

人造粘結材製造技術

Artificial Coking Coal from Asphaltene

川真田 直之*

Naoyuki Kawamata

1. はじめに

輸入原油が重質化する傾向にある反面、国内の燃料油需要ではB・C重油が余剰化し、中間留分の需要増加が進みつつある。この趨勢に対処するために重質油対策または中間留分対策が種々検討されている。その一つのシステムとして、軽質化設備へ供給する重質油の中の重金属類や残留炭素などのような、軽質化反応に対し触媒毒となる物質を事前に除去することが考えられている。このような重質油の前処理方法として溶剤脱瀝があり、超臨界溶剤脱瀝等の経済的な技術も既に確立している。溶剤脱瀝による効果はそのままでは軽質化設備へ供給できない劣質残油の大部分を供給可能な油に転換できるため、付加価値の向上が計れ、軽質化設備での触媒寿命の延長、水素消費量の減少などによる経済性に及ぼす効果は大きい。一方溶剤脱瀝によって分離された脱瀝ピッチは、アスファルテン、重金属、硫黄等が一層濃縮した高分子、高軟化点の物質となる。この物質は中近東の重質原油からは約6%発生し、10万バレル/日規模の製油所では1日当り約1000トンに達する。そこで脱瀝ピッチの有効利用がこのシステム導入の鍵となる。

本稿で紹介する人造粘結材製造技術は、今後軽質化設備の導入に併せて設置される脱瀝設備から生ずる大

量の脱瀝ピッチを熱分解して、分解油と分解ガスを回収し、残った固形分を燃料としてはもとより、良質の人造粘結材として有効利用するものである。(図-1)

人造粘結材とは製鉄所の高炉で使用する強度の高い塊状コークスを製造するときに、原料炭に添加して乾留時の石炭粒子間の熔融着性を増し、コークスの機械的強度を高める働きをするものである。従来高炉用コークスの原料として高粘結炭が使われてきたが、銑鉄生産量の増加とともにコークスの使用量が増加し、良質の強粘結炭が不足気味となった。このため粘結性の低い石炭の配合量を増し、それによるコークス強度の低下を防ぐために人造粘結材を添加することが原料炭対策の一つとして考えられてきた。脱瀝ピッチから人造粘結材を製造することは、原料炭対策と脱瀝ピッチの大量有効利用を同時に可能にするものである。

