

# 重質油の熱分解技術

## Thermal Cracking Technology for Heavy Residual Oil

吉井 茂雄\* 松井 久次\*\*  
Shigeo Yoshii Hisaji Matsui

### 1. はじめに

我が国の輸入原油の重質化と石油製品需要の軽質化傾向が進む中において、石油精製の過程で副生する減圧残油、ピッチ、コーク等の有効利用の技術開発は重要な課題である。現在、国家的見地から、多面的にその技術開発が進められている。

重質油を分解して灯油、軽油等の中間留分を得る技術には、熱分解法、接触分解法、水素化分解法等があるが、アスファルテンで代表される最も重質で、金属分、硫黄分等の不純物を多量に含む減圧残油を接触分解法、水素化分解法により直接に処理するには、現在、解決すべき問題点が数多くあると言われている。

一方、熱分解法は触媒や水素を用いず熱のみで分解する方法である。したがって、他のプロセスでは処理しにくい減圧残油をも処理できる利点だけでなく、経済的であり、また技術的にもほぼ確立していることから、残油のアップグレーディングに有効な手段の一つとして挙げられている。

しかし、熱分解プロセスを大規模に導入するには、副生するピッチやコークの有効な用途の開発が必要である。特に今後、重質かつ金属分、硫黄分等の多い劣質残油を熱分解プロセスで処理していこうとするならば、副生するピッチやコーク中に残存するこれらの高濃度の不純物を、効率的に除去しながら、いかに有効利用するかが重要な課題となるであろう。そのためには、ガス化利用するのが有効な手段であると言われている。

当社は、昭和56年より重質油対策技術研究組合に参画し、今後の我が国の重質油の需給のギャップ対応と、

都市ガス原料の多様化策の一環として、重質油残渣物を原料とする都市ガス用高カロリーガスを製造する一連のプロセス（CHERRY-SNGプロセス）の実用化研究開発を推進中である。

重質油の熱分解技術については、既に優れた総説が多数発表されているので、本稿では概論に止め、CHERRY-SNGプロセスの概要について述べる。

### 2. 重質油の熱分解

重質油は大きささまざまな芳香族縮合環が種々の長さのアルキル鎖で連結された多環多核高分子を主体とする混合物により構成されている<sup>1)</sup>。

重質油から中間留分を得るためには、分子鎖を切断し、またH/Cを大きくする必要がある。“H”を水素添加で増すのが水素化分解法であり、“C”をコークのかたちで抜き出すのが熱分解法、接触分解法である。

重質油の熱分解反応機構は必ずしも明確でないが、一般にラジカル反応機構で説明される。まず最初に分

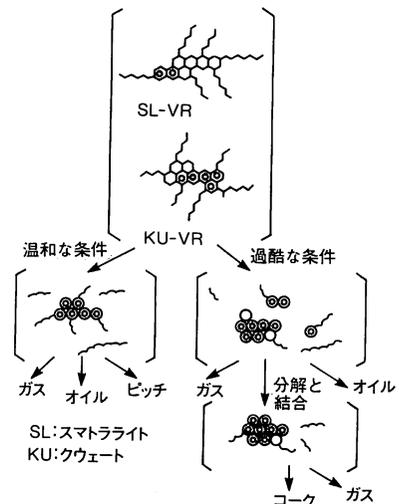


図-1 重質油の平均構造と熱分解<sup>1)</sup>

\*大阪ガス(株)総合研究所次長  
〒554 大阪市此花区西島6-19-9  
\*\*大阪ガス(株)総合研究所副課長

子中の結合エネルギーの低いC-C結合、すなわち、アルキル鎖、特に芳香族に隣接する鎖が切断され、遊離基が生成する。生成した遊離基の伝播、移動、停止等の一連の連鎖反応によって分解反応が進行し、パラフィン及びオレフィン等の軽質な生成物と、側鎖の短い芳香族を生じる。2次反応として芳香族どうし、又は芳香族とオレフィン不飽和炭化水素間に重縮合反応が起り、更に高分子化してコークとなる。重質油の熱分解の様相を図-1に模式的に示す。

上に述べたように、熱分解は“熱”のみにより反応を推進するので、一次反応である分解反応の他に、多種、多様な二次反応を併発する。したがって、反応温度および反応時間で規定される過酷度によって、生成物の構成が多様に変化する。熱分解法では原料性状と目的製品に適合するように反応の過酷度をコントロールする事が重要である。

