

重質油の水素化分解技術

Technologies for Hydrocracking Residual Oil

渡 辺 潔*
Kiyoshi Watanabe

1. はじめに

今後ますます過剰となっていく重質油を直接水素化分解し、需要の大きい灯・軽油に転換することは、わが国の石油製品需給の問題解決のため極めて有力な手段の一つである。また水素化分解の過程で重質油に多量存在する硫黄、窒素、酸素、金属、アスファルテン等の有害物質を除去あるいは低減できる、さらにコークス、ピッチ等の後処理を必要とする残渣を作らず石油をすべて有用な石油製品に転換できるなど、重質油水素化分解技術は他の対策技術に無い秀れた特長をもっている。

通常、重質油とは常圧蓄留で除かれるような軽質分を含まない石油留分を指すが、本稿では、重質油から減圧蒸留して得られる減圧軽油あるいは溶剤脱瀝して得られる脱瀝油はこの範疇からは除くことにする。何故ならこれらは留出油水素化分解の原料規格であるアスファルテン含量1%以下、窒素分1,500ppm以下、金属分50ppm以下という様な制限¹⁾に合格し、欧米において広く工業的に水素化分解されており、技術的に殆ど完成の域に達してしまっているからである。

これに比べ、触媒被毒物質を含む重質油処理ではこの影響を如何にかわし、いかに耐えるかが開発のポイントになるわけである。この悪条件を克服してすでに2, 3のプロセスが稼動しているので紹介したい。

- 昭和38年、Cities Service社が米国ルイジアナのレーク・チャールズに2,500BPSDの膨脹床反応器をもつLC-Fining装置を建設したのが重質油水素化分解技術実用化の最初である。現在同種のH-Oil法も含め世界で2基稼動し、1基が建設中²⁾である。
- 昭和42年、重質油水素化分解に極めて関連の深い重質油直接脱硫装置が出光興産の千葉製油所に完成し、

世界で初の運転を開始した。能力40,000BPSDでUOPのRCDアイソマックス法とよばれる固定床型反応装置³⁾である。以後わが国では直脱装置が広く普及し現在45.9万BPSDの処理能力をもっている。

- 昭和48年、南ア連邦のサソール社ナトレフ製油所に7,700BPSDの能力をもつUOPのBOCプロセスが熱分解装置と組合し建設され、減圧残油の水素化分解が行われている。反応器は固定床タイプで触媒は4ヶ月程度⁴⁾で取り換えられている。

- 昭和55年、Chevronのエルセグンド製油所で24,000BPSDのVRDS装置による減圧残油の直脱実証テストが行われ設計通りの性能⁵⁾を確認できた。

また最近の情報によると

- 昭和59年にはカナダのモントリオールに近いペトロカナダのポエト・オ・トランブル製油所にCANMET法の5,000BPSDデモプラント⁶⁾が完成する予定になっている。

またわが国においては昭和54年6月設立された重質油対策技術研究組合において、残油水素化分解技術の開発がテーマとして取り上げられ、目標としてわが国の需給に適合した中間留分増産型の触媒の探索、直脱装置に容易に置換できる固定床プロセスの開発を目指

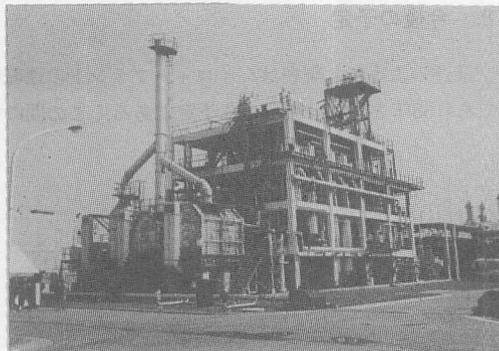


図-1 残油水素化分解100 BPSDパイロットプラント
(出光興産千葉製油所)

