

# 重質油の熱分解と副生コークスを 利用した還元鉄製造技術

A Combination Process of Residual Oil Thermal Cracking and Sponge Iron Production with By-Product Coke as Reducing Agent

森 憲 二\*  
Kenji Mori

## 1. はじめに

我が国のみならず先進諸国においては、原油価格の高騰によって脱石油化が進行しているが、それは主として石油製品中の重質燃料油分の代替であり、石油製品需要構成は軽質化を指向している。その傾向は図-1<sup>1)</sup>によって明らかである。

この様な石油製品需給構成の変化に加えて、原油の重質化傾向は、重質油分解技術の必要性を極めて高いものにしていく。

重質油分解技術には熱分解技術、水素化分解技術、接触分解技術等があり、それぞれの特色に応じて石油製品需給構造の変化に対応して行くことになる。

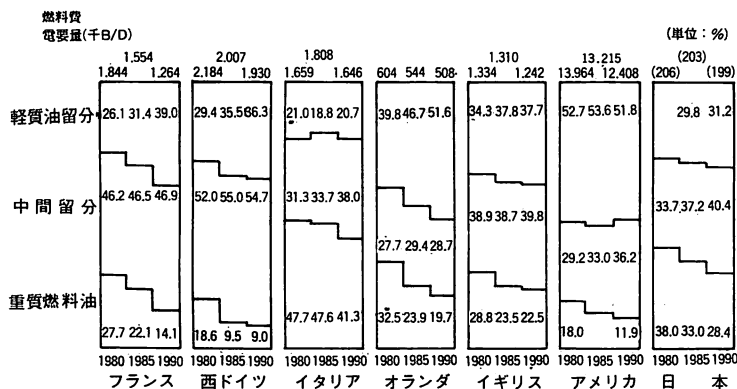
重質油中にはイオウや触媒に有害な重金属分が多く含まれているのが一般であり、重質油分解技術の選択に重要な因子とされており、重金属分の除去あるいは

その影響を受けにくい分解技術の完成が開発の一つの方向と考えられている。

触媒を使用しない熱分解技術は、重金属分の影響を受けにくい方法であり、欧米諸国においては接触分解に次いで大きい処理能力を持っている(表1)<sup>2)</sup>。熱分解技術のうちコーカーは比率が最も高く、とくにアメリカにおいて多く用いられており、タールサンド油等の超重質油の処理にも実績があり、今後引きつづいて活用されるべき方法であろう。

コーカーから副生されるコークスは石炭にくらべて熱量が高く、灰分が少ない点で有利な反面、低イオウ原油を原料とする場合を除いては一般にイオウ分が高く、利用面での制約を受ける。したがってその用途が見出されれば重質油分解技術としての評価は一層高くなるものと考えられる。

こゝに述べるプロセス(KKIプロセス)は、この



注：( )日本については万kl

図-1 各国の石油製品需要構成の変化<sup>1)</sup>

\* (株)神戸製鋼所開発企画部エネルギー担当部長

〒100 東京都千代田区丸の内1-8-2

表1 欧米諸国の分解能力比 (80～85年)<sup>2)</sup>

(単位:千B/D, %)

		熱分解			水素化分解	接触分解	合計 (1)	合計 (接触分解ベース) (2) 注)		原油処理 (3)	分解能力比 (1)/(3)	分解能力比 (接触分解ベース) (2)/(3)
		サーマル クラッカー	ビスプレ ーカー	コーカー				接触改質	接			
フランス	80年	45	22	0	14	204	286	252.5	433	3,341	8.5	7.6
	81-85年	19	25	0	0	67	111	87.2	4	2,506	4.4	3.5
西ドイツ	80	139	155	88	54	182	618	467.0	400	3,021	20.4	15.4
	81-85	63	△ 15	△ 3	47	9	101	85.9	75	2,266	4.5	3.8
イタリア	80	18	106	1	27	194	346	275.8	434	4,092	8.4	6.7
	81-85	58	198	20	14	92	382	236.7	47	3,069	12.4	7.7
オランダ	80	50	63	0	0	75	188	127.0	212	1,827	10.3	6.9
	81-85	2	95	0	0	76	173	113.9	0	1,370	12.6	8.3
イギリス	80	88	37	0	27	194	346	286.1	434	2,630	13.2	10.9
	81-85	14	31	60	14	100	219	195.9	2	1,972	11.1	9.9
合計	80年	340	383	89	122	849	1,783	1,408.4	1,913	14,911	12.0	9.4
	81-85年	156	334	77	75	344	986	719.6	128	11,183	8.8	6.4
アメリカ	80	395	161	1,044	912	5,531	8,043	7,867.7	4,051	18,465	43.6	42.6
	81-85	3	232	321	156	360	1,072	948.1	366	13,849	7.7	6.9