3. 重質油の熱分解技術

残油処理における過酷度と製品構成の関係を表1に示す。一般に熱分解反応を高度に行うと、ガス、コー

クなどの生成割合が増加する。したがって、中間留分の取得を目的とする場合は、反応の過酷度は低度な段階にとどめることが望ましい。

残油のアップグレーディングに際し、中間留分を取得するために有効であると考えられる代表的なプロセス例の比較を表2に示す。これらのプロセスから得られる分解油は一般にオレフィン分が多く、安定性が悪いと言われている。また重質軽油も多いことから、分解油を更に有効利用するための水素化処理や、接触分解、水素化分解プロセス等と時代の要求に合った効率

表1 残油処理における過酷度と製品構成の関係<sup>2)</sup>

過酷度	温度反応℃	分解方法	製品
高	1,100以上	熱分解 (Decomposition)	水素ガス、カーボンブラック
	980~1,100	高温コーキング	3,600kcal/Nm <sup>3</sup> ガス、重質芳香族留分、ピッチコークス
中	870~ 980	低熱値ガスの製造	6,300kcal/Nm <sup>3</sup> ガス、芳香族軽油、芳香族オイルガスタール、ランプブラック
	700~ 870	高熱値ガスの製造	8,900kcal/Nm <sup>3</sup> ガス、軽油、オイルガスタール
低	480~ 650	低温コーキング	ガス、ガソリン、軽油、コークス
	480~ 540	熱分解 (Cracking)	ガス、ガソリン、軽油、タール
	430~ 480	ビスブレーキング	ガス、ガソリン、燃料油

表2 重質油熱分解プロセスの比較<sup>2), 4), 5)</sup>

比較項目	ビスブレーカ		CHERRY-P	ディレイトコーカー	フルードコーカー
1. プロセスの目的	高粘度重質油の粘度低下		分解油：燃料油混合材、Fcc もしくは水添分解 プロセスへの原料 油 残 渣：鉄鋼用高粘結炭代 替品 SNG用ガス化原料	分解油：Fccもしくは水添 分解プロセスへの 原料油 コーク：LSコークスは電 極用原料 HSコークスは需 要開拓が必要	分解油：Fccもしくは水添 分解プロセスへの 原料油 コーク：製鉄、鋳物コーク ス原料、セメント キルン、ボイラー 燃料
2. 反応条件					
処理時間	450~500		400~430	410~470	480~560
圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	10~ 25		10~ 25	0.4~ 1.7	常 圧
分解温度 (°C)	1~ 20 (min)		1~ 5 (hr)	5~ 20 (hr)	5~ 20 (sec)
3. プロセス	コイル型	ソーカ型			
フロー	連続	連続	連続	回 分	連続
クラッキング場所	加熱炉	加熱炉+ソーカー	反 応 槽	(加熱炉)、コーカー	熱 コ ー ク
反応の完結	クウェンチング	クウェンチング	蒸発による自己冷却	コ ー カ ー	クウェンチング
加熱炉	苛 酷	やや苛酷	マイルド	苛 酷	—
反応槽	—	上昇流プラグフロー	完全混合	上昇流、残渣貯蔵	コーク粒の流動層
4. 製品収率	原料：クエート減圧残油 製品：ガス 2.5wt% C <sub>5</sub> /204°C 10.3Vol% ビスブレード重油 89.8Vol%		原料：クエート減圧残油 (wt%) 製品：ガス 5.2 C <sub>5</sub> /250°C 17.3 250/500°C 25.1 500°C <sup>a</sup> 39.4 固形分 13.0	原料：クエート減圧残油 (wt%) 製品：ガス 7.0 油 63.0 コークス (30)	原料：クエート減圧残油 (wt%) 製品：ガス 13.1 C <sub>5</sub> /220°C 15.4 220/510°C 43.7 コーク 27.8
5. 分解油中のオレフィン	多 い		比較的少ない	多 い	多 い