* 出光興産研究開発部長付

〒100 東京都千代田区丸の内3-1-1

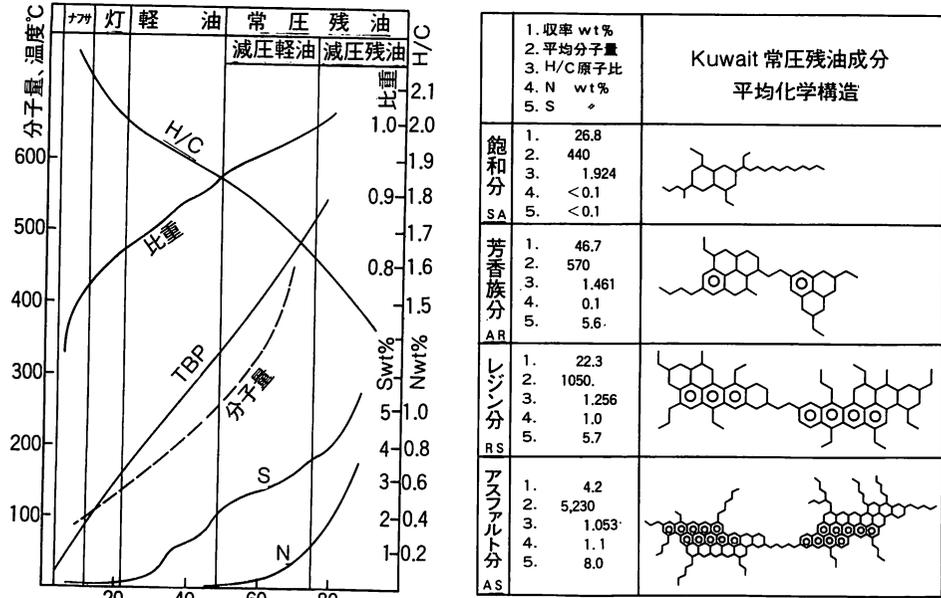


図-2 Kuwait原油の蒸留性状と常圧残油成分性状

し研究が開始された。昭和56年には6ヶ月以上の寿命をもち、分解活性、中間留分収率ともに目標値を達成する触媒が数種見出され、100BPSDのパイロットプラントテスト(図-1)も完了し、昭和57年より40,000BPSDの直脱装置を用い、脱硫と水素化分解の組合せプロセスの実用化テストも開始された。

これらの結果もまじえ、重質油水素化分解技術について概要を述べることにする。

2. 重質油水素化分解触媒

重質油水素化分解技術のポイントは触媒である。特に固定床反応器用触媒の具備すべき条件は

- (1) 高分子量炭化水素を適切な鎖長に切断する分解能
- (2) 分解切断された炭化水素等を適度に安定化させるための水素化能

- (3) 重質油中の触媒被毒物質に対して抵抗力のある触媒構造があげられる。

重質油中の成分、特に(3)の被毒物質についてはその含量を理解しておくため、図-2に原油の蒸留性状⁷⁾、飯島法により分離された常圧残油の4成分の物性およびヘテロ環を除いた炭化水素骨格の平均化学構造⁸⁾を示した。さらに重質油に含まれている硫黄、窒素、酸素のヘテロ化合物のタイプ別分布⁹⁾を表1に示した。またバナジウムやニッケルの如き金属はポリフィリンのかたちで結合していると考えられている。

重質油を水素化分解してゆく場合、それぞれの触媒あるいは反応条件の差異によって、攻撃をうける成分あるいは切断する分子の結合の位置が変わり、脱硫、脱窒素、水素化分解などの分類が生じてくる。勿論攻撃は選択的にのみ行われる訳ではなく、例えば水素化分

表1 原油の各留分中のヘテロ化合物のタイプ別分布(重量%)

油種	沸点範囲(°C)	硫黄分							窒素分				酸素分						
		全硫黄分	非チオフェン系		チオフェン系				全窒素分	多環ピリジン類	多環インドール類	アミン類	全酸素分	芳香族		多環N, O化合物	脂肪族		
			チオール	スルフィド	1環	2環	3環	4環以上						ベンゾフラン類	多環フェノール類		カルボン酸類	中性酸素化合物	
灯油	205-316	0.50	6	45	2	45	2	0	0.06	55	27	18	0.25	31	16	0	26	26	0
軽油	316-427	2.60	1	22	1	35	37	4	0.46	32	53	14	0.35	25	21	2	36	13	2
残油	427+	4.87	0	29	1	17	10	42	0.55	29	46	25	0.8	19	9	32	20	15	6

