

重質油の接触分解技術

—HOTプロセスの開発—

Catalytic Cracking of Heavy Oil

—Development of HOT (Heavy Oil Treating) Process—

加藤 恒 一*

Koichi Kato

1. はじめに

最近の石油事情は非常に流動的であり、将来予測が困難な状況にある。石油危機はつい先だっただけの事であったが、現状では石油の需給は緩み、石油はだぶついているとも言われている。しかしながら、基本的には、今後とも、原油の重質化、製品需要の軽質化の傾向は続くだろうと考えられ、日本にとって、重質油対策は恒常的な課題の一つである。

重質油対策を総合的に考えれば種々な方策があげられる。すなわち、石油製品規格の改訂、生だき原油の削減、既存精製設備の改善改造による重質油処理、等であるが、長期的な抜本策は、重質油分解軽質化装置の導入設置である。

重質油分解技術には、既に確立されたものも数多く存在するが、いずれも原料性状面での制約、あるいは副製品の処理問題等一長一短があり日本の実情に合致した、新しい重質油分解技術の開発、実用化が必要とされている。

2. 重質油接触分解技術の実情について

重質油の分解技術には、表1に示すように大別して熱分解技術、水素化分解技術、接触分解技術があるが、前2者は別稿にゆずるとして以下に接触分解を中心に述べる。

接触分解法とは、触媒の作用を利用して通常は軽油、重油等を分解しガソリン等を得る方法である。この方法の発明の当初は反応塔内の固定触媒層に原料油の蒸気を通して分解させたが、分解反応によって触媒表面に析出するカーボンを除去するために反応塔を数基並

表1 重質油分解技術の種類

タイプ	触媒	プロセス	原料に対するフレキシビリティ		副製品他	備考
			メタル	残炭		
熱分解	無	ディレード コーカー	制限なし	制限なし	コークス (15~45%)	
		フレキシ コーカー	↓	↓	コークス低 カロリーガス	設備費 高い
接 触 分 解	有	FCC	メタルが多い とCatロスが増える	低い方が 好ましい	(スチーム)	
		HOT	制限なし	制限なし	水 素	開発中
水素化 分 解	有	ハイドロ クラッキング	極端に抑 えられる	極端に抑 えられる	—	オペレーシ ョンコスト 高い (H ₂ 使用)
		HDS VRDS	制約あり	低い方が 好ましい	—	↓

置し、切り換え運転を行っていた。

その後、反応を流動層で行なうこととし、かつ反応塔と再生塔とを分離することにより、操作の連続化が可能となり接触分解法が大型化し発展して来たのは周知の通りである。

また、接触分解法は減圧軽油等を原料として分解ガソリンの製造を主目的に開発されたものであり、ガソリン収率が高く、中間留分収率が低い傾向にあり日本の需要に合わせるためには改良が必要である。

常圧残油、減圧残油等の重質油を原料にする場合には、重質油中には残炭が多いのに加えて、バナジウム、ニッケルなどの金属成分、硫黄分および窒素分が含まれ、これらは接触分解の大きな障害となること、また、分解が可能であっても高額な環境対策設備を必要とすることから、広く実用化されるに至っていない実情にある。

米国において残油の接触分解法が実用化されている例もあるが、これは留出油と常圧残油の混合処理ないしは良質な常圧残油を対象としたもので、ガソリン収率が高く、触媒被毒の面から触媒消費量も多くなって

* 日本鉱業(株)石油事業本部石油技術部技師長

〒107 東京都港区虎ノ門2-10-1

表2 重質油接触分解プロセスの比較

名称	HOT (Heavy Oil Treating)	ART (Asphalt Residual Treating)	HOC (Heavy Oil Cracking)	RCC (Reduced Crude Oil Conversion)	FCC (VGO)
触媒	鉄系触媒	ARTCAT (詳細未公表)	ゼオライト系	ゼオライト系	ゼオライト系
原料	減圧残油	減圧残油	常圧残油	常圧残油	減圧軽油
反応装置	流動層反応器 (反応塔, 再生塔, 脱硫塔)	流動層反応器 (反応塔, 再生塔)	流動層反応器 (ライザー・リアクター, ディスエンゲージャー, 再生塔)	流動層反応器 (ライザー・リアクター, ディスエンゲージャー, 再生塔)	流動層反応器 (反応塔, 再生塔)
製品	中間留分主体	中間留分主体	ガソリン主体	ガソリン主体	ガソリン主体
プロセス商業実績	250 BSD (パイロット)	55,000 BSD (建設中)	25,000 BSD (Phillips社 Borger) 製油所で稼動中 50,000 BSD (Phillips社 Sweany) 製油所で稼動中	40,000 BSD (米国 Ashland社, Catlettburg 製油所に建設中, 1983年完成 予定)	多数実プラントあり
ライセンサー	日本鉱業(株), (株)日立製作所 鹿島石油㈱	Kellogg (process) Engelhard (catalyst)	Kellogg, Phillips	UOP	