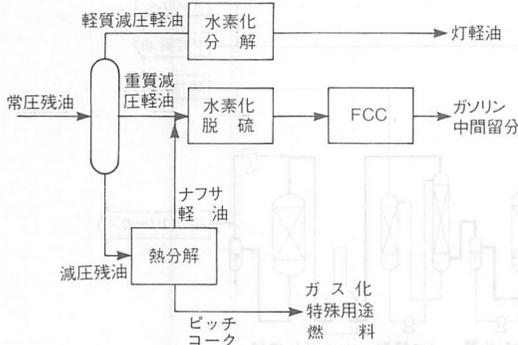


図-2 重質油処理技術組合せの例<sup>3)</sup>

の良い組合せを行ない、一連のプロセスを構成することが、熱分解プロセスを効果的に活用した重質油処理プロセスを作り上げるための重要なポイントであろう。重質で金属分および硫黄分の多い残油を処理する場合に有効であると考えられる重質油処理技術組合せの一例を図-2に示す。

4. 重質油残渣物からの都市ガス用高カロリーガス製造技術の開発(CHERRY-SNGプロセス)

当社では、現在、市中に供給するガスを製造ガスから天然ガスへと転換を実施中であるが、昨今のエネルギー事情の動向を考えると、LNG（液化天然ガス）の供給の安定性は十分期待されるものの、ガス需要の変動、原料価格の安定確保の観点から、LNGを補完するガス化原料の多様化は極めて重要な課題である。

重質油残渣物から都市ガスを安価に製造できるならば、当社としても将来のガス化原料多様化の方策に適合するのみならず、重質油の処理を円滑に促進することができ、石油製品の需給アンバランスの緩和にも寄

与することから、現在推進中の国家施策である重質油対策技術開発に大きく貢献することとなる。

ここに紹介する“CHERRY-SNGプロセス”は減圧残油を熱分解して、軽・中質油を取得すると共に、残渣物から高カロリー都市ガス（SNG）を製造するプロセスである。プロセスの構成は、当社にて開発したCHERRY-Pプロセス、メタン化プロセスを基盤として、これに部分酸化プロセスを組合せたものである。

実用化研究に必要なとされる最小規模のパイロットプラントを設計、建設し、さらに、運転研究を実施することにより、当プロセスの評価を行い、その実用化の可能性について確認を行うことを目的としている。

プロセスフローを図-4、5に、研究スケジュールを表3に示す。

パイロットプラントの規模と設置場所を下記に示す。

(1) 原料処理量

減圧残油	36トン/日
石炭	1～3トン/日

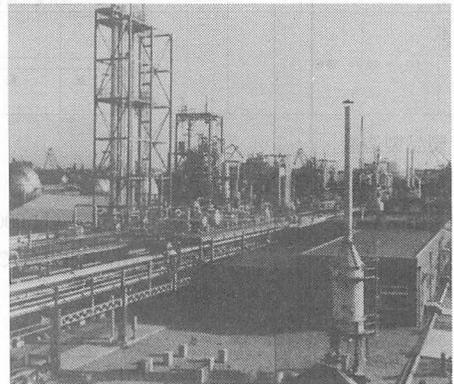
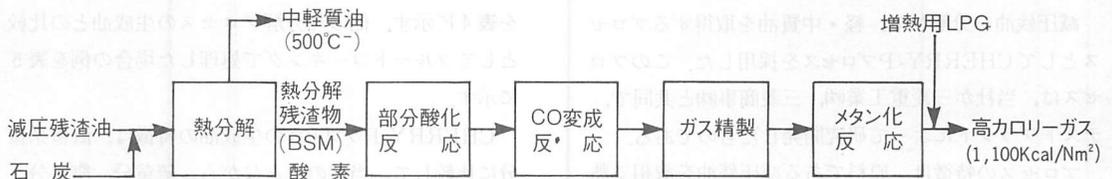


