

■ 技術賞内容紹介 ■

重質油トータルエネルギー利用システムの開発

(チェリーPを基盤とするプロセス)

Development of System for Total Energy Utilization of Heavy Oil
(Processes based on Cherry-P)

森 友三郎*

Tomosaburo Mori

吉井 茂雄**

Shigeo Yoshii

堀井 良満***

Yoshimitsu Horii

松井 久次****

Hisaji Matsui

1. はじめに

過去、二度にわたる石油危機によって、石油が近い将来に欠乏する可能性のあることを改めて認識した。石油危機後、脱石油、代替エネルギーと省エネルギー技術の開発が進められ、産業構造の変化や国際情勢の推移とも相まって、今日では内外の需給事情は一時的な緩和傾向にある。しかし問題が基本的に解消したわけではなく1990年代ともなれば、石油の供給が再逼迫していくとの予測もあり中長期的にみて我国の石油製品の安定供給確保を図っていくためには、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技術の確立は国家的見地からも重要な課題である。

チェリーPを基盤とするプロセスは『減圧残油等の石油系重質油を熱分解して、ナフサ、灯軽油を取得すると共に、副生する重質残さ物（ピッチ等）から都市ガス用高カロリーガスあるいは付加価値の高い炭素製

品を製造する』という一貫した重質油トータルエネルギー利用システムである。

昭和46年に大阪ガスがコールタールの改質プロセスの石油系原料への展開として基礎研究を開始した。

昭和49年から54年に工業技術院の重要技術開発費補助金を得て大阪ガス、三菱重工業、三菱商事の3社共同でテストプラントによるチェリーPの運転研究を行ない連続運転技術及び重質残さ物の鉄鋼用強粘結炭代替品としての利用技術を確立した^{1) 2)}。

昭和56年から60年に資源エネルギー庁の重質油対策技術研究組合研究としてパイロットプラントで工業化に必要なデータの取得及び重質残さ物からの都市ガス用高カロリーガス製造プロセスの実証運転を行った。

パイロットプラント運転（原料供給量 36T/日）では当初計画した通り3カ月に及ぶ長期に安定した連続運転を実施し、その間に培われた技術データの蓄積により工業化が可能なレベルまでプロセスを完成した。

2. チェリーPを基盤とするプロセスとは

2.1 チェリーPの特徴

このプロセスの基本となるチェリーPは重質油の粘度低下を図るためのビスブレーキング法と軽質油とコークスに転換するディレートコーキング法との中間に位置し、中軽質油と特徴ある重質残さ物（ピッチと固形分の混合物）が得られる。

表1に3者の比較を示す³⁾。

チェリーPのように比較的温和な苛酷度での液相熱分解では熱分解や重縮合によって生成する、より重質な成分が液相より加熱炉や反応器の器壁へ分離析出しやすいため、コーキングトラブル等でプラントの連続運転が困難であった。

従ってこのコーキングトラブルの解決がプロセスを開発していく上で重要な課題であった。

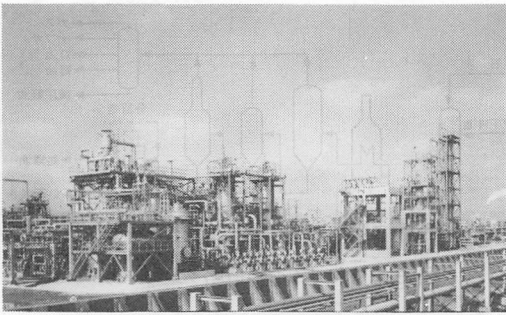


図-1 パイロットプラント全景

*大阪ガス株式会社 特需営業部 部長補佐

** " 資材部 部長補佐

*** " 西島製造所 副所長

**** " 総合研究所 課長

〒554 大阪市此花区西島6丁目19番9号

表1 熱分解プロセスの比較

比較項目	ビスブレーキング		CHERRY-P	ディレードコーキング
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 もしくは水素化分解 プロセスへの原料油 残 さい：鉄鋼用高粘結炭代替 品 SNG用ガス化原料	分解油：FCCもしくは水素化分 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
2. 反応条件	分解温度 (°C) 450~500 圧力 (kg/cm ²) 10~25 処理時間 1~20 (min)		400~430 10~25 1~5 (hr)	410~470 0.4~1.7 5~20 (hr)
3. プロセス	コイル型	ソーカー型	連 続 反 応 槽 蒸発による自己冷却 マイルド 完全 混 合	回 分 (加熱炉), コーカ ー コ ー ー 過 酷 上昇流, 残さい貯蔵
フロー クラッキング場所 反応の完結 加熱炉 反応槽	連 続 加熱炉 クエンチング 過 酷	連 続 加熱炉+ソーカ ークエンチング やや過酷 上昇流プラグフロー		