いる。

表2に接触分解プロセスの種類を示す。

3. HOTプロセスの開発経緯

日本の重質油分解技術の開発は昭和54年以降、政府の強力な資金援助（開発費の75%国庫補助）の下に行なわれている。すなわち54年4月に重質油対策技術研究組合が設立され、石油、鉄鋼、電力、ガスおよびプラントメーカー各社が参画し、研究開発を実施中である。ここでは同組合研究の中で最も先行して居りかつ大型プロジェクトの一つとされる日本鉱業、鹿島石油および日立製作所の3社共同研究である「重質油から中間留分と水素を製造する無公害プロセス(HOTプロセス)」の開発状況と今後の見通しについて述べる。

HOTとはHeavy Oil Treatingの意味であり、詳しくは以下の内容を持つプロセスである。すなわち、減圧残油を鉄系触媒を用いて分解し、灯・軽油等の中

間留分を製造すると同時にスチームアイアン反応により水素を副生する。この水素を用いて中間留分の水素化脱硫を行なう。アスファルト中の硫黄分は最終的に溶融硫黄として回収する。

日本鉱業は昭和47年から中央研究所にて残油の接触分解の研究をすすめてきたが、同組合の発足と同時に前記3社の共同研究に発展させ、1B/Dのベンチスケールプラントを同研究所内に建設し開発に着手した。現在、ベンチスケール研究を経て、昭和56年12月に250B/D規模のパイロットを日本鉱業水島製油所内に建設し、57年1月より研究運転を行なっている。

4. 開発体制とスケジュール

HOTプロセスの工業化研究は、異なった場所に位置している5ヶ所の研究所で同時に並行的に進められている。図-1にこれらの開発関連図を示す。

基礎研究のフォローアップ、パイロットプラントの

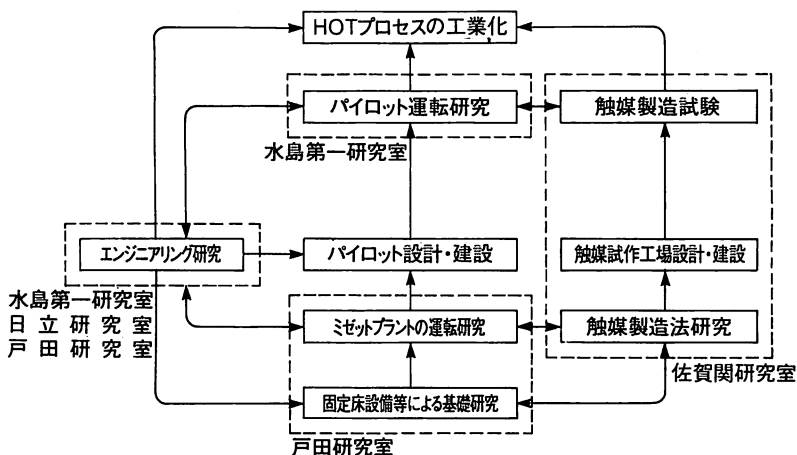


図-1 HOT 研究開発 関連図

項目	年度	54	55	56	57
水島研究室 ①パイロットプラント計画設計研究 ②パイロットプラント設計建設 ③パイロットプラント運転研究 ④エンジニアリング研究	計画研究	←			
	設計		←		
	建設		←		
	運転研究			←	
日立研究室 ①コールドモデル研究 ②パイロットプラント計画設計研究 ③パイロットプラント設計製作建設 ④エンジニアリング研究 ⑤周辺技術の開発	建設	←			
	計画研究	←			
	設計・製作・建設		←		
	データ解析とスケールアップ研究			←	
戸田研究室 ①固定床研究 ②簡易ミゼット研究 ③加圧ミゼット研究 ④エンジニアリング研究 ⑤触媒研究 ⑥周辺技術の開発	基礎反応確認	←			
	運転研究	←			
	建設	←			
	データ解析とスケールアップ研究			←	
佐賀関研究室 ①ミゼットプラント用触媒製造 ②パイロットプラント用触媒製造 ③廃触媒処理研究 ④エンジニアリング研究	建設	←			
	設計		←		
	建設		←		
	データ解析	←			

図-2 開発スケジュール

運転、工業化設計など、全体の調和が開発プロジェクト推進のために重要である。工業化までのスケジュールを図-2に示す。

5. プロセスの特徴

前述のように減圧残油を分解するには通常の熱分解プロセスでも可能であるが、原料の1/3程度のものが扱えない固体（硫黄分の高いコーク）として副産するという問題が発生する。フレキシコカーにおいてはコークをガス化し低カロリーガスとするが、このガスは用途が制限される。HOTプロセスは、これらの点の抜本的な改良、解決を意図している。