図-3 CHERRY-SNGプラント全景（建設中）



プロセスの概要 チェリー-Pプロセスにより減圧残渣油から中軽質油を得るとともに、ガス化原料となる残渣物（BSM）を製造する。

部分酸化プロセスにより、熱分解残渣物を水素と一酸化炭素に分解する。

一酸化炭素の変成反応に適した（水素）/（一酸化炭素）比に調整する。

二酸化炭素、硫化水素などの酸性ガスを除去する。

水素と一酸化炭素よりメタンを合成する。

図-4 重質油残渣物からの都市ガス用高カロリー製造プロセス

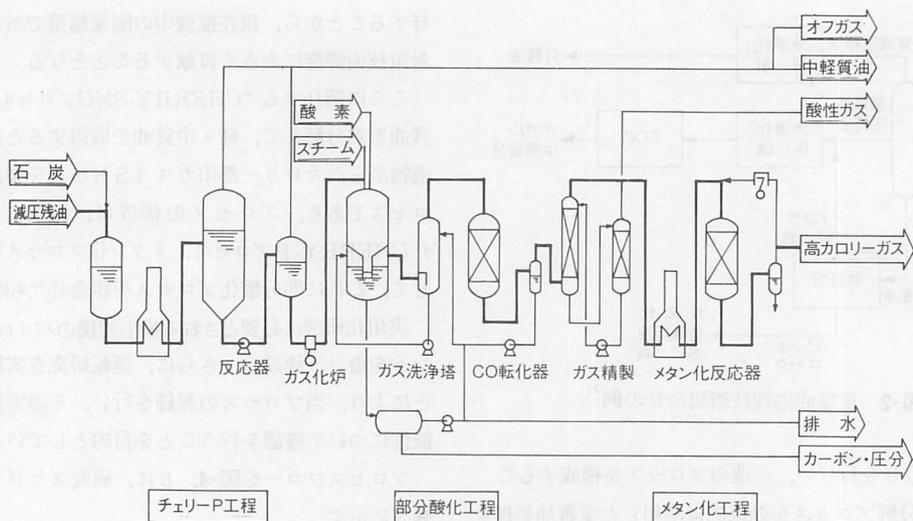
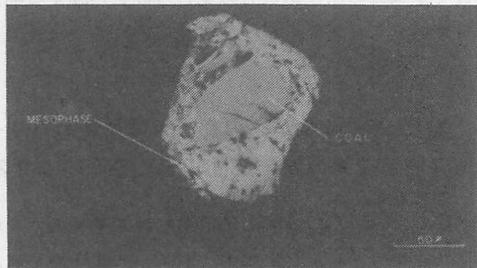


図-5 チェリー-SNGプロセスフローシート

表3 研究開発スケジュール

項目	年度	56年度	57年度	58年度	59年度
1	パイロットプラント 建設	設計発注	建設		
	パイロットプラント 改造			設計発注	建設
	パイロットプラント 運転				運転
2	パイロットプラント 建設				
	パイロットプラント 運転				運転



添加目的……コーキング防止（析出重縮合成分の担体，固体粒子によるかきとり効果）

図-6 重質油残渣物中の固形分の断面

(2) 製品製造量

軽・中質油(500℃-) 18トン/日  
 SNG 14,000Nm<sup>3</sup>/日 (11,000 Kcal/Nm<sup>3</sup>にLPGで熱調後)

(3) 設置場所

大阪ガス株式会社 西島製造所内

4.1 プロセスの概要

4.1.1 CHERRY-Pプロセス<sup>6) 7)</sup>

減圧残油を分解して、軽・中質油を取得するプロセスとしてCHERRY-Pプロセスを採用した。このプロセスは、当社が三菱重工業㈱、三菱商事㈱と共同で、テストプラントによって研究開発したものである。

プロセスの特徴は、原料である減圧残油を液相で熱分解する時に析出する原料中の重縮合成分（高分子化してコークとなるもの）を、原料油に少量混合した石炭粉上に析出させ、スラリーとして連続的に反応器から抜き出す事により、運転上のコークトラブルを回避するところにある。プロセスとしては一貫した液体の連続プロセスであるので種々の有利な点がある。

反応の過酷度は、重質油の粘度低下を図るためのピ

スプレーキング法と、軽質油とコークに転換するディレートコーキング法等との中間に位置し、本プロセスからは特徴ある生成油と熱分解残渣物を得ることができる。クエート原油の減圧残油を処理した場合の生成油の、石油製品として、性状試験を実施した結果の1例を表4に示す。他の熱分解プロセスの生成油との比較としてフルードコーキングで処理した場合の例を表5に示す。

CHERRY-Pプロセスの生成油の特徴は、直留系留分に比較して、当然のことながら、硫黄分、窒素分、オレフィン分が多いが、他の熱分解プロセスからの生成油に比べて、それらは少ない。したがって、比較的容易に直留系留出油と混合し精製処理することができる。また、その混合比率は従来の熱分解生成油よりも広い範囲で使用可能であり、水添脱硫等の二次処理時の水素消費量が少なくすむと推定される。

