棚板としては、酸化クロム(III)を主成分とする被膜を有する棚板(母材: SUS、被膜の平均厚み: $30\mu m$)を準備した。なお、酸化物被覆棚板の水との接触角を測定すると、 63° であった。

<1, 3-ブタジエンの分離回収>

図2に示す分離回収装置100であって、第二抽出蒸留塔15として、上述した酸化物被覆棚板を有する蒸留塔を備える分離回収装置を用いて、ナフサをクラッキングしてエチレンを生産する際に得られる C_4 留分よりなる C_4 炭化水素混合物から、1, 3-ブタジエンの分離回収を行った。具体的な手順を以下に示す。

[0058] [抽出蒸留工程]

まず、出発原料としての C_4 留分(1, 3-ブタジエン濃度: 40質量%)を蒸発塔11に供給し、 C_4 留分を気化した。

次いで、気化された C_4 留分を、抽出溶媒(溶剤)としてのDMF($NaNO_2$ (亜硝酸ナトリウム)を20重量ppmの濃度で含有)と共に、第一抽出蒸留塔に供給した。 C_4 留分の供給位置は第一抽出蒸留塔12の略中段であり、DMFの供給位置はガス化された C_4 留分の供給位置よりも上段とした。こ

これらの供給と共に、第一抽出蒸留塔 1 2 の塔底に配置された再沸器で加熱して第一段目の抽出蒸留を行った。そして、第一抽出蒸留塔 1 2 の塔頂からは、ブタン類およびブテン類などを含む留分 (C) を取り出した。一方、第一抽出蒸留塔 1 2 の塔底からは、1, 3-ブタジエンおよびビニルアセチレンを含む抽出液 (D) を取り出した。

さらに、取り出された抽出液 (D) を放散塔 1 3 の略中段に供給し、放散塔 1 3 の塔底に配置された再沸器で加熱して蒸留を行った。そして、放散塔 1 3 の塔底からは、抽出液 (D) から分離された DMF を排出した。一方、放散塔 1 3 の塔頂からは、1, 3-ブタジエンおよびビニルアセチレンを多く含む留分を取り出した。

次いで、1, 3-ブタジエンおよびビニルアセチレンを多く含む留分を、抽出溶媒 (溶剤) としての DMF (NaNO_2 (亜硝酸ナトリウム) を 20 重量 ppm の濃度で含有) と共に、第二抽出蒸留塔 1 5 の下段近傍に供給し、第二抽出蒸留塔 1 5 の塔底に配置された再沸器で加熱して第二段目の抽出蒸留を行った。なお、この第二抽出蒸留塔 1 5 としては、図 1 に示す蒸留塔 1 (ただし、棚段数は 60 段。全ての棚板に上述の酸化物被覆棚板を使用。) を用いた。また、上記留分の供給位置は第二抽出蒸留塔 1 5 の略中段であり、DMF の供給位置は、上記留分の供給位置よりも上段とした。第二抽出蒸留塔 1 5 では、塔底圧力を絶対圧力で 5 気圧に保持し、塔底温度を 128℃ に制御した。この場合の塔頂温度は 45℃ であった。そして、第二抽出蒸留塔 1 5 の塔頂からは、高濃度の 1, 3-ブタジエンを含むガスを留分 (A) として取り出した。一方、第二抽出蒸留塔 1 2 の塔底からは、揮発度 (溶解度) がブタジエン以下の、ビニルアセチレンなどの不純物を抽出液 (B) として取り出した。

なお、抽出液 (B) は、放散部 20 に送り、第一放散塔 21 において、抽出液 (B) に混入していた 1, 3-ブタジエンを含む留分を回収した。この 1, 3-ブタジエンを含む留分は第一放散塔 21 から第二抽出蒸留塔 1 5 へと返送した。また、第二放散塔 22 においては、塔頂からビニルアセチレン

を高濃度で含む高V A留分を排出すると共に、塔底からは分離されたDMFを排出した。

[0059] [不純物除去工程]

上述した抽出蒸留工程で取り出された留分(A)を、低沸点物除去塔31の略中段に供給し、低沸点物除去塔31の塔底に配置された再沸器で加熱して蒸留を行った。低沸点物除去塔31では、塔底圧力を絶対圧力で4気圧に保持し、塔底温度を50℃に保持した。そして、低沸点物除去塔31の塔底からは、1, 3-ブタジエンが富化された缶出液を取り出した。一方、低沸点物除去塔31の塔頂からは、ブタジエンよりも低沸点の不純物であるメチルアセチレンを低沸点留分として取り出した。

次いで、取り出された缶出液を高沸点物除去塔32の略中段に供給し、高沸点物除去塔32の塔底に配置された再沸器で加熱して蒸留を行った。高沸点物除去塔32では、塔底圧力を絶対圧力で5気圧に保持し、塔底温度を60℃に保持した。そして、高沸点物除去塔32の塔底からは、ブタジエンよりも高沸点の不純物、例えばシス-2-ブテンやペンテンを高沸点留分として取り出した。一方、高沸点物除去塔32の塔頂からは、1, 3-ブタジエンが更に富化された留分を取り出した。高沸点物除去塔32の塔頂から得られた留分中の1, 3-ブタジエンの濃度は99質量%以上であることを確認した。

[0060] [連続運転]

上述した抽出蒸留工程および不純物除去工程を300日間連続で行った後、第二抽出蒸留塔15の棚板を観察したところ、いずれの棚板表面においても、固着した重合物の量は僅かであり、棚板の孔の目詰まりも確認されなかった。