表2 重質油水素化分解反応の分類

攻撃を受ける成分あるいは結合	代表プロセス
C-S結合 → H ₂ S	直接脱硫, VRDS
C-N結合 → C-H, NH ₃	重質油水素化脱窒素
AS → RS → AR → SA → Lt 逐次反応水素化分解	LC-Fining, H-Oil
AS → RS → AR・SA → Lt アスファルテン分解	ABCプロセス, Aurabon
AS・RS・AR → SA → Lt 減圧軽油分解	
AS・RS → AR → SA → Lt ↓ C コーク生成水素化分解	CANMETプロセス, M-Coke

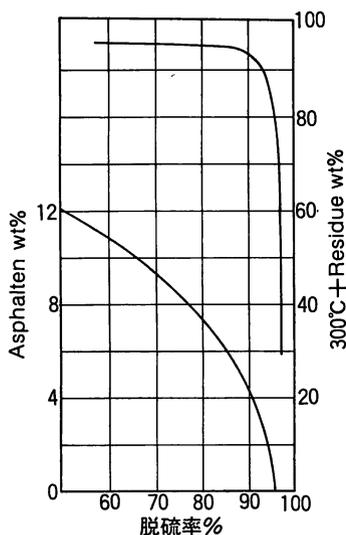


図-3 直脱触媒によるAS分解

解すれば脱硫, 脱金属も起きてしまう. 表2に重質油中のどの成分が攻撃をうけるかで各種プロセスを分類した. 通常, 水素化分解と呼ばれるものを反応挙動により細分化して考えてみた.

• 直接脱硫には通常Co-Mo-Al₂O₃系の触媒が用いられている. 担体のAl₂O₃は分解活性少なく図-3¹⁰⁾の如く脱硫率90%近くなるまで300℃⁺の分解率は数%におさえられている. また表3¹¹⁾に示す如くAS中の硫黄は除かれ難く, RS, ARに分解された後, 脱硫をうけることが解る. 脱窒素は何れの成分でも殆ど起きていない.

触媒活性は触媒上に堆積する金属, コークにより失なわれていくが, 初期の触媒重量の60%程度³⁾に達すると完全に失活すると云われている.

表3 直脱の場合の重質油成分の動き

	原料油 イラニアン ヘビー 常圧残油 Swt %	80%脱硫 生成油	90%脱硫 生成油
分解率		5.3wt%	8.3wt%
IBP~191℃ 収率	0	2.4	2.0
Lt (191~343℃) 収率	8.5	11.4	14.8
SA 収率	50.33	58.12	59.25
Swt %	0.99	0.20	0.12
Nwt %	0	0	0
AR	27.08	19.49	17.72
"	4.64	0.60	0.18
"	0.9	0.9	0.6
RS	9.88	5.78	3.91
"	3.33	2.81	1.46
"	1.9	1.7	1.5
AS	4.21	2.85	2.33
"	4.30	4.45	4.35
"	1.8	1.6	1.7

表4 脱窒素の場合の重質油成分の動き

	原料 クウェート 常圧残油	脱窒素 生成油
分解率		10 wt%
ナフサ 収率	0	7.7
Lt 収率	11.5	14.1
Swt%	1.58	0.01
Nwt %	0.031	0.01
SA	45.1	47.0
"	2.88	0.04
"	0.069	0.03
AR・RS	40.6	28.9
"	5.16	0.46
"	0.43	0.13
AS	2.8	2.3
"	7.63	4.84
"	1.16	0.62

• 重質油の水素化脱窒素は直脱に比べてはるかに困難である. これは窒素化合物がより安定で, 不活性なためである. また脱硫とは異なり脱窒素反応を起こすためには窒素を含む複素環が水素で飽和される必要が

あり¹²⁾、このため水素消費量も高くなる。

現在市販の重質油脱窒素触媒は無いが、中村らは、Ni-Mo-Al₂O₃-B₂O₃系の触媒¹³⁾が高活性で水素消費量も少ないことを見出している。重質油成分の動きを見ると表4¹³⁾の如く、逐次反応で分解が進んでいく。また脱硫の場合と異なりASの構造そのものが、水添、脱硫、脱窒素されている。