チェリーPでは、原料油に少量添加した石炭粉の表面に反応により生成した重質な成分を選択的に付着させることにより、加熱炉や反応器の器壁へのコークの蓄積を防止している。図-2に固形分の偏光顕微鏡写真を示すが、添加した石炭の周囲に減圧残油の加熱分解反応時に生成したメソフェーズが取り囲んでいる様子がよくわかる。

加熱炉は適当な管内流速および heat flux を採用し、流路、材質などを工夫することにより、現在までの運転では全くコーキングが起こっていない⁴⁾。

一方反応器の攪拌方式もコーキングを防止する上で重要な要件である。すなわち反応器壁での流速や乱流条件の不足により、コーキング物質が反応器器壁に取り残され堆積していくのを防止するため、ルーズなコーキング初期付着物が固着する以前に脱離させる必要がある。チェリーPでは反応器器壁でのコーキング防止

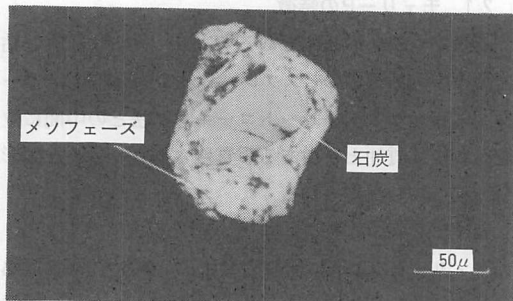


図-2 固形分の偏光顕微鏡写真

に必要な流速を確保すること、固形分の沈降防止と固形分濃度を一定に保つためにポンプによる外部液循環攪拌方式を採用し、液攪拌の効果が十分に出来るよう

に反応器の形状及び構造上の最適化を行った⁵⁾。

さらに液循環用ポンプはシール部分に特殊なメカニカルシールを開発し順調に稼働した。

2.2 チェリーPのプロセスフロー

チェリーPのプロセスフローの概略を図-3に示す。原料油はスラリー調整槽で石炭粉と混合された後、加熱炉で昇温され反応器に供給される。

反応器では加圧下400°C程度の温度で数時間熱処理を受け、反応器から発生するガス及び生成油は分溜塔へ供給され各留分毎に分けられる。反応油はフラッシュドラム・減圧蒸留塔で軽沸点留分が留去される。

減圧蒸留塔の塔底の重質残さい物を鉄鋼用の強粘結炭代替品として使用する場合は軟化点を調整した後、冷却固化され系外に抜き出される。(ケースI)

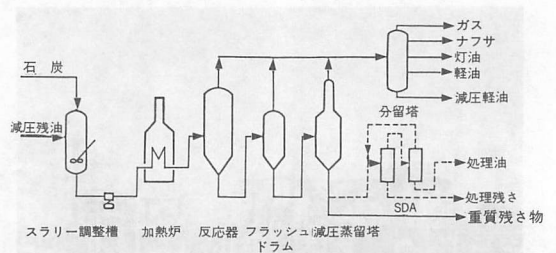


図-3 チェリーPの概略プロセスフロー

2.3 チェリーPを基盤とするトータルプロセス

チェリーPを基盤として目的とする製品に応じてプロセスを組合せた例を表2に示す⁶⁾。

重質残さい物からSNG製造を目的として部分酸化、メタン化を組合せたフローの概略を図-4に示す⁷⁾。

重質残さい物はチェリーPの減圧塔ボトムより溶融状

表2 プロセスの組合せ

ケース	目的とする製品	プロセスの組合せ
I	石油製品+強粘結炭代替品	CHERRY-P 単独
II	石油製品+SNG ^{*1)}	CHERRY-P+ガス化 +メタン化
III	石油製品(最大得率)+H ₂	CHERRY-P+SDA ^{*2)} +ガス化

注: *1) 代替天然ガス
*2) 溶剤処理

態でポンプアップし、ガス化炉へ供給する。ガス化炉では酸素、スチームをガス化剤として高温・高圧下で部分燃焼を行わせ、H₂、COを主成分とする合成ガスを生成する。この合成ガスはガス洗浄塔で同拌するスーツを除去した後、CO転化器でメタン化に最適なH₂/CO比に調整し、次の精製行程でH₂S、CO₂等の酸性ガスを除く、精製後の合成ガスはメタン化行程でメタン90%以上の高カロリーガスに改質する。(ケースII)

石油製品を最も多く得ようとする場合は、重質残さを溶剤処理し、有効な油分が回収される⁹⁾。(フローは図-3の点線の部分)

この場合チェリーPの生成油と合わせると生成油収率が70%程度になる。減圧軽油留分と重質残さ物の溶剤処理油の混合油は脱硫処理後FCC原料として使用可能なことを確認している。重質残さを溶剤処理した後の残さは酸素・スチームでガス化され、発生ガス中のH₂は生成油の脱硫用に使用する。(ケースIII)