出所) 転換装置能力は Hydrocarbon Processing, 原油処理能力は OGJ より作成。

注) 各分解装置の重油転換能力は次の値を使用し、接触分解ベースを求めた。

	重油転換能力	接触分解ベース
サーマルクラッカー	0.35	0.55
ビスプレーカー	0.25	0.39
コーカー	0.65	1.02
水素化分解	0.70	1.09
接触分解	0.64	1.00

○ 85年の原油処理能力は80年能力の75%と仮定した。

様な観点に立って重質油対策技術研究組合のプロジェクトの一つとして、神戸製鋼所、興亜石油、出光興産の3社によって開発中のプロセスである<sup>3)</sup>。

KKIプロセスは減圧残油などの重質油の流動床熱分解プロセスと、鉄鉱石の直接還元プロセスを組合せた方法で、重質油と鉄鉱石を原料として中間留分およびナフサ留分を含む軽質油製品と電気炉製鋼法などの原料となる還元鉄を生産することを目的としている。

直接還元は石炭を還元剤として用いる方法もあるが、一般的には天然ガスの改質によって製造される水素および一酸化炭素を還元剤として使用している。KKIプロセスの様に、重質残油の分解によって副生されるコークスを用いて還元鉄を製造することが可能になれば、天然ガスは化学原料等のより有用な用途に使用することができよう。

## 2. プロセスの構成

減圧残油あるいはその他の重質油は鉄鉱石粉末を流動媒体とする熱分解反応器中で530～590℃において熱分解される。分解された軽質油およびガスは、反応器塔頂より抜き出され、通常の石油精製技術によって製品化される。鉄鉱石は反応器中で副生コークスによって覆われるが、同時にヘマタイト (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) からマグ

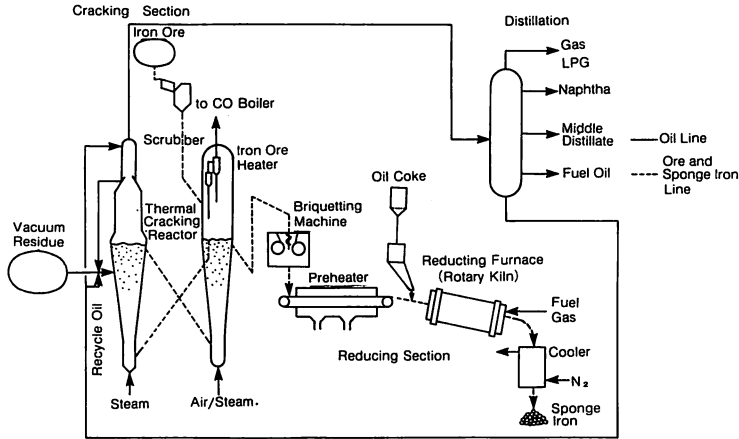
ネタイト (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) に還元される。副生コークスによって覆われた鉄鉱石粉末は、鉄鉱石予熱器に送られ、流動状態で部分酸化を受けて加熱され、再び反応器に輸送されて、重質油の熱分解に必要な熱量を供給する。

