

解 説 1

H-OilとCokerにおける減圧蒸留残渣油の処理能力について

製造部操業管理
グループ
なかじま ただし
中嶋 直



製造部プロセス技術
グループ
なかしま のりひろ
中島 規裕



製造部プロセス技術
グループ
おおやま たかし
大山 隆



1. はじめに

2017年10月、経済産業省よりエネルギー供給構造高度化法に基づく第3次告示（第3次高度化法）が公示された。この告示は、残油処理を向上させ、需要減退の著しい重油の白油化を促すことを目的としている。

第3次高度化法では、石油精製業者に対して特定残油処理装置への減圧蒸留残渣油の通油量の増加を指示している。ここで、「特定残油処理装置」とは、流動接触分解装置（FCC：Fluid Catalytic Cracking）、残油流動接触分解装置（RFCC：Residue Fluid Catalytic Cracking）、重油直接脱硫装置（RDS：Residue Desulfurization）、残油水素化分解装置（H-Oil）、および残油熱分解装置（Coker）のことをいい、「減圧蒸留残渣油」とは、真沸点で565℃以上の留分のことをいう¹⁾。

ここで、当社が有する特定残渣油処理装置が、単位通油量あたりどの程度の減圧蒸留残渣油を処理できるかについて、FCCを1としたときの比較を図1に示す。特定残渣油処理装置のうちH-OilとCokerは減圧蒸留残渣油そのものを処理する装置であるため、FCC、RFCCおよびRDSと比較して処理できる減圧蒸留残渣油通油量の比率が高いことが見て取れる。

本稿では、第3次高度化法とも関連し、残渣油の高付加価値化のため安定高稼働が求められるH-OilプロセスおよびCokerプロセスについてその特徴を解説する。

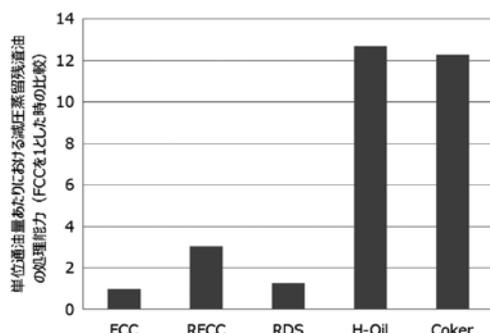


図1 各特定残渣油処理設備の単位通油量あたりにおける減圧蒸留残渣油の処理能力

2. H-Oil プロセス

H-Oil プロセスは減圧蒸留残渣油を高圧水素下で水素化分解し、軽質炭化水素、ナフサ、中間留分、FCC原料、脱硫燃料油、コーカー原料油等を製造する触媒反応プロセスである。水素化脱硫触媒を使用するため、重質原料の脱硫、脱窒素、脱メタル反応を水素化分解と同時に行うことで良質な製品を得られる利点がある。

H-Oilプロセスでは反応器に沸騰床式反応器（Ebullated Bed Reactor）を使用している。沸騰床式反応器の構造を図2に示す。水素と混合された原料油は反応器底部に供給される。反応器底部はグリッドプレートで上部の沸騰反応床と下部のプレナムチャンバーに仕切られている。グリッドプレートには多数のバブルキャップ型ディストリビューターが設置されており、原料油と水素を均一に分散して触媒層に供給している。触媒は水素と原料の上昇流により沸騰状態（液が連続層でガスの気泡が分散している状態）で流動しているため、触媒層体積は沸騰停止状態に対して30%程度膨張している。触媒層を通過した反応生成物は反応器上部のリサイクルカップで気液分離される。リサイクルカップ内の液留分はダウンカマーから沸騰床ポンプ経由で内部循環液として反応器底部のプレナムチャンバーに送られ、原料油および水素と混合され再度触媒層で水素化分解される。