人造粘結材製造技術の開発は重質油対策技術研究組合の開発テーマの一環として川崎重工業㈱、川崎製鉄㈱、川鉄化学㈱、シェル興産㈱の4社共同で昭和54年から進められた。

2. 溶剤脱瀝と人造粘結材の原料

この人造粘結材製造に供給される原料は脱瀝ピッチである。石油精製で使用される溶剤脱瀝はプロパン、ブタン、ペンタンなどの飽和炭化水素によって重質油

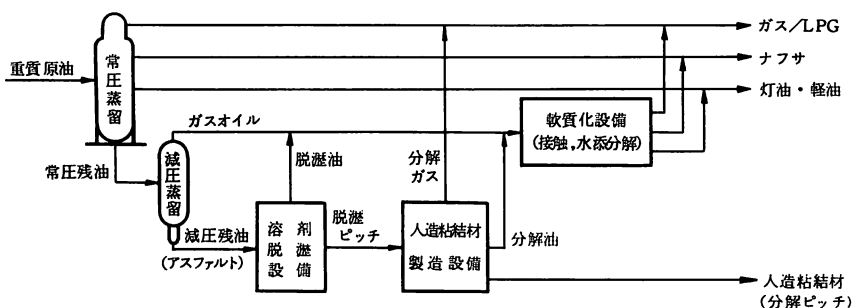


図-1 溶剤脱瀝と軽質化の組み合わせシステム

* 川崎重工業(株) 産機プラント事業部プロジェクト開発部 課長

〒650-91 神戸市中央区東川崎町3-1-1

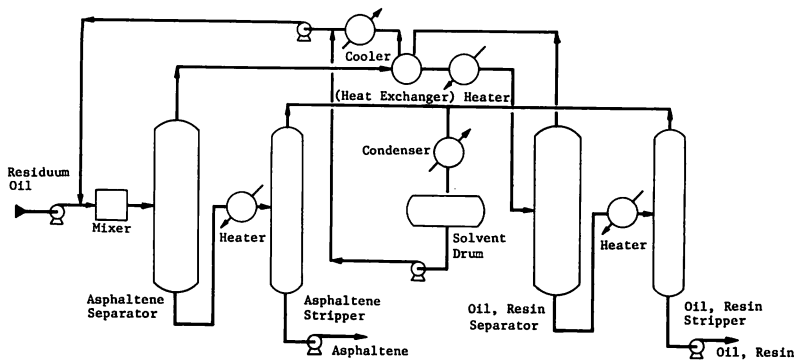


図-2 ROSE プロセスフロー

中のアスファルテン、レジンを除くことであるが、重金属類、残留炭素、硫黄などは比較的アスファルテンに多く含まれているので、アスファルテンを除くとこれらも同時に除去される。溶剤脱瀝設備としては、近年米国で多数設置され始めている Kerr-McGee 社の超臨界溶剤脱瀝設備（ROSE プロセス）が省エネルギー型のプロセスとして脚光を浴びている。ROSE プロセスのフローを図-2に示す。このプロセスは溶剤と油の混合油から溶剤を回収するのに、溶剤を蒸発しないで加圧のまま臨界温度以上に加熱することにより、溶剤と油を2層に分離できる。したがって分離のためのエネルギーが少く、従来の蒸発法に比し大巾に経済性が改善されており、軽質化の前処理として適用が可能になったと云える。

溶剤脱瀝によって得られる脱瀝ピッチは供給される油の種類、脱瀝油の用途に応じた要求品質、使用される溶剤の種類等によって性状が変化する。しかし軽質化前処理としての目的で使用する場合、脱瀝油の収率を可能な限り増すことが望ましいので、図-1に示すごとく減圧残油を脱瀝するのが合理的な方式と考えられる。溶剤脱瀝への供給油として、これ以外に常圧残油、直接脱硫油が考えられるが、減圧残油と常圧残油からはほぼ同じ性状の脱瀝ピッチが得られる。またこれらの中にはアスファルテンを多く含むため、脱瀝ピッチの量も多くなり、人造粘結材等に転換して大量消費を計らねばならない。

今日の我国の石油精製で使用されている溶剤脱瀝は減圧残油から潤滑油のベース油を製造することが目的である。これは溶剤としてプロパンを使用しており、脱瀝油の収率も低いため、脱瀝ピッチは比較的に油分とレジン分に富み、軟化点も70~90℃と低くなっている。このような低軟化点の脱瀝ピッチを人造粘結材の原料とした場合には、分解油および分解ガスの収率を

表1 脱瀝ピッチの性状

試料 分析項目	カ フ ジ				アラビアンヘビー		クウェート		
	アスファルト	脱瀝ピッチ	高軟化点脱瀝ピッチ	プロパン脱瀝ピッチ	アスファルト	脱瀝ピッチ	アスファルト	脱瀝ピッチ	
工業分析	灰分	trace	0.1	0.3	0.1	<0.1	0.2	<0.1	0.3
	揮発分	79.3	61.2	55.4	72.4	79.9	60.4	80.9	59.2
	固定炭素	20.7	38.7	44.3	27.5	20.0	39.4	19.0	40.5
元素分析	O	83.3	83.2	83.0	84.3	83.4	82.5	83.5	82.6
	H	10.3	8.7	8.0	9.6	10.3	8.7	10.1	8.3
	N	0.4	0.6	0.9	0.23	0.4	0.8	0.5	0.8
	S	5.3	7.0	7.4	5.19	5.3	7.1	5.1	7.3
	O	0.7	0.5	0.7	0.68	0.6	0.9	0.8	1.0
組成分析	アスファルテン分	21.5	67.9	86.1	20.5	21.4	73.7	13.7	74.5
	樹脂分	—	—	9.5	17.4	—	10.7	—	11.4
	油分	—	—	4.4	62.1	—	15.6	—	14.1
	軟化点℃	50	140	167	67	56	146.0	27.5	145.5
	Ni ppm	41	100	90	30	47	111	26	123
	V ppm	150	290	577	288	357	965	246	1001