プロセスの基本原理は以下の通りである。

- 1) 減圧残油は触媒と接触し分解され中間留分等を得る。
- 2) 触媒中の FeO は水蒸気と反応し水素を発生すると同時に Fe₃O₄ と変化する。
- 3) 分解によって触媒表面に析出するコークは、再生塔において、部分燃焼し反応系全体に熱を供給すると共に触媒中の Fe₃O₄ を還元し、分解塔にて水素発生可能な形態に変換する。

それ由、本プロセスの特長は以下のようにまとめられる。

- 1) 硫黄、金属、残炭分の高い劣質減圧残油、SDA タールも原料として処理し得る。
- 2) プロセスからコークの生成なしに、多量の水素ガスが得られ、その量は分解によって得られる中間留

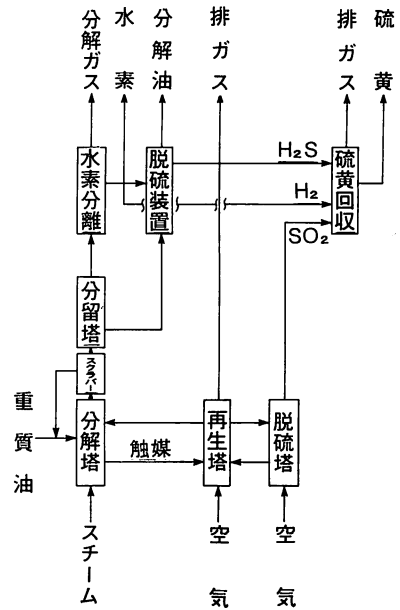


図-3 HOT プロセス概念フローキーム

分を水添精製するに充分である。

- 3) 中間留分（灯油、軽油、A重油）の収率は他の接触分解プロセスより高い。
- 4) プロセスからの排ガスは SO₂、NO₂ をほとんど含まず、排ガス処理設備が不要である。

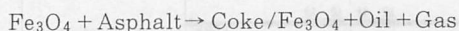
6. プロセスの概要

図-3に本プロセスフローの概念図を示す。

主要な反応部分は三つの流動層反応塔から成り、後段の部分は通常の精製設備のそれと同等である。

各々の反応塔での化学反応は以下の通りである。

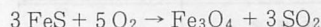
分解塔にて、



再生塔にて、



脱硫塔にて、



Asphalt (減圧残油) は、分解塔へフィードされ、再生塔から送られて来た触媒と接触、通常の熱分解とほぼ同じ条件下 (500~540°C, 1~5 kg/cm² G) で分解される。流動化ガスであるスチームと触媒中のFeOは主として分解塔下部で反応し、水素を発生する。

分解塔の上部にはスクラバーがあり、分解生成物と未分解原料が分離され、未分解原料はスクラバー下部から分解塔へリサイクルされる。スクラバー上部からの分解生成物は後段の装置にて、水素、LHC、ナフサ、軽質分解油、重質分解油等に分留される。水素は分解油の水素化脱硫に供する。

再生塔においては、分解によって触媒上に付着したコークを空気により部分燃焼させ、反応系全体に熱を供給すると共に、発生したCOにより、触媒中のFe₃O₄をFeOに還元し、分解塔へリサイクルする。

脱硫塔においては、循環触媒の一部を完全燃焼させ触媒中の硫黄分をSO₂として、脱離させる。このSO₂

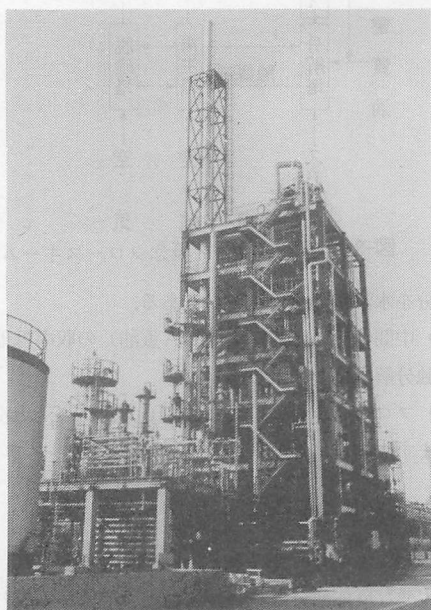


図-4 250 BSDパイロットプラント

表3 パイロットプラントによる製品収率

FEED: Arabian Light Vacuum Residue		
Sp. Gr., 15/4°C		1.021
Viscosity at 120°C	cSt	410
Sulfur	wt%	4.2
CCR	wt%	21.6
REACTION CONDITIONS:		
Temperatures		
Cracking	°C	514
Regeneration	°C	830
Desulfurization	°C	750
Pressure	kg/cm ² G	2.0
YIELD:		
C ₂ -	vol %	9.0*
C ₃	vol %	15.2
C ₄	vol %	2.4
C ₅ - 180°C	vol %	5.2
180 - 230°C	vol %	8.2
230 - 360°C	vol %	14.2
360 - 510°C	vol %	28.2
Total	vol %	82.4