鉄鉱石の一部は鉄石予熱器から抜き出され、還元炉中で還元鉄に還元される。同時に鉄石抽出量に相当する新鉄鉱石が鉄石予熱器に供給される。

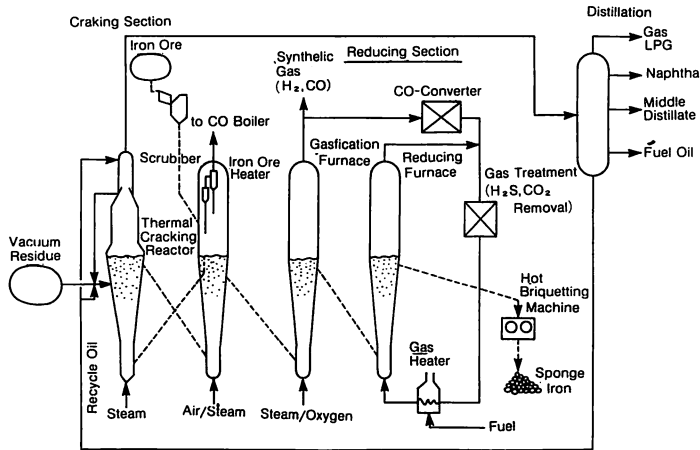
KKIプロセスには、鉄鉱石の還元炉としてはロータリーキルンを用いる方法 (B1法) と、流動床を用いる方法 (B2法) がある。そのプロセスフローを図-2 a および b に示した。

ロータリーキルンを用いるB1法は低イオウ重質油に限り用いられるが、流動床を用いるB2法は、高イオウ重質油を対象として開発中の方法で、当然低イオウの重質油にも使用することができる。

B1法においては、鉄石予熱器から抜き出された鉄鉱石粉末は、バインダーとしての数%の減圧残油と混合されたのちブリケットに造粒され、予熱器を経てロータリーキルンに供給される。この際炉内を還元雰囲気にするために外装コークスが供給されるが、還元は主として鉄石に付着したコークスによっておこなわれる。予熱温度は650～700℃、還元温度は1130～1150℃である。



a) B1プロセス



b) B2プロセス

図-2 KKIプロセス・フロー概要

B2法では鉄鉱石予熱器から抜き出された鉄鉱石粉末は流動床ガス化炉に供給され、余剰コークスが燃焼される。ここで鉄鉱石はさらに加熱され、流動還元における熱を供給する。流動ガス化炉は酸化条件によって流動還元における還元ガスの供給を兼ねる場合もある。流動ガス化炉を単に加熱の目的で使用する場合に還元ガスは、重質油熱分解時に発生する炭化水素ガスを改質することによって供給される。

流動ガス化炉の他の目的は、還元炉に供給される鉄鉱石粉末上のコークス量を調節することである。鉄鉱石の流動床還元においては、還元の進むにつれて鉄鉱石が凝集し、流動および還元の阻害されることが重要な課題とされていた。本法のように適量のコークスによって鉄鉱石が被覆されている場合には、鉄鉱石の凝集を防ぐことができ、還元温度を高くすることができるために、還元時間を短縮することができる。また過

剰のコークスを燃焼させることによって、最終の還元工程に不要なイオウの持込みを低減させることができる。

流動床還元された還元鉄粉は炉から抽出され、冷却過程においてブリケットに成型される。還元鉄粉はブリケットに成型されることによって、還元鉄の特性である再酸化を防止することができる。

### 3. 実験結果

反応器モデルを用いた鉄鉱石の流動特性、反応器と鉄鉱石予熱器間の鉄鉱石の循環、減圧残油の熱分解、流動床熱分解反応器から取出されたコークス付着鉄鉱石のブリケット化、流動床によるコークスのガス化および燃焼、ロータリーキルンおよび流動床還元炉による鉄鉱石の還元実験が1979年以來ベンチスケール装置によって進められて来た。現在30 bbl/日流動床熱分