高めようすると分解ピッチの炭化が進み過ぎる。しかし脱瀝油の収率をあげて軟化点が約140℃以上となるような脱瀝ピッチを原料とすると、熱分解反応条件を比較的温和にできること、人造粘結材の性状として最適なものが得られることがわかっている。

表1は脱瀝ピッチの種々の例を示している。中近東の重質原油から得た減圧残油を、ペンタン溶剤で脱瀝した場合、重金属除去率85%では約70%の脱瀝油が得られる。残りの約30%は脱瀝ピッチとなり、軟化点は約140℃のものが得られ、この性状が人造粘結材製造の原料として最適である。脱瀝ピッチは常温では光沢のある黒色の固体であり、脆性があるため容易に微粉にすることもできるが、固体で貯蔵する場合には、数mmのフレーク状にすれば最も扱い易い。人造粘結材製造の原料とする場合には約250℃の液状で貯蔵してポンプで移送する。脱瀝ピッチ中には硫黄分、重金属分を多量に含んでいるが、石炭に比し灰分は少なく、高位発熱量は約9600kcal/kgである。したがって公害対策を施せば燃料として使用可能である。しかし脱瀝ピッチは粉体として扱う場合には軟化点が低過ぎること、

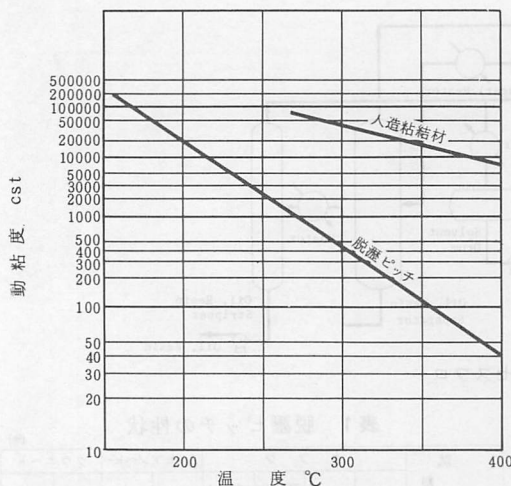


図-3 脱瀝ピッチと人造粘結材の動粘度

液体として扱う場合には図-3のごとく粘度が高過ぎることにより、燃焼には工夫を要する。脱瀝ピッチは水素製造用のガス化原料としても検討されているが、燃料に使用すると同様な問題を克服しなければならない。

この人造粘結材の原料としては脱瀝ピッチの他に、副原料としてタール滓とか粉コークスを使用することができる。タール滓はコークス炉から飛来するコークスを含んだタールスラッジである。これらの比較的低利用価値の低い材料を全体の約30%程度まで混ぜることにより、人造粘結材の骨材的な役割を持たせて品質の向上を計ることもできる。

3. 人造粘結材製造プロセス

人造粘結材製造プロセスは重質油の熱分解プロセスの一種と見做すことができる。軟化点 140°C の脱瀝ピッチを昇温していくと、約 350°C から分解が始まってガスが発生し始める。380°C 以上では活発な分解が起り、重縮合して次第に高分子の炭化水素に変化する。この反応は温度を約 400°C で操作すると反応速度が適度の速さとなり制御も容易である。その温度で3時間内外の反応時間をかけた後冷却固化すれば、人造粘結材の性状として最良のものが得られる。一方分解によって発生するガス成分は冷却凝縮されて分解油となり、さらに蒸留塔で適当な留分に分けられる。非凝縮性のガスは H₂S 除去後分解ガスとして回収される。人造粘結材製造プロセスはこの反応を連続的に行うものである。脱瀝ピッチに対しそれぞれの製品収率は、分解油が40%、分解ガスが5%、人造粘結材が55%である。