2.4 パイロットプラントの運転

重質油対策技術研究組合研究として行ったパイロットプラント運転結果について簡単に紹介する⁹⁾。

この運転はチェリーPの重質残さ物からSNG製造を目的としており上記ケースIIに相当する。

(1) 原料油性状

原料油種としては、各種中東原油からの減圧残油を中心に1部メキシコ原油からの減圧残油を処理し、その適用性を確認した。

中東原油からの代表的な減圧残油の性状を表3に示す。

(2) 運転条件

チェリーPの運転条件は原料油性状、あるいは目的とする製品性状に応じて運転条件は異なるが、パイロットプラントでは、チェリーPの重質残さ物がガス化炉に液状でポンプアップできるような軟化点をもつ条件がとられた。チェリーP、ガス化炉、メタン化の典型的な条件の1例を下記に示す。

チェリーP: 反応温度 400~410°C
 反応圧力 15Kg/cm²
 処理時間 5~6時間
 ガス化炉: ガス化温度 1300~1400°C
 ガス化圧力 40~45Kg/cm²
 メタン化: メタン化温度 300~350°C
 メタン化圧力 25~30Kg/cm²

表3 減圧残油の性状

Specific gravity (15/4°C)	1.035
C.C.R (wt%)	21.4
Ultimate analysis	
C (wt%)	84.6
H	10.6
N	0.35
S	5.01
	middle east crude

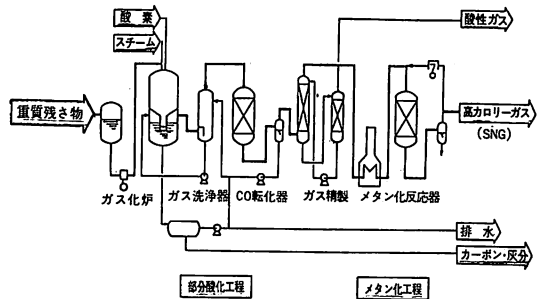


図-4 重質残さ物からのSNG製造フロー

(3) 製品収率、性状

1例として中東減圧残油を処理した時の物質収支を表4に示す。チェリーPの生成油の性状を表5に示す。また、チェリーPのオフガス及び重質残さ物を部分酸化した時の合成ガス組成、及びSNGに改質した時のガス組成の1例を表6に示す。

チェリーPからの生成油はコーカ等熱分解油に比べ、ナフサ留分、減圧軽油留分が少なく、灯油留分、軸油留分の収率が多い。また、ナフサ、灯油留分のオレフィン含有量が少ないため他の熱分解プロセスからの生成油に比べて、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。従って水添脱硫等の二次処理時の水素消費量も少なくすむと推定される。

表4 物質収支の1例

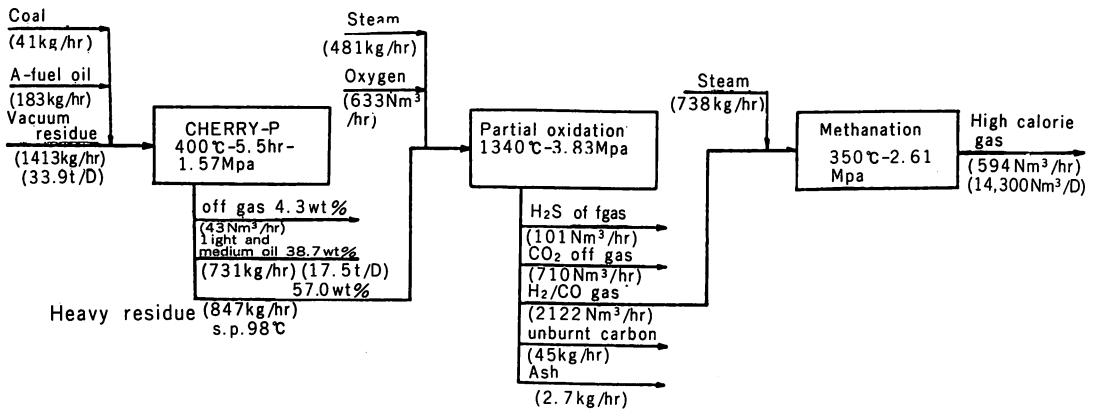


表5 生成油の性状

Item for Analysis	Distillate			
	naphtha (C ₅ ~170°C)	kerosene (170~232°C)	light oil (232~343°C)	vacuum gas oil (343°C ⁺)
specific gravity (15/4°C)	0.739	0.812	0.871	0.946
Sulfur (wt%)	0.70	0.90	1.83	2.98
Nitrogen (wt%)	—	—	—	0.22
Composition (vol%)				
Paraffine	76.8	65.3	—	—
Aromatic	8.6	21.1	—	—
Olefine	14.6	11.6	—	—
Yield (vol%)	22.7	16.2	37.9	23.2