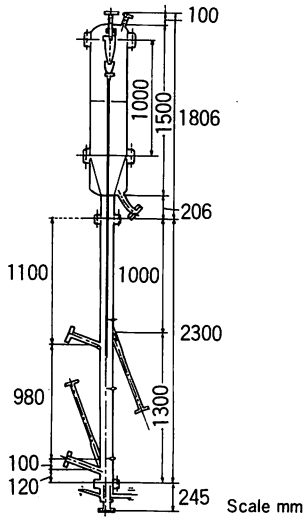


図-3 流動床減圧残油熱分解反応実験装置

解パイロットプラントと小型ロータリーキルン式還元パイロットプラントが1982年10月に完成し、実験を継続中である。

こゝにベンチスケール装置による実験結果の一端を紹介したい。

3.1 減圧残油の熱分解

実験は図-3に示す直径100mm、高さ4351mmの流動床反応器を用いておこなった。減圧残油としては大慶およびクェート原油から得られたものを使用した。鉄鉱石はブラジル産リオドセ鉱石を粉砕して用いた。減圧残油と鉄鉱石の性質を表2および表3に示した。

減圧残油の熱分解生成物の収率およびリサイクル油の熱分解生成物収率を表4に示した。熱分解生成物の収率は原料油によって異なるが、熱分解率は低温の場合を除いては原料油間の差は少ない。分解ガス収率は大慶の場合若干多く、副生コークス収率は原料油中の

表2 供試減圧残油の性状

Item		Kuwait Vacuum Residue	Taching Vacuum Residue
Sp. Gr.	(15/4 °C)	1.0240	0.9278
Softening Point °C		41.5	—
Carbon Residue wt %		20.4	7.92
Viscosity cSt	75 °C	—	343
	100 °C	1390	120
	140 °C	175	—
Composition Analysis wt %	Asphaltene Resin	6.1	—
	Resin	23.4	—
	Aromatics	55.1	—
	Saturated Hydrocarbons	15.4	—
Elementary Analysis wt %	C	82.7	87.0
	H	10.0	12.3
	N	0.36	0.39
	S	4.94	0.22
	V	104	—
Metal Analysis ppm	Ni	33.0	—
	Fe	16.3	—

表3 供試鉄鉱石の性状

Item		Iron Ore	
Physical Properties	Mesh	- 105 μ (%)	82.4
		- 63 μ (%)	66.7
		- 44 μ (%)	54.1
	Harmonic Mean Particle Diameter (μ)		28
	Specific Surface Area (Plane Value) (cm <sup>2</sup> /g)		1.137
	Real Density (g/cm <sup>3</sup> )		4.92
Bulk Density ( " )		2.40	
Specific Heat (Kcal/kg °C)		0.175(100°C) ~ 0.301(700°C)	
Chemical Properties	Chemical Analysis (%)	T. F <sub>2</sub>	64.48
		FeO	0.11
		SiO <sub>2</sub>	5.49
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.23
		CaO	0.06
		MgO	0.06
		P	0.036
		S	0.026
		(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>*</sup>	92.08
		(Total Oxygen) <sup>*</sup>	27.75

\* Oxygen Ratio in Iron Oxide

表4 減圧残油およびリサイクル油熱分解生成物の収率 (Wt %)

Feed	Species	Cracking Temp. °C	C <sub>4</sub> -	Naphtha C <sub>5</sub> /200°C	Gas Oil 200/538°C	Residue 538°C+	Coke	Conv. %	
Taching	VR	530	14.6	11.7	43.0	24.5	6.2	75.5	
		560	20.9	17.0	35.7	20.3	6.1	79.7	
		590	27.7	16.3	32.6	16.6	6.8	83.4	
	Recycle Oil	350°C+	560	12.9	7.4	49.6	24.2	5.9	75.8
		538°C+	560	12.3	11.3	35.9	32.6	7.9	67.4
Kuwait	VR	540	11.3	7.5	31.0	30.7	19.5	69.3	
		560	19.2	8.0	33.5	20.8	18.5	79.2	
		590	25.7	7.6	28.3	18.9	19.5	81.1	
	Recycle Oil	350°C+	560	8.9	6.1	53.9	22.6	8.5	77.4