[0061] (比較例1)

第二抽出蒸留塔15として、酸化物被覆棚板に替えて、酸化物で被覆されていないSUSからなる棚板を備える抽出蒸留塔を用いた以外は、実施例1と同様にして、抽出蒸留工程および不純物除去工程を行った。なおSUSか

らなる棚板の水との接触角を測定すると、 80° であった。

そして、上述した抽出蒸留工程および不純物除去工程を300日間連続で行った後、第二抽出蒸留塔15の棚板を観察したところ、いずれの棚板表面においても、固着した重合物の量は実施例1よりも多く（約2倍）、棚板の孔の目詰まりが確認された。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明によれば、長期間に亘り効率的に不飽和炭化水素を分離回収することが可能な、不飽和炭化水素の取り扱い方法および取り扱い装置を提供することができる。

符号の説明

- [0063]
- 1 蒸留塔
 - 2 塔本体
 - 3 凝縮器
 - 4 還流ドラム
 - 5 還流ライン
 - 6 再沸器
 - 7 棚板
 - 10 抽出蒸留部
 - 11 蒸発塔
 - 12 第一抽出蒸留塔
 - 13 放散塔
 - 14 コンプレッサー
 - 15 第二抽出蒸留塔
 - 20 放散部
 - 21 第一放散塔
 - 22 第二放散塔
 - 30 不純物除去部
 - 31 低沸点物除去塔

3 2 高沸点物除去塔

1 0 0 分離回収装置

請求の範囲

- [請求項1] 不飽和炭化水素を取り扱う方法であって、
蒸留塔、熱交換器、反応器、ポンプ、配管、およびバルブからなる群から選ばれる少なくとも1つの設備を用いて、前記不飽和炭化水素を含有する組成物を取り扱う工程を含み、前記設備の、前記組成物と接触する部材の少なくとも一つが、金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する部材である、方法。
- [請求項2] 前記不飽和炭化水素が、炭素数4以上10以下の不飽和炭化水素である、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記組成物が、1, 3-ブタジエン濃度が0.1質量%以上99.9質量%以下である炭化水素混合物またはイソプレン濃度が0.1質量%以上99.9質量%以下である炭化水素混合物である、請求項1または2に記載の方法。
- [請求項4] 前記被膜の平均厚みが0.5 μm 以上100 μm 以下である、請求項1～3の何れかに記載の方法。
- [請求項5] 前記金属酸化物が、クロム酸化物、アルミニウム酸化物、スズ酸化物、ジルコニウム酸化物およびイットリウム酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記半金属酸化物が、ホウ素酸化物、ケイ素酸化物、ゲルマニウム酸化物、ヒ素酸化物、テルル酸化物およびポロニウム酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～4の何れかに記載の方法。
- [請求項6] 金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する前記部材が、母材と、前記母材表面の前記被膜からなり、
前記母材が鉄およびチタンの少なくとも一方を含有する、請求項1～5の何れかに記載の方法。
- [請求項7] 金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する前記部材の水との接触角が70°以下である、請求項1～6の何れかに記載の方法。

- [請求項8] 前記組成物が、さらにアルカリ金属塩を含む、請求項1～7の何れかに記載の方法。
- [請求項9] 前記アルカリ金属塩が、 NaNO_3 、 NaNO_2 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2SO_4 、 KNO_3 、 KNO_2 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 および K_2SO_4 からなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項8に記載の方法。
- [請求項10] 出発原料から目的とする不飽和炭化水素を分離回収するための方法であって、前記組成物を取り扱う工程が、前記不飽和炭化水素を含有する混合物の蒸留を行う工程である、請求項1～9の何れかに記載の方法。
- [請求項11] 前記出発原料が、 C_4 留分または C_5 留分である、請求項10に記載の方法。
- [請求項12] 前記混合物の蒸留を行う工程が、抽出蒸留を行う工程である、請求項10または11に記載の方法。
- [請求項13] 不飽和炭化水素を取り扱う装置であって、
前記不飽和炭化水素を含有する組成物を取り扱う設備を備え、前記設備が、蒸留塔、熱交換器、反応器、ポンプ、配管、およびバルブからなる群から選択される少なくとも1つであり、
前記設備の、前記組成物と接触する部材の少なくとも一つが、金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する部材である、装置。
- [請求項14] 前記被膜の平均厚みが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項13に記載の装置。
- [請求項15] 前記金属酸化物が、クロム酸化物、アルミニウム酸化物、スズ酸化物、ジルコニウム酸化物およびイットリウム酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記半金属酸化物が、ホウ素酸化物、ケイ素酸化物、ゲルマニウム酸化物、ヒ素酸化物、テルル酸化物およびポロニウム酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種である、

請求項 13 または 14 に記載の装置。

- [請求項16] 金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する前記部材が、母材と、前記母材表面の前記被膜からなり、
前記母材が鉄およびチタンの少なくとも一方を含有する、請求項 13 ～ 15 の何れかに記載の装置。
- [請求項17] 金属酸化物および半金属酸化物の少なくとも一方を含む被膜を有する前記部材の水との接触角が 70° 以下である、請求項 13 ～ 16 の何れかに記載の装置。
- [請求項18] 不飽和炭化水素を分離回収するための装置であって、
前記設備が蒸留塔であり、前記蒸留塔は、前記不飽和炭化水素を含有する混合物の蒸留を行う、請求項 13 ～ 17 の何れかに記載の装置
。
- [請求項19] 前記蒸留塔が抽出蒸留塔である、請求項 18 に記載の装置。