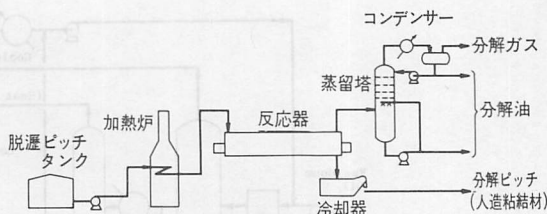


図-4 人造粘結材製造設備フロー

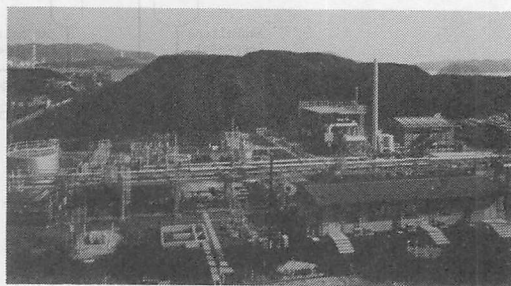


図-5 人造粘結材製造パイロットプラント全景

その概略フローを図-4に示す。

本プロセスでは脱瀝ピッチから人造粘結材まで大巾に変わる粘度範囲 (40~8,000 cst) の流体を一つの反応器の中で連続的に移動させながら反応を行わせている。このための反応器は本プロセスのために特に開発されたものであり、反応器内部で流体がプラグフロー状に移動するように設計されている。反応器は水平2軸のニーダー型連続反応器で、内部の流れは数個の混合ゾーンに区分されている。各ゾーンから上流へは逆流しないよう、また下流へはオーバーフローで流れるよう攪拌羽根が工夫されている。各ゾーン内では均一混合に近い状態となっているので、一種のカスケード反応モデルで考えられる。この分解反応で生成したガスは、激しく攪拌している羽根により表面更新も著しいため、ガスはスムーズに流体から放散される。

図-5は人造粘結材製造のパイロットプラントを示している。本設備は昭和56年11月に川崎製鉄(株)水島製鉄所の構内に設置されて、1年余の運転が続けられた。この間にパイロットプラントで製造した種々の人造粘結材を、稼動中の実コークス炉に使用し、コークス性状の評価を実施した。本プロセスの心臓部である反応器は内部の液面の検出方法に改善が行われた以外は大きな変更もなくプラントは順調に稼動してきた。

人造粘結材パイロットプラント設備諸元

(1) 人造粘結材製造設備 (写真中央より右部分)

処理能力: 1.5 T/D 脱瀝ピッチ供給

型 式: ニーダー型連続反応器

寸 法: 5500^L × 870^W mm

表2 人造粘結材の性状

サンプル名	工業分析			元素分析						組成分析		ロガ指数	真比重
	Ash	VM	FC	C	H	N	S	O	C/H	BI	QI		
A	0.2	30.8	69.0	84.3	5.5	1.1	8.1	1.0	1.28	59.6	22.6	88.4	1.25
B	0.9	29.6	69.5	85.7	5.5	1.0	7.0	0.8	1.30	57.9	28.2	85.3	1.32

内容積：300ℓ（実液部）

電動機：37kw（サイクロ減速機）

(2) 原料製造設備（写真中央より左部分）

処理能力：50BPSD 減圧残油供給

型式：超臨界溶剤脱瀝装置

溶剤：ペンタンまたはブタン

本プロセスの特徴をまとめると以下となる。

- 脱瀝ピッチを熱分解するのにニーダー型反応器を使用して連続プロセスとし、フローが簡単である。
- 脱瀝ピッチから分解油を高収率（40%）で得られ、分解ピッチは良質の人造粘結材となる。