表5 減圧残油熱分解製品収率

Feed VR	Recycle oil	Recycle ratio	Cracking temperature °C	Oil products wt%				
				Gas C <sub>4</sub> -	Naphtha C <sub>5</sub> /200	Gas oil 200/350	350/538	Coke
Taching	350 °C+	1.34	560	36.4	20.3	26.8	—	16.4
Taching	538 °C+	0.38	560	24.2	14.7	16.3	33.0	10.9
Kuwait	350 °C+	1.20	560	30.0	15.2	26.2	—	28.6

表6 減圧残油熱分解油の性状の概要（分解温度 560 °C）

Feed		Taching VR				Kuwait VR			
Product		C <sub>5</sub> /171	171/232	232/350	350/525	C <sub>5</sub> /171	171/232	232/350	350/525
Properties									
Specific gravity (15/4 °C)		0.7593	0.8059	0.8514	0.9164	0.7761	0.8348	0.9169	1.0191
Viscosity (cst)	30°C	—	—	4.417	—	—	—	4.721	—
	50°C	—	—	2.89	—	—	—	2.95	507
	75°C	—	—	—	27.6	—	—	—	102
Pour Point (°C)		—	—	-7.5	47.5	—	—	-22.5	7.5
Carbon Residue (wt)		—	—	—	3.60	—	—	—	11.5
Elemental Analysis	C (wt%)	86.8	87.0	86.9	87.2	86.9	87.1	85.3	84.3
	H	13.2	13.0	12.7	12.0	12.8	12.4	11.3	9.5
	N	0.007	0.03	0.12	0.39	0.004	0.02	0.07	0.32
	S	0.07	0.07	0.24	0.30	0.68	1.37	4.26	5.16
	V (ppm)	—	—	—	< 1	—	—	—	3.4
	Ni	—	—	—	< 1	—	—	—	< 1
	Fe	—	—	—	28	—	—	—	150
FIA (vol%)	paraffines	14.2	18.9	35.2	—	15.4	18.6	23.0	—
	Olefins	71.3	62.3	48.8	—	62.0	46.9	25.4	—
	Aromatics	14.5	18.8	16.0	—	22.6	34.5	51.6	—
Octane Number (F-1)		68.0	—	—	—	72.0	—	—	—
Existent Gum (mg/100ml)		63	—	—	—	83	—	—	—
Smoke Point		—	20	—	—	—	13	—	—
Cetant Number		—	—	53	—	—	—	29	—

表7 還元鉄の性状の概要

Process	Feed VR	Feed Ore	T. Fe	FeO	M. Fe (%)	C	S	Degree of Reduction %
B <sub>1</sub>	Taching	Rio Doce	89.60	5.92	85.11	0.64	0.109	96.36
B <sub>2</sub>	Kuwait	Rio Doce	84.26	8.0	77.20	2.90	0.102	93.10

残炭量に対応してクエートの場合に多くなっている。

熱分解温度が高くなるほど分解ガスの収率が増加し、分解油の収率は少なくなっている。分解油の収率はクエートの場合よりも大慶の場合若干多くなっている。

熱分解実験結果から分解油中の重質留分および分解

残油をリサイクルした場合の分解収率を推定し表5に示した。

### 3.2 生成物の性質

熱分解生成油と還元鉄の性質を表6および表7に示した。

熱分解生成油の性質は原料油の性質の影響を受け、クエートは大慶にくらべて流動点は高く、イオウを多く含んでおり、芳香族性も高い。したがってナフサ留分のオクタン価は大慶にくらべて高いが、灯油留分の煙点、軽油留分のセタン指数はいずれも低くなっている。重質軽油分のバナジウムおよびニッケルは、大慶、クエートともに低い値を示している。クエートの場合には脱硫後、大慶の場合にはそのまゝ流動接触分解(F.C.C)の原料油として使用できよう。ナフサおよび灯・軽油分は通常のコーカー生成油と同様に、製品化するためには水素処理が必要であろう。