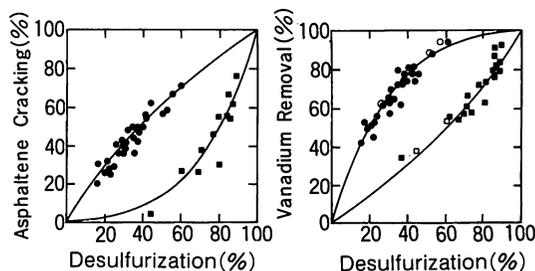
・ 膨脹床タイプの反応器を使用するLC-Finingプロセスでは、直脱触媒と同様な触媒系を用いている。三塔式の反応器組合せでは、脱金属、脱硫、水素化分解と分解反応を進め、525℃+の分解率を85%¹⁴⁾にまで上げることのできる秀れたプロセスである。たゞ生成油中の硫黄、窒素の残存量が比較的多い(表5)。

・ 非常に特異的な挙動をするのはABCプロセスの触媒である。ASの分解に対する高い選択性、脱メタルの高い選択性は図-4¹⁵⁾の如く直脱触媒に比べ極めて特異的である。これは触媒の攻撃する重質油の成分が脱硫触媒と全く異なりAS、RSに集中しているためである。実際重質油成分の変化を見ると図-5¹⁶⁾の如く、AS、RSは反応シビアになるに従いAR、SAに転換してゆくが生成したAR、SAは減少していかない。

ABCプロセスの触媒系は特許¹⁷⁾によるとセピオライトと云うマグネシウムシリケートを主成分とする担体にCo、Moの様な水素化活性を有する金属を担持した

表5 LC-Fining 分解生成物分布

原料油 ベネズエラ重質油 343℃+				
525℃+ 転化率		65 vol%	75	85
H ₂ S 収率 wt%	—	3.55	3.58	3.55
NH ₃ "	—	0.27	0.23	0.23
C ₁ ~C ₄ "	—	4.02	5.34	7.32
ナフサ 収率wt%	—	10.50	13.97	19.31
C ₅ ~ S wt%	—	0.05	0.05	0.05
204℃ N wt%	—	0.05	0.02	0.02
軽油	—	16.57	21.70	29.47
204~ "	—	0.15	0.19	0.23
343℃	—	0.08	0.10	0.10
減圧軽油	31.40	42.38	39.34	31.42
343~ "	4.11	0.60	0.70	0.85
525℃	0.54	0.25	0.35	0.45
減圧残油	68.60	24.44	17.85	11.14
525℃+ "	4.65	2.00	2.35	3.80
	0.70	0.80	1.00	1.75
H ₂ 消費量	—	1160SCFB	1350	1645



Feedstock: Khafji Vacuum Residue

Catalyst: ● Asphaltene Cracking Catalyst
■ HDS Catalyst

図-4 ABCプロセス触媒の選択性

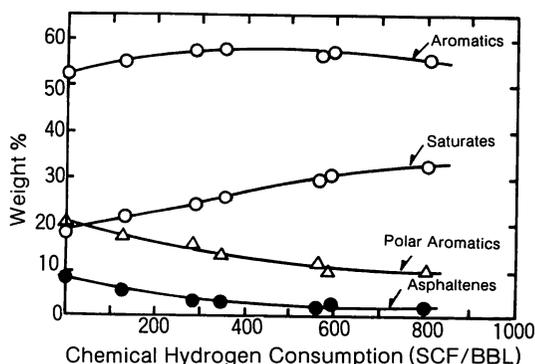


図-5 ABCプロセス反応生成物の重質油成分の割合の変化

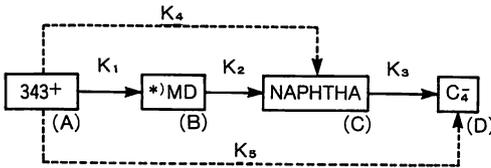
もので、直脱と同様な操作条件下で固定床タイプの反応器を使用できる¹⁸⁾。さらに驚くべきことには新触媒に対し90wt%の重金属が堆積してもなお20%程度の活性を保持すると云われている。