熱溶融性をもつ500℃+ 留分（バインダーと称す）と、

表4 生成油の性状

分析項目		留分	ライトナフサ	ヘビーナフサ	燈油	軽油	減圧軽油	常圧残油
沸点範囲 (°C)			~100	100~180	180~250	250~350	350~500	350+
留分収率 (wt%)			5.88	15.09	17.35	31.89	25.04	27.22
留分収率 (vol%)			7.20	16.81	17.92	30.69	22.07	23.81
比重 (15/4°C)			0.6918	0.7616	0.8211	0.8813	0.9520	0.9592
全硫黄分 (wt%)			0.31	0.80	1.12	2.63	3.68	3.97
全窒素分 (wt%)			0.0016	0.0062	0.016	0.032	0.19	0.20
臭素価			30.9	26.9	15.2	7.5	—	—
煙点			—	—	18.2	—	—	—
動粘度CS@30°C			—	—	1.64	4.696	50.82	25.54
流動点 (°C)			—	—	—	-12.5	+20	+10
組成分析 (vol%)	パラフィン		68.03	52.8	43.0	35.4	P+N (37.0)	P+N (41.1)
	オレフィン		17.50	17.9	7.5	4.5	—	—
	ナフテン		12.40	18.9	19.9	18.2	—	—
	芳香族		2.07	10.4	29.6	41.9	63.0	58.9

表5 フルードコーキング分解生成油の性状<sup>4)</sup>

プロセス名	フルードコーキング	
	ナフサ	軽油
留分	C <sub>5</sub> ~220°C	220~510°C
沸点範囲		
比重 (15/4°C)	0.757	0.963
硫黄分 (wt%)	12	4.7
窒素分 (wt%)	—	0.23
臭素価	—	—
オクタン価 (単味)	77.5	—
流動点 (°C)	—	+15.6
残留炭素 (wt%)	—	1.7
組成 (vol%)		
パラフィン	15	—
オレフィン	58	—
ナフテン	3	—
芳香族	24	—
収率 (wt%)	15.4	43.7
" (vol%)	21.1	46.8

原料: 565°C+クウェート減圧残油

石炭粉上に析出した重縮合成分 (固形分と称す) との混合物である熱分解残渣物 (BSMと称す) は鉄鋼用の良質の石炭代替品として有用なものであるが、ここでは、その詳細については省く。CHERRY-SNGプロセスではBSMの全量がガス化原料として使用される。

中東系減圧残油を処理する場合、生成油とBSMの収率はそれぞれ約50wt%であるが、今後、CHERRY-SNGプロセスの汎用性と経済性を更に高めるためには、CHERRY-Pプロセスでの生成油とBSMの収率の比

表6 BSMの性状の1例

元素分析	C	84.6
	H	7.3
	N	0.5
	S	6.1
wt% 灰分		0.6
発熱量(G, H, V) cal/g		9210
残留炭素 wt%		50.0
軟化点(R & B) °C		126.0

表7 発生ガス組成<sup>8)</sup>の1例 (単位vol%)

H <sub>2</sub>	39.7
CO	49.0
CO <sub>2</sub>	9.1
CH <sub>4</sub>	0.2
H <sub>2</sub> S+COS	1.7
N <sub>2</sub> +A	0.3

率を、目的とする製品需要に合わせて自由に変えうるフレキシビリティをもたせることが重要な要件である。そのためには反応条件の最適化と共に、BSMからの油の深絞りによる生成油収率向上もその対応策の一つとして開発することになっている。

4.1.2 BSMのガス化プロセス

BSMのガス化プロセスとして、加圧下のガス化法で、かつ石油系重質油あるいは石炭のガス化に対する技術的実証が進んでいると言われているテキサコ式部分酸化法を採用した。

テキサコ式部分酸化法は、高圧下で原料の一部を酸素で燃焼し、その燃焼熱により原料を水蒸気とともに分解し、CO, H<sub>2</sub>を主体とするガスを生成する方法である。原料となるBSMの性状の1例を表6に、BSMを部分酸化法でガス化したときの発生ガス組成の1例を表7に示す。

BSM中の不純物は、高温で分解されるために、容

易に除去できるものに変換される。すなわち、硫黄分は $H_2S$ と僅かの $COS$ に、窒素は $NH_3$ と少量のシアニに分解され、金属分は未燃カーボンと灰分に移行する。これらは既存の技術をもって容易に処理することができる。

BSMのガス化は、石油系熱分解残渣物と石炭を同時にガス化する新しい技術であり、またテキサコ式部分酸化法は石油系重質油に対しては実績があるが、石炭のガス化に対しては、なお実証段階にあることから、パイロットプラントの運転により、BSMのガス化プロセスの長期の安定した運転を確保するための技術開発を行なうことにしている。