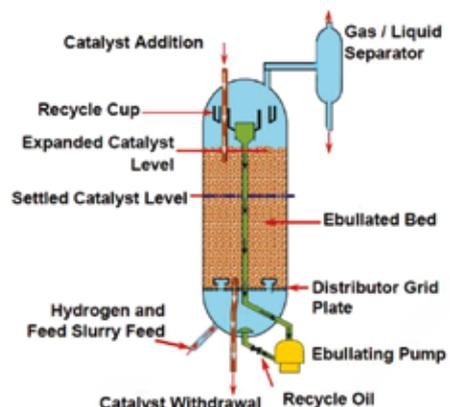


図2 H-Oil 沸騰床式反応器

- 沸騰床式反応器の特徴および利点は以下の通りである。
- ・ 沸騰床ポンプで未分解液を内部循環させることで、反応機内の温度がほぼ等温になっており、反応機内全域を高温に維持し、分解反応を促進できる。
 - ・ 固定床式反応器とは異なり、気液混相下で触媒粒子が沸騰状態で流動するため、油、水素、触媒の三者の接触効率がすぐれている。また、固定床反応器で見られるような局所的な発熱反応やコーキングが抑制でき、運転中の差圧上昇がない。
 - ・ 触媒の添加と抜出を運転中に行うことができるため、触媒上のコークやメタル分を調整し、触媒活性をコントロールできる。通常、触媒活性が一定になるよう触媒添加し、運転期間中の製品品質は基本的に一定となる。

H-Oil プロセスの概略フローを図3に示す。減圧蒸留残渣油は水素と共に、直列2基の反応器に導入される。水素化分解油は高圧セパレーター、中圧セパレーター、低圧セパレーターによって順次圧力が下げられ、ストレーナーを経て常圧蒸留塔、減圧蒸留塔で構成されるフラクシオネータセクションに送られる。常圧蒸留塔では、ガス、ナフサ留分、LGO 留分が分離回収され、常圧蒸留塔の

残渣油はさらに減圧蒸留塔に送られてVGO 留分が分離回収される。減圧蒸留塔の残油は熱交換器を通り、重油のブレンド基材としてタンクに落油される。また、減圧残渣油の一部はパイプラインを經由して他社のコーカーに送られ更にアップグレーディング処理される。表1にH-Oil プロセスの代表的な運転条件を、表2に原料および製品の代表性状を示す²⁾。

H-Oil プロセスを安定的に稼働するうえで、アスファルテンの析出に伴う系内の汚れをコントロールすることが重要である。一例として減圧蒸留塔の残油熱交換器における閉塞がある。この熱交換器では日常的に閉塞が進行し、通常、約10日に1回の頻度でシェル&チューブ型熱交を開放し洗浄作業を行っている。当該熱交換器は並列2系統構成となっており、交互に運転と洗浄とを切り替えることで、装置本体を停止させることなく連続運転を行えるようになっているが、想定を超える速度で閉塞が進行すると洗浄作業が間に合わなくなるため、装置の稼働率等に影響を及ぼすこととなる。熱交換器の閉塞度合いは、処理原油種や分解率に影響をうけるため、原油選択や触媒添加を含めた運転条件調整が重要となる。