4. 製品性状と評価

熱分解の結果得られる人造粘結材、分解油および分解ガスの性状について以下に記す。

4.1 人造粘結材

表2に本設備で得られる人造粘結材の性状を示す。

サンプルを人造粘結材として評価するに当たり、以下の効果を確認することを目標としてコークス化した。

- 通常の配合より流動性を低下した石炭配合に人造粘結材を添加した時の流動性補填効果
- 通常の配合より粘結性を低下した石炭配合に人造粘結材を添加した時の粘結性補填効果
- 通常配合での高流動性銘柄炭との振替の可能性
- 通常配合より微粘結炭の配合比を増す可能性

人造粘結材それ自体を単独に評価するのにロガ指数（JIS-M8801）があるが、これだけでは不十分である。石炭の品質は極めて多様であるため、コークス化時の反応性の相違は著しい。またコークスの性状はコークス炉の容積、加熱速度、温度等によっても影響されるので、実際に使用される状態でコークス化して、人造粘結材を評価するのが最良である。このようにして評価した結果、上記の目標については全て満足することを確認した。一方人造粘結材の硫黄分が高いことにより、製造したコークス中の硫黄濃度も高くなる。この結果通常の高炉操業におけるコークスの品質基準から考慮すると人造粘結材の添加量はほぼ5%程度までと考えられる。この量は配合炭の硫黄分によって変

表3 分解油の性状

油種	アラビアン・ヘビー	
比重	0.914	
引火点	51.5 (°C)	
CCR	0.8 (%)	
元素分析	C	80.9 (%)
	H	11.4
	S	3.70
	N	0.20
n-ヘプタン不溶分	0.02 (%)	
金属	Ni	<1 (ppm)
	V	6
粘度	50°C	6.75 (cst)
	99°C	2.47
臭素価	40	

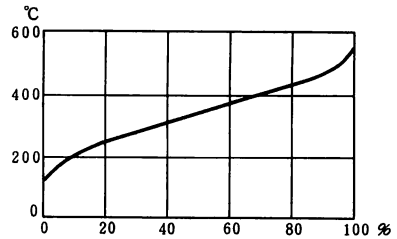


図-6 分解油の蒸留曲線

るものであるが、5%程度の添加で十分に人造粘結材としての効果を示した。通常製鉄所のコークス部門またはコークス工場では毎日1万トン以上の石炭を使用しており、10万バレル/日の製油所から発生する人造粘結材の最大量（約500トン/日）とほぼ見合う量となる。なおこの熱分解ピッチは脱瀝ピッチよりも石炭の性状に類似しており、高位発熱量は約8,900kcal/kgあり、脱瀝ピッチと同様に他の用途にも使用できる。

4.2 分解油および分解ガス

表3にアラビアン・ヘビーの脱瀝ピッチから得た分解油の性状および図-6に分解油の蒸留曲線を示す。分解油は沸点375°C以下が約半分含まれており、比較的中間留分の多い油となっている。また臭素価がやや高いが重金属類も極端に減少している。分解油は分留して水添処理し、脱硫を行ってから各製品油として使用されることになる。

分解ガスはC₅以下の炭化水素とH₂Sであり、主成分はメタンである。脱硫装置でH₂Sを除いた後、

所内燃料として使用される。

5. 人造粘結材製造の経済性

人造粘結材製造の経済性を評価するため、20,000 バレル/日の減圧残油を脱瀝して得られる6,000バレル/日(約1,000トン/日)の脱瀝ピッチを原料とした場合の経済性試算を行った。そのユーティリティ消費量は表4に示す値をベースとした。設備投資額に対する年間の税込製品利益を種々のパラメータを用いて計算し図7に示した。

人造粘結材の値段は製鉄所での粘結炭の需給状況に左右される。ちなみに人造粘結材を原料炭と振替で使用するとき、現在の原料炭価格から人造粘結材中の硫黄のデメリットを差引いて決めることができよう。ここで使用した15,000円/トンは安全側と考えられる。