#### 4.1.3 ガス精製、排水処理プロセス

ガス化工程を出るガスをメタン合成する前に、 $CO$ シフト反応を行い、 $H_2/CO$ 比がメタン合成に適した値になるように調整する。次にガス中に含まれる硫黄化合物( $H_2S$ ,  $COS$ )、 $CO_2$ の酸性ガスを除去する。これらを除去するプロセスとしてセレクゾール法を採用した。またストリッピングされた硫黄化合物の処理するプロセスとして当社が開発したフマックス脱硫法を採用した。

発生ガスの冷却と洗浄により発生する不純物を含んだ排水処理プロセスとして接触湿式酸化プロセス<sup>10)</sup>を採用している。

#### 4.1.4 メタン化プロセス<sup>9)</sup>

当プロセスは $CO$ 、 $H_2$ の多いガスをメタン化する( $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ )。メタン化プロセスの主要なポイントは触媒と反応熱の除去方法にある。

当プロセスで使用する触媒は当社が開発した白金系のものであり、低温活性、耐熱、耐カーボン性にすぐれ、LPG、ナフサ、及びブコクス炉ガスの改質、メタン化に実績がある。

製造ガスのカロリーは約9,000 Kcal/Nm<sup>3</sup>であり、LPGで増熱されて11,000 Kcal/Nm<sup>3</sup>のSNGとなる。SNGの組成の1例を表8に示す。

反応熱を制御する方法として、当プロセスでは反応器を多段にし、ガスを冷却すると共に、製造ガスの一部をリサイクルする方式を採用している。

メタン化プロセスの今後の課題としては、スケールアップを考えた場合、プロセスはできるだけ煩雑な熱除去システムはさけることが好ましい。そのために熱除去システムを更に前進させて、反応器より直接、かつ有効に反応熱を回収する技術開発を予定している。

#### 4.1.5 おわりに

表8 SNG組成の1例  
(単位vol%)

$H_2$	3.0
$CO_2$	4.1
$CH_4$	82.2
$C_4H_{10}$	9.7
その他	1.1

(発熱量11,000 Kcal/Nm<sup>3</sup>)

CHERRY-SNGプロセスの概要を述べたが、当プロセスは石油の最も重質な部分を処理する一連のプロセスであると言える。そのため運転上の問題点をパイロットプラントの運転研究を通じて十分に把握し、その対策のための要素技術を確認することはもちろんであるが、一方、エネルギー変換プロセスとして、効率を上げるためには、部分酸化やメタン化で発生する膨大な熱を回収し、回収熱をできるだけ高位の熱として、有効利用する技術の開発が必要である。例えば、 $CO$ シフト反応とメタン化反応を同一反応器で行わせ、後で、脱 $CO_2$ 、脱硫を行ってSNGを製造する方法等プロセスの簡略化と経済的な熱回収システムの開発をも併せて推進する必要があると考えている。これらの技術開発のデータの集積をも、パイロットプラントの運転を通じて行ない今後の技術の発展に寄与したい。

また本研究で得られる知見が、石油系重質油の処理技術として役立たせることに意義深いものがあるが、さらにオイルサンド油、石炭液化油等のいわゆる将来資源の活用技術として展開される事を期待するものである。

#### 参考文献

- 1) 持田 勲, 藤津 博; ペトロテック, 5, (6), 515, (1982)
- 2) 石油学会編; "石油精製プロセス" (1973) 幸書房
- 3) 岩井 龍太郎; ペトロテック, 5, (5), 435, (1982)
- 4) 山田 泰司; 石油誌, 20, (5), 428, (1977)
- 5) 通産省重質油分解技術調査委員会「重質油分解技術調査報告書」(1972)
- 6) 上田 啓一; 燃協誌, 57, (620), 963, (1978), 上田 耕造; et al, 石油誌19, (5), 417, (1976)
- 7) 上村 良彦, 厚川 麻須美; et al, 三菱重工技報, 17, (3), 339, (1980)
- 8) E. T. Child; et al, PAN-PACIFIC SYN-FUELS CONFERENCE, Vol. 58, (1982)
- 9) 富久 登, 玉井 義之; 化学経済, 28, (5), 11, (1981)
- 10) 木本 実美; et al, 京都大学環境衛生研究会第3回シンポジウム (1981) 講演要旨集p183