還元鉄の性質はイオウ分を除いては天然ガスを還元剤として用いる通常の還元鉄と異ならない。このまゝでも製鋼原料として使用することができるが、製鋼過程における脱硫の負担を軽減するため、還元鉄の脱硫について検討中である。流動床還元の場合には、還元の過程で約80%の脱硫が可能であり、大慶の場合には流動床還元によって市販還元鉄のレベルまでイオウ分を低下させることが可能と考えられる。クエートの場合には現在のところ還元鉄中のイオウは0.1%程度であるが、0.05%程度にすることを目標に検討を進めている。

3.3 製品収量

分解油および分解残油中 450℃以上の留分をリサイクルした場合の製品収量を推定して表8に示した。収量は原料減圧残油供給量 25,000 bbl/日、還元鉄生産量 40万 t/年を想定して試算した。

この試算は一例に過ぎないが、減圧残油の分解温度やリサイクル油の分留温度、あるいは重質軽油分をFCCでさらに分解するなどによってかなり広範囲に製品構成を変えることも可能である。

表8 KKIプロセスの物質収支の概要

Process	B 1	B 2	
Feed	VR Species	Taching	Kuwait
	VR bbl/d	25000	25000
	Iron Ore t/d	1655	1655
	Petro. Coke t/d	58	—
Products t/d			
	C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	878	453
	Naphtha (C <sub>5</sub> /200)	664	605
	Gas Oil (200/450)	1648	1467
	Syn. Gas (H <sub>2</sub> , CO)	—	1295
	Sponge Iron	1212	1212

4. KKIプロセスの特徴

流動床を用いる熱分解プロセスとしてはフルードコーカーがよく知られている。フルードコーカーは副生コークスを流動媒体とする点でKKIプロセスとは異なっている。図-4にはフルードコーカーによって得られたコークスと、コークス付着鉄鉱石の流動性の比較を示した。粒子径はいずれも平均約80μのものを用いた。流動性の相違は、両者の比重の差によるものと考えられる。コークス付着鉄鉱石は、流動ガスの線速に対する流動安定域が広い。

鉄鉱石は熱分解反応器中でヘマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)からマグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)に還元される。図-5は減圧残油の熱分解前後の鉄鉱石のX線回折像の変化を示している。このことは鉄鉱石が還元炉に入る前に予備還元されることを意味しており、還元炉の負荷を軽くする。