・ AurabonプロセスもABCと同様な挙動を示す。原料油について金属含有量200~1,500ppm以上、アスファルテン含量8~60wt%¹⁹⁾と既存の精製プロセスでは処理し難い重質油を高い液収率で高品位の製品油に転換することができる。触媒は硫化バナジウムでVS_x (x=0.8~1.8)のとき、アスファルテンと金属化合物の水素化分解に有効に作用する。反応系はABCプロセスと異なりVS_x²⁰⁾を重質油中にコロイド状に分散せしめ水素加圧下で反応させるスラリータイプである。

・ 重質油対策技術研究組合水素化分解第一グループとして出光興産も触媒開発中である。数百にのぼる触媒を調製し種々な反応挙動をする触媒を見出しているが、残油の転化率、中間留分収率ともに高く、長期寿命も保つ2つの触媒を代表として説明したい。担体成分の違いとして簡単に非晶質担体触媒Aと、結晶質担

表6 水素化分解生成物の組成の動き

	原料油 クウェート 常圧残油	非晶質担体 触媒 A 反応生成物	結晶質担体 触媒 B 反応生成物
分解率		58 wt%	54 wt%
ナフサ ~170°C 収率	0	12.1	19.4
灯油収率 170~ S wt% 232°C Nppm	0	13.0 0.005 1	12.8 0.007 5
軽油 232~ 343°C	7.4 1.67 52	35.4 0.004 1	17.2 0.03 7
SA 収率 S wt% N wt%	24.8 <0.1 <0.1	37.4 0.01 0.0008	25.0 0.1 0.1
AR "	43.2 5.6 0.1	1.7 — —	17.3 1.8 0.1
RS "	20.6 5.7 1.0	0.1 — —	6.3 2.7 1.1
AS "	4.0 8.0 1.1	0	1.3 5.1 1.1



$$\frac{dC_A}{dt} = -K_1 C_A - K_4 C_A - K_3 C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -K_1 C_A - K_4 C_B$$

$$\frac{dC_C}{dt} = -K_1 C_B - K_4 C_A - K_3 C_C$$

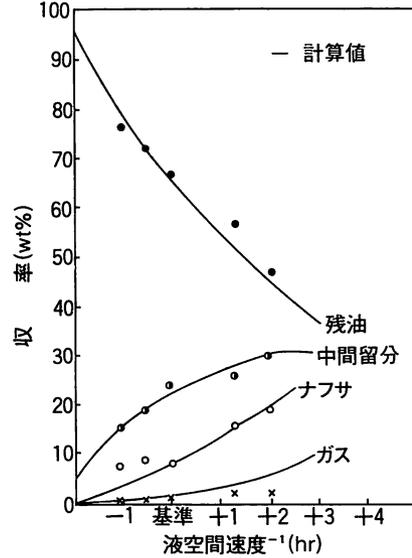
$$\frac{dC_D}{dt} = -K_1 C_C - K_4 C_A$$

*)MD=(KERO+GO)

図-6 水素化分解反応逐次並発反応モデル

触媒Bと命名し、クウェート常圧残油の分解率同程度のものを比較すると表6⁸⁾の如くなる。重質油成分の動きは相当異っている。

触媒AではAS, RS, ARなどの減圧残渣分は殆ど無くなり、減圧軽油、軽油のかたちに移行している。触媒Bでは減圧残渣分が相当残っている。また生成物



触媒: B 原料油: クウェート残油

図-7 転化率の変化に伴う水素化分解生成物分布

表7 CANMET 分解生成物分布

	原料油 ロイドミンスター 343°C+	524°C+転化率 90 wt% 脱硫 60 wt%
H ₂ S 収率 wt%	—	2.65
C ₁ ~C ₄ "	—	6.0
ナフサ収率wt% C ₅ ~ 204°C S wt%	—	17.07 0.61
軽油 204~ 343°C	—	38.12 1.74
減圧軽油 343~ 525°C	39.9	31.39 2.13
減圧残油 525°C+	60.1	6.39 3.81
H ₂ 消費量	—	1,035 SCFB

中の硫黄や窒素の量も触媒Aでは極めて減少している。

結晶質担体触媒を用いたクウェート常圧残油の水素化分解結果をベースにし、反応モデルは図-6の如く逐次並発反応を仮定し、成分としては、ガス、ナフサ、中間留分、343°C+留分の4成分に分け、反応速度等パラメーターを決定した。モデル式に基づく収率分布と実測値は図-7²¹⁾の如くかなり良い一致を示している。