表6 ガス組成の1例

		Cherry's gas	Gasified gas	H ₂ /CO gas	High calorie gas	H ₂ S off gas	CO ₂ off gas
Gas Composition vol %	H ₂	4.53	45.16	72.98	3.85	0.26	0.45
	CO	0.62	42.24	24.35	—	0.12	0.65
	CO ₂	0.74	10.78	1.0	4.36	54.59	94.06
	CH ₄	35.84	0.13	0.21	91.37	—	0.03
	C ₂	18.48	—	—	—	—	—
	C ₃	14.1	—	—	—	—	—
	C ₄	16.11	—	—	—	—	—
	N ₂	—	0.21	0.75	0.42	0.29	4.82
	H ₂ S	ppm	9.58 %	1.49 %	0.09	—	44.74 %
COS		—	—	0.09	—	37.0	10.6
Remarks		64.04 MJ/Nm ³			36.89 MJ/Nm ³		

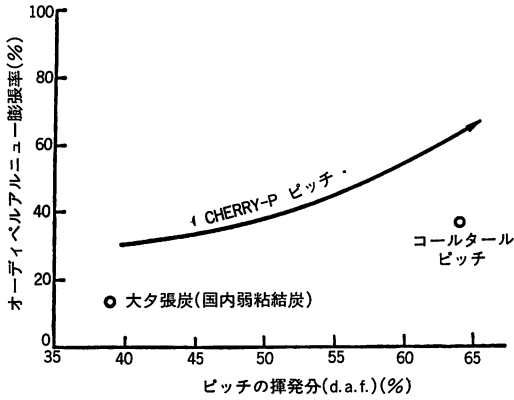


図-5 ピッチの粘結性賦与効果

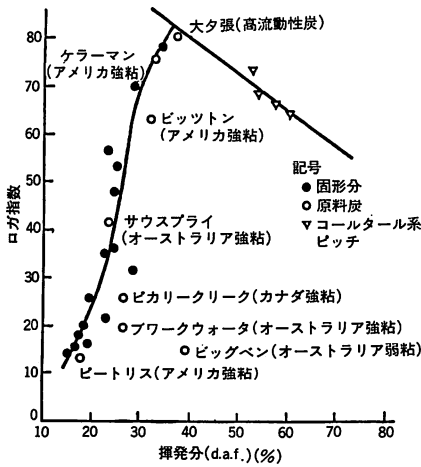


図-6 固形分の揮発分とログ指数の関係

2.5 重質残さ物のその他の用途

(1) 鉄鋼用強粘結炭代替品

重質残さ物中のピッチはコークス製造において石炭によくなじみ浸透し、炭化歩留りも良くすぐれた性質を有している。

図-5 にピッチの粘結性賦与効果を示す。

固形分は良質の強粘結炭に相当する優れたコークス化性を有する。図-6 に固形分の揮発分とログ指数の

関系を示す。ピッチと固形分を分離せずに得た製品を用いて当社製製造所で実炉においてコークス化性の劣る安価な石炭を使用し、L米炭及び大夕張炭との代替性を調べ良好な結果を得ている。

(2) その他

チェリーPのピッチ及び固形分の特徴を生かした用途としては固形分については粒状活性炭、ピッチでは炭素繊維原料やスリップ事故の起こりにくい道路用瀝青剤や各種含浸剤としての用途が考えられ、それぞれ実用化の見通しを得ている。

3. おわりに

パイロットプラントの運転を通じ、チェリーPを基盤とするプロセスの工業化に必要なデータは十分に得られている。減圧残油処理能力15,000BPSDをベースにしたF/Sも実施済みである。

この技術は長期的にみて我国の輸入原油の重質化、石油製品の軽質化に対処した開発であり将来の石油製品の安定確保に必ず役立つものと期待している。

4. 謝意

本研究開発は通産省工業技術院、重質油対策技術研究組合、三菱重工(株)をはじめその他多くの企業の方々から多大な協力、支援によりはじめて遂行できたものである。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 上田啓一; 燃協誌, 57, (620), 963, (1978)
- 2) 上田耕造; 石油誌, 19, (5), 417, (1976)
- 3) 吉井茂雄, 松井久次; エネルギー・資源, 4, (2), 139, (1983)
- 4) 森友三郎; 化学工学, 43, (7), 405, (1980)
- 5) 田中一男; 第15回 化学工学会 (1982)
- 6) 松井久次, 進戸規文; プロセスハンドブック (石油学会編)
- 7) 富久登; 燃協誌, 62, (671), (1983)
- 8) 吉岡将喜, 山田光矢; アロマティックス, 38, (7・8), 16, (1986)
- 9) 吉井茂雄, 松井久次, 伊勢進; 16th World Gas Conference (1985)