B1法では生成したコークス付着鉄鉱石を減圧残油

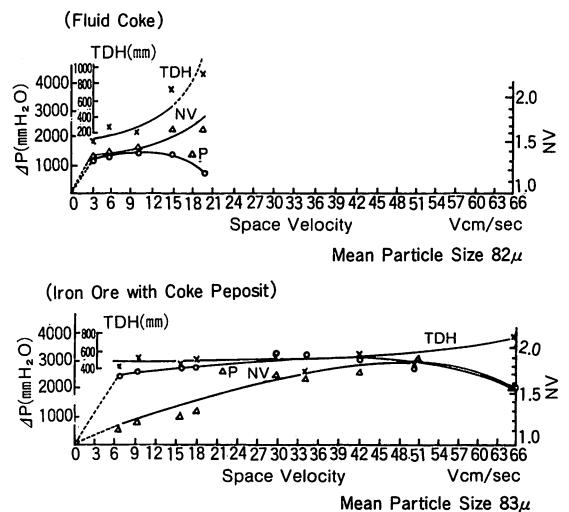


図-4 フルードコークとコークス付着鉄鉱石の流動性の比較

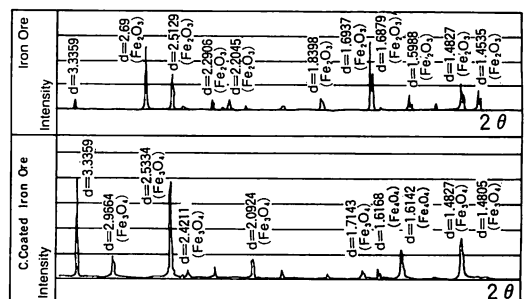


図-5 減圧残油熱分解前後の鉄鉱石のX線回折

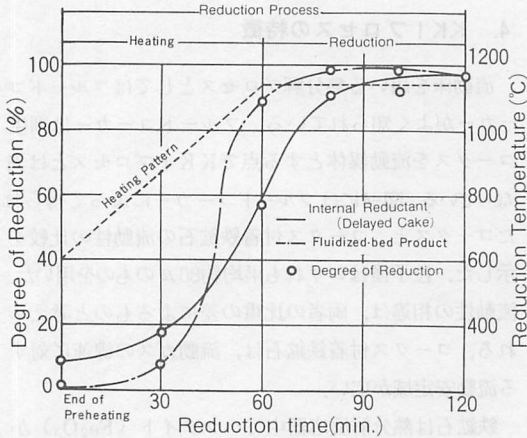


図-6 ロータリーキルンにおける鉄鉱石の還元挙動の比較

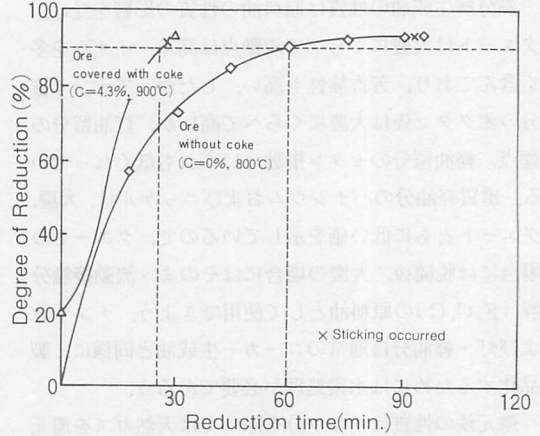


図-7 流動床還元における鉄鉱石の還元挙動の比較

をバインダーとしてブリケットに造粒し、ロータリーキルン式還元炉に供給するが、鉄鉱石粉末とコークス粉を混合して、同様の方法でブリケットにした場合にくらべて還元中キルンの中での粉化の非常に少ないことが明らかになった。すなわち後者の場合約20%の粉化が認められるに対して、前者はわずかに6%程度であった。鉄鉱石と石炭などの固体還元剤を混合して造粒し、ロータリーキルンで還元する所謂還元剤内装法は、一般に還元速度が大であるが、粉化が多いため実用化されていない。KKI法は粉化を少なくすることができるので、内装を可能としロータリーキルンによる還元を容易にするものと考えられる。

図-6には鉄鉱石と粉砕コークスを混合したブリケットと、KKI法ブリケットの還元挙動を比較した。すなわち、この方法によれば還元速度は大であり、還元時間を20分程度短縮することが可能になる。これは鉄鉱石がコークスに被覆されているために、コークスと鉄鉱石、コークスとバインダーの接触が良く保たれるためと考えられる。

流動床還元炉を用いるB2法においても、鉄鉱石表面をコークスが覆っているために、流動床還元法の最大の問題である還元中の鉄鉱石の凝集を防止することができ、裸の鉄鉱石にくらべて約100℃還元温度を上げることが可能であることは先に述べた。

図-7に鉄鉱石粉末とコークス被覆鉄鉱石の流動床における還元挙動を示した。この図には凝集がおこらず90%以上の還元の可能な最高温度における還元挙動が示されている。コークス付着鉄鉱石の場合には、通常の流動床還元と比べて還元時間を約30分、すなわち1/2