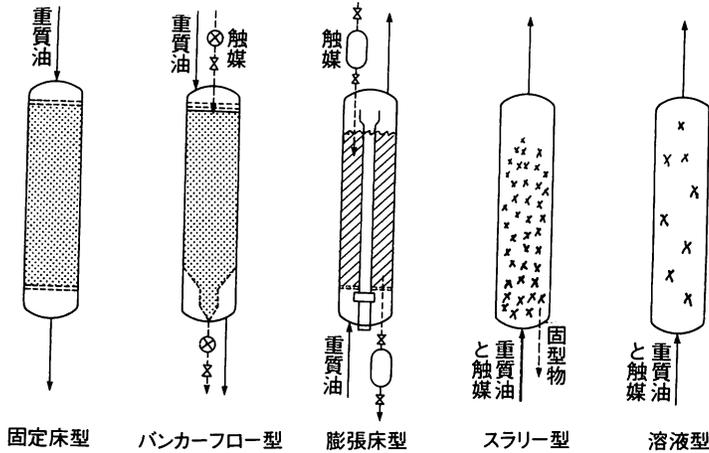


図-8 重質油水素化分解反応型式

- CANMET プロセスは硫酸鉄などの金属塩をしみこませた粉末石炭を 0.5 ~ 5.0 wt% 残油に加え、反応器で水素と接触させ、メタルやコークを石炭上に堆積せしめ反応系外に連続的に抜き出して水素化分解する方式である。特長として通常の水素化分解の 1/3 程度の水素圧で反応せしめ 525°C+ の転化率を 90% 程度まで上げられることである。生成物パターンは非晶質担体触媒 A と類似であるが水素化能が少いため脱硫率は低い。表 7²²⁾
 - 反応形式として M-coke プロセス²³⁾ も興味深い。Mo を 3 ~ 10 wt% 含んだ 1 ~ 3 ミクロンの炭素粒子、これを M-coke (Micro metallic coke) と呼ぶが、重質油中に 100 ppm 加え、427°C に加熱すると、566°C+ 留分の 95% を coke 収率僅かでの留出油に転換することができる。
- 油の中に分散している M-coke 粒子の量は、先の LC-Fining の 40 vol% に比べ 1% 以下、単位油容積当りの粒子数は $10^8 \sim 10^{10}$ ケである。触媒は循環使用することも出きるが、そのまま燃やしても、水素製造に用いても良い。
- Mo-Blue 溶液²⁴⁾ を触媒とした触媒溶液型の残油水素化プロセスも反応形式として注目すべき技術である。

3. 重質油水素化分解反応器

反応器についてもいろいろな工夫がなされている。触媒の活性を維持するため運転中に触媒を交換する機構、スラリー状で反応せしめコークや金属を触媒粒子に堆積して除去するなどの方法がある。

- しかし直脱と同様、固定床型反応器は寿命の長い触媒さえあればプロセス的に確実な方法であり、今後とも利用される反応型式である。直脱にくらべ、水素循環量の増大、反応熱除去対策、軽質プロダクト生成に対する考慮がなされれば問題ないと云える。

- シェルの開発したバンカー反応塔では触媒を断続的に交換するが反応そのものは固定床同様トリクル反応相を保っている。触媒の移動速度は液体の線速度にくらべ無視できる程小さく、先入れ先出しで触媒は移動してゆくと塔頂部は常に新触媒で、堆積物は触媒とともに下方に移動し、底部から抜きとられ、全体の不純物許容堆積量は固定床よりはるかに大きくなる。

運転中の触媒の充填・抜き出しを可能にした縁切り機構、完全な触媒抜きとりを達成するための円すい型グリッドなどがポイントである。

- 膨脹床型の LC-Fining, H-Oil プロセスの反応器には 0.8 m/m 径の触媒が反応器容量の 40% 近く滞在し、触媒床のレベルを静止面の 35% 膨脹させるため反応器底部のポンプを利用し、上澄液を循環し、触媒の上昇をはかっている。液中に水素を溶解させるため反応器圧は 200 kg/cm² と高い。