国内には軟化点140℃の脱瀝ピッチを製造している製油所はなく、脱瀝ピッチの用途も確立していないので脱瀝ピッチ価格をパラメータ表示にした。脱瀝ピッチの評価が高い場合は人造粘結材製造の経済性は当然悪くなる。しかしその評価が下がれば逆に経済性は良

くなる関係にあり、人造粘結材の値段が変わらなければ、製油所の脱瀝設備と利益を補完し合う関係になる。人造粘結材製造設備を設置するかどうかの分岐点の脱瀝ピッチ価格はほぼ20,000円/トンだから、これ以上なら脱瀝設備だけの方が良くなる。しかし将来大量に発生すれば当然値下りすることになるので人造粘結材製造設備の必要性は高まると予想される。

分解油は間接脱硫並の処理で低硫黄C重油になるとすれば、60,000円/klの評価は可能であろう。さらに中間留分を分ければ65,000円/kl程度の評価もできると予想される。

分解ガスは燃料として6円/1,000kcalで評価した。この他硫黄回収による収益も考えられるが、この試算では省略している。

図7から人造粘結材製造設備は3~4年で設備費を回収することになり、比較的経済性の高い設備であると云える。この利益は分解油が主であり、全体の6割以上を占める。したがって少しでも油分の収率を上げることが経済性の向上に結びつく。さらにプロセスの経済性を改善するためには当然ながら設備費の低減を計ることも必要であろう。

今後の製鉄業界の操業度の回復による人造粘結材の値段の好転、あるいは製油所内での水素製造や燃料としての分解ピッチの使用を想定すれば、その値段の評価はさらに上り経済性は一層増すものと考えられる。

表4 ユーティリティ消費量

品名	単位	消費量
蒸気	kg/h	-500
冷却水	t/h	1000
電力	kwh/h	3100
燃料	kcal/h	20×10 ⁶

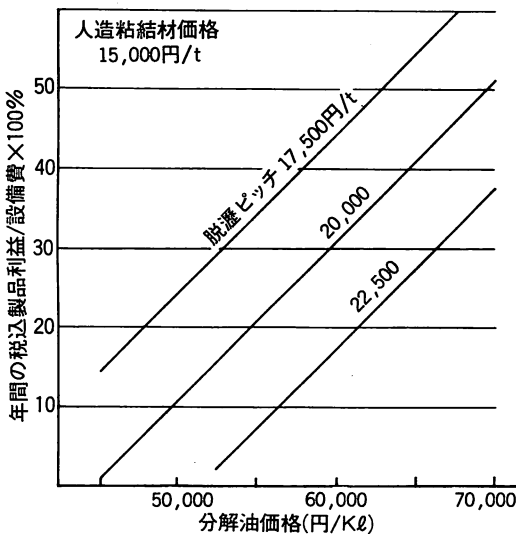


図7 脱瀝ピッチおよび分解油の価格と年間の税込製品利益の関係(減圧残油20000BPSD相当)

6. むすび

この研究開発に着手した時点と現在では製鉄業界も石油業界も操業度の点で大きな相異がある。しかし軽質化の必要性が変わっていない以上、溶剤脱瀝の必要性も低下していないし、それに伴う脱瀝ピッチの処理法の必要性も変わっていない。したがって人造粘結材製造はその優れた経済性の点から製油所の要求に十分応えられると期待している。そのためには一層の経済性向上を計ると共に、製油所で受入れられ易いシステムとして完成していきたい。

参考文献

- 1) 重質油対策技術研究組合：昭和57度重質油対策技術研究開発の動向，昭57。
- 2) 燃料協会コークス部会：コークス設備集
- 3) 燃料協会コークス部会：コークス・ノート，昭57。
- 4) J. A. Gearhart, Y. Asano; Kerr - McGee's ROSE Process for Upgrading Residuals. JPI講演会，昭57。
- 5) 川崎重工業技報：超臨界溶剤脱瀝，第80号