Hydrogen (Nm³/kl-feed) 185

Note: *Fuel oil equivalent

表4 分解油の水添処理前後の製品性状

Kerosene			
Cracked Oil			
		Before	After
Reaction		Neutral	Neutral
Flash Point °C		63	61
95% Fraction °C		259.5	261.5
Sulfur wt%		1.85	0.0093
Smoke Point m/m		14	21
Copper Corrosion		1	1 a
Color		—	—
Diesel Oil			
Cracked Oil			
		Before	After
Reaction		Neutral	Neutral
Flash Point °C		126	97
90% Fraction °C		320.5	319.5
Pour Point °C		-15.0	-10.0
Cetane No.		—	—
Cetane Index		39.1	51.0
Viscosity at 30°C cSt		5.55	4.93
Sulfur wt%		3.63	0.63

は後段のプロセスにて最終的には溶融硫黄として回収する。

上記の様に固体触媒中の鉄はプロセス内において、

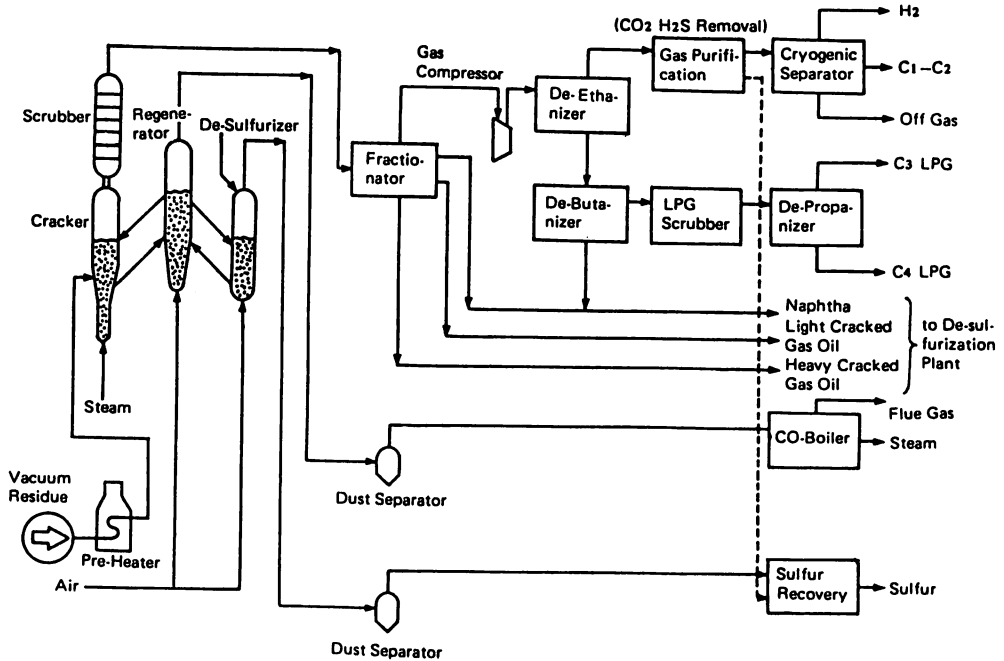


図-5 HOTS 商業プラントフローシート

その酸化レベルを周期的に変えつつ水素発生に寄与する。触媒の成分は、Fe, Si, Al, Mg, Ni等である。

7. 現在までの開発結果

250 B/DのHOTSパイロットプラントの写真を図-4に示す。このパイロットの建設費は約30億円である。

パイロットプラントによるアラビアンライト減圧残油を原料とした場合の製品収率を表3に示す。

分解油の水添処理前後の製品性状を表4に示す。図-5はHOTS商業プラントフローシート(計画図)である。商業プラント投資額は日産2万バレル規模で250億円以上と推定される。

8. 今後の予定

前述のように、現在はパイロットプラントの運転中であり58年3月には終了する予定である。この間にブ

ロセス性能、運転特性、耐久性および触媒の改良、確認を行なうとともに、工業化に必要な周辺技術の確立を目指す。またパイロット運転と並行してスケールアップのためのエンジニアリング研究をも進めている。

これらのステップを考えると技術的には商業化プラントの稼働は60年以後となる。

もちろん変動要因の多い石油産業において、投資環境がその時点で整っているかどうかポイントになる。いずれにせよ内外を問わずHOTSのような新しい重質油対策技術はぜひ必要であり、技術開発を急いでいる次第である。

参考文献

- 1) Ozaki, H., et al., 32nd. Conference of Canadian Society for Chemical Engineering, Vancouver, Canada, October (1982)