新触媒は上部より間歇的にフィードされ、下部から平衡触媒が同様に抜きだされ、反応活性を維持させている。

- CANMET プロセスの反応器は空塔で、重質油は 5 m/m 径以下の石炭粉末のスラリーの中を移動する間に水素化分解をうける。コークおよび不純物を堆積した石炭は反応器から連続的に抜き出されてゆく。

反応温度は 470°C 以下、圧力は通常の水素化分解の

66%と低い。

・ 開発段階にあるM-coke プロセスではMoを含んだ1~3ミクロンの炭素粒子を重質油の中に1%以下という低濃度で分散させ反応せしめると云っている。

この場合、反応器の中は薄いスラリー状である。

Mo-Blue 溶液触媒の反応型式ではさらに溶液状態で反応すると考えられる。両者とも反応器は空塔で良い。

以上の如く各種反応器型式を述べたが、何れも触媒の特性、原料油の性状、反応条件等に適合したかたちが選ばれていることが理解できよう。

4. おわりに

重質油の水素化分解につき概説したが、特にこの数年来の動向を見ると日本における研究開発がめざましくそれも実用化に向け発展していることは喜ばしい限りである。

重質油の水素化分解技術は日本における石油製品需給解決の手段となるばかりでなく、今後世界各国で必要となる技術である。

現在、水素化分解技術についての経済的ポイントの一つとして水素コストがあげられるが水素消費を抑える方法として

- 1) 水素含量の高い軽質な炭化水素ガスの生成を抑制する。
- 2) 需要大きく将来は値上りする重質な中間留分の生成を狙う。
- 3) 重質油中のH/Cの高い成分から順次反応させる。などが開発の目標となる。

また重質油などからの低廉水素の製造法の開発も重要な課題であり、本技術研究組合でも研究開発中である。

また超重質油の増加に伴い、前処理技術としての水

素化精製技術も今後ますます重要となってゆくが、これにも重質油水素化分解技術の利用が期待される。

参 考 文 献

- 1) Billon, A. et al.: Hyd. Proc. p. 122 May (1978)
- 2) Heavy Oil Processing Handbook 化学工業日報社 p. 48 (1982)
- 3) 家村暢一; ペトロテック 1 No. 2 p. 140 (1978)
- 4) Walliser, L.: OGJ Mar 24 p. 118 (1980)
- 5) Cash, D. R.; ペトロテック 5 No. 12 p. 1160 (1982)
- 6) Heavy Oil Processing Handbook 化学工業日報社 p. 56 (1982)
- 7) Gulf Oil; Kuwait Crude Handbook
- 8) 清宮健ほか; 第23回石油学会研究発表会中部大会, 名古屋. 11月8日 (1980)
- 9) 加部利明; 触媒 22 No. 2 p. 97 (1980)
- 10) 加藤順ほか; 日本化学会誌 No. 12 p. 2384 (1974)
- 11) 小杉政賢ほか; 石油学会誌 21 No. 5 p. 302 (1978)
- 12) 加部利明; 燃料協会誌 59 No. 644 p. 970 (1980)
- 13) 中村宗和ほか; 石油学会誌 24 No. 4 p. 226 (1981)
- 14) Fornoff, L. L.; ペトロテック 5 No. 12 p. 1172 (1982)
- 15) 竹内千郷; 重質油処理技術に関する講演会, 石油学会 11月5, 6日 東京 (1981)
- 16) 竹内千郷; 62nd Canadian Chemical Conference and Exhibition, Vancouver June 6, (1979)
- 17) 福井義夫; 特開公 昭54-1306 (1979)
- 18) 中村宗和ほか; 日化(6) p. 1037 (1980)
- 19) UOP; ペトロテック 5 No. 12 p. 1179 (1982)
- 20) UOP; 特開公 昭52-42804 (1977)
- 21) RAROP; 重質油対策技術開発の動向 昭和56年版 p. 37 (1982)
- 22) Heavy Oil Processing Handbook 化学工業日報社 p. 56 (1982)
- 23) Bearden, R.; AIChE 90th National Meeting Apr.s Houston (1981)
- 24) イブ・ジャカン; 特開公 昭56-103289 (1981)
- 25) Van Zijl Langhout, W. C.; ペトロテック 4 No. 6 p. 535 (1981)