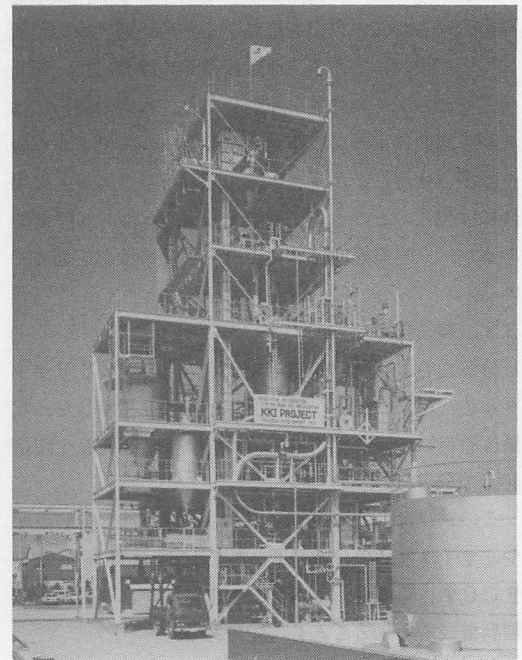


図-8 30bbℓ/日流動床重質油熱分解パイロットプラント

に短縮することができる。

## 5. おわりに

すでに述べたように石油製品の需要は国際的に軽質化を指向している上に、原油そのものが重質化の傾向があり、さらに合成原油すなわちタールサンド・オイルシェール油、石炭液化油は間接石炭液化油を除いて重質であるところから、重質油の軽質化技術は今後ますます重要性を高めて来るものと考えられる。KKIプロセスは重質油軽質化技術開発の一環として、還元

鉄製造プロセスとの結合によって、より経済的な軽質化技術の開発を指向するものである。

この技術開発は重質油対策技術研究組合の発足とともに1979年に開始され、1982年10月に図-8に示す30 bbl/日小型パイロットプラントの操業を開始する段階に到達した。今後1984年3月迄にB1およびB2プロセスによるパイロットプラントの運転をおこない、運転条件やプロセスの詳細な構成の決定と評価を実施する予定である。

現在までの実験結果により石油製品の収率はコーカーの収率に匹敵し、市販還元鉄に相当する還元鉄を併産しうる可能性を明らかにした。また同時に重質油の熱分解によって副生するコークスを有効に活用しうることを明らかにするとともに、重質油熱分解と鉄鉱石の直接還元を結合することによって、直接還元プロセスにおける問題点の解決と、直接還元プロセスにおけ

る還元時間の短縮が可能であることも明らかにした。

現在残された問題として還元鉄中のイオウの低減がある。この点については先にも述べたように、解決の方策は見出されているが、今後パイロットプラント運転の結果とあわせて、より市場性の高い製品が得られるよう検討をつけて行く予定である。

本プロセスの完成によって、重質油問題解決の一助になれば幸である。

### 参 考 文 献

- 1) 日本エネルギー経済研究所“産油国の下流部門への進出状況と先進諸国の重質油対策”1982年6月, p. 20
- 2) 同上
- 3) K. Mori, D. Kaneko, M. Taniuchi, T. Morimitsu and R. Ijiri “A Combination Process of Residual Oil Thermal Cracking and Sponge Iron Production with By-product Coke as Reductant” Pan Pacific Synfuels Conf. 1982, Oct., p. 574

### 海外国際会議予告

#### ・石炭科学に関する国際会議

(International Conference on Coal Science)

<会 期> 1983年8月15日(月)～19日(金)

<会 場> 米国ペンシルヴァニア州ピッツバーグ、  
ヒルトンホテル

<主 催> 国際エネルギー機関

#### ・エネルギー源技術に関する研究会と展示会

(Energy Sources Technology: Conference & Exhibition)

<会 期> 1984年2月12日(日)～16日(水)

<会 場> 米国ルイジアナ州ニューオーリンズ

<主 催> 米国機械学会 (A S M E)

#### ・国際エネルギーおよび工学見本市 (INTHERM)

(INTHERM: International Energy & Engineering Trade Fair)

<会 期> 1984年3月13日(火)～17日(土)

<会 場> 西独シュットガルト

<主 催> C E S (Overseas) 社

#### ・第11回エネルギー技術研究会と見本市

(Energy Technology: 11th Annual Conference & Exposition)

<会 期> 1984年3月19日(月)～21日(水)

<会 場> 米国ワシントン、シェラトン ワシントンホテル

<共 催> 米国電力研究所ほか22団体

#### ・第19回エネルギー変換工学連合研究会

(19th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference)

<会 期> 1984年8月19日(日)～24日(金)

<会 場> 米国サンフランシスコ

<共 催> 米国機械学会ほか7団体

(個々の行事については、詳細判明次第改めてご案内します)