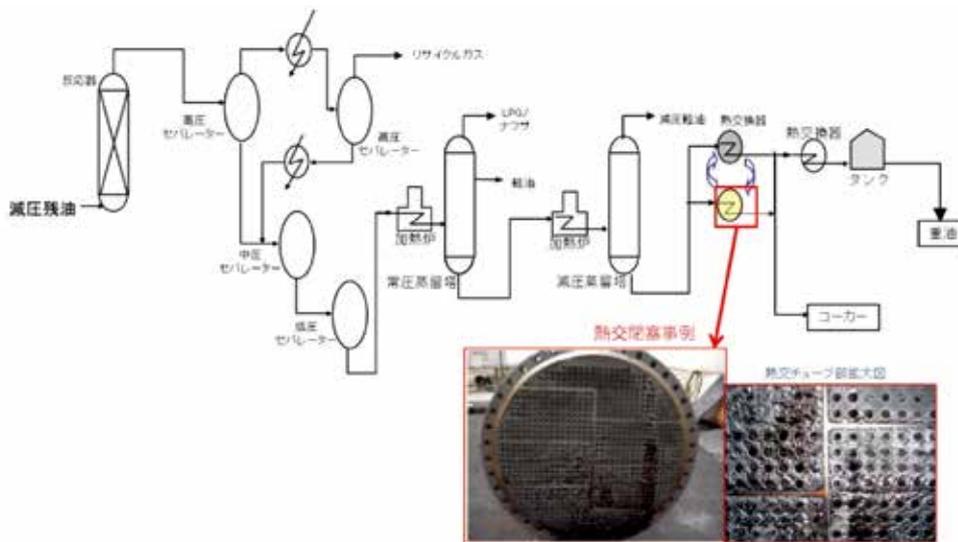


図3 H-Oil プロセスの概略フロー図と熱交換器閉塞の例

表1 代表的な運転条件

523℃ + 分解率	(vol%)	65
脱硫率	(%)	91
脱CCR率	(%)	69
化学水素消費量	(Nm ³ kL ⁻¹)	240

表2 原料油および製品の代表性状

	収率 (vol%)	硫黄 (wt%)	窒素 (wtppm)	CCR (wt%)	金属 (wtppm)
原料油	100	5.4	5000	23	151
C1 - C3	3.1wt%				
C4	1.9				
C5 ~ 82℃	3.3	0.00	5		
82 ~ 182℃	8.5	0.02	120		
182 ~ 343℃	21.4	0.05	370		
343 ~ 538℃	33.9	0.31	1320	1.2	<2
538℃ +	38.0	1.14	3890	18.8	49
合計	107.0	0.53	2010	7.1	19

3. Coker (ディレードコーキング) プロセス

ディレードコーキングプロセスは、高温、低圧下で触媒を使用せずに重質油を熱分解し、分解ガス、分解油、コークスを製造するプロセスである。一般的に重質油の処理は、水素添加型、炭素除去型、ガス化型の3つのタイプに大別されるが、本プロセスは、典型的な炭素除去型であり、世界の重質油処理の3割程度を占めている³⁾。日本国内では数少ないものの、本プロセスは世界的に使用されている主流の重質油処理プロセスである。

本プロセスの長所は、RDS、FCC、H-Oilのように高価な触媒を使用しないことに加え、原料油中の金属分や残留炭素分に対する制限がなく、技術的には全ての重質油の処理ができることである。近年、安価な重質原油を購入し、それから得られる減圧蒸留残渣油を処理して収益改善に寄与している。反面、短所は化学反応がラジカル反応であるため、分解生成物が不飽和分(オレフィン)を多く含み、水素化処理などの二次処理が必要であること、また、生成するコークスの価値が用途によって大きく異なることである。

本プロセスの運転は、分解油をより多く生産することを目的にする場合と電気製鋼用人造黒鉛電極や電気自動車用リチウム二次イオン電池の負極材などの高付加価値な炭素材の生産を目的にする場合とでは大きく異なる⁴⁾。前者は、付加価値が低い燃料用に使用する高硫黄分のコークスを副生するので、できるだけコークスの収率が低くなるように運転条件が設定されるが、コークスボイラーを用いて発電と組み合わせると採算性が大きく向上する。一方、後者は、分解装置として重要なFCCの残渣油を中心とした原料油を使用し、運転条件は、コークス収率ができるだけ高くなるように設定される。ここで製造されるコークスは、針状を呈するのでニードルコークスと呼ばれている。

プロセスの特徴は次の通り。代表的なディレードコーキングプロセスのフローを図4に示す⁵⁾。原料油は精留塔底部に送入され、ここで、コークドラム塔頂から送られてきた蒸気の凝縮油と共に加熱炉へ送られ、炉内で十分に分解温度まで加熱されてコークドラムに張り込まれる。加熱された油は、コークドラム内で分解・重縮合反応を繰り返す、徐々にコークスが生成されてコークドラム内に堆積していく。コークドラムは2個以上設置され、一定時間毎に切り替えて堆積したコークスを取り出す。

本プロセスの運転は、コークス収率の増減が経済性に最も影響するが、コークス収率は、運転条件と原料油の性状によって決まり、概ね推定も可能である。コークス収率に影響する代表的な運転条件は次の項目である。

- ・加熱炉出口温度：COT
- ・リサイクル比：CFR
- ・コークドラム圧力：Press

重質油の分解を目的としたディレードコーキングプロセスの運転で重要視されることは、“如何に加熱炉チューブ内でのコーキングを抑制して分解だけを行い、コークドラム内で生成するコークス収率を少なく抑えることができるか”である。熱分解反応は、原料油の組成と運転条件に大きく影響されるが、特に加熱炉における温度と時間が重要な因子である。例えば、加熱炉出口温度を高くすればコークス収率は低下するが、高過ぎると加熱炉チューブ内にコークスが生成し、チューブの閉塞等のトラブルや後述する加熱炉チューブのコークスの除去作業(チューブ内デコーキング)の頻度が増加する問題が生じる。コークス収率に影響する代表的な運動条件は図5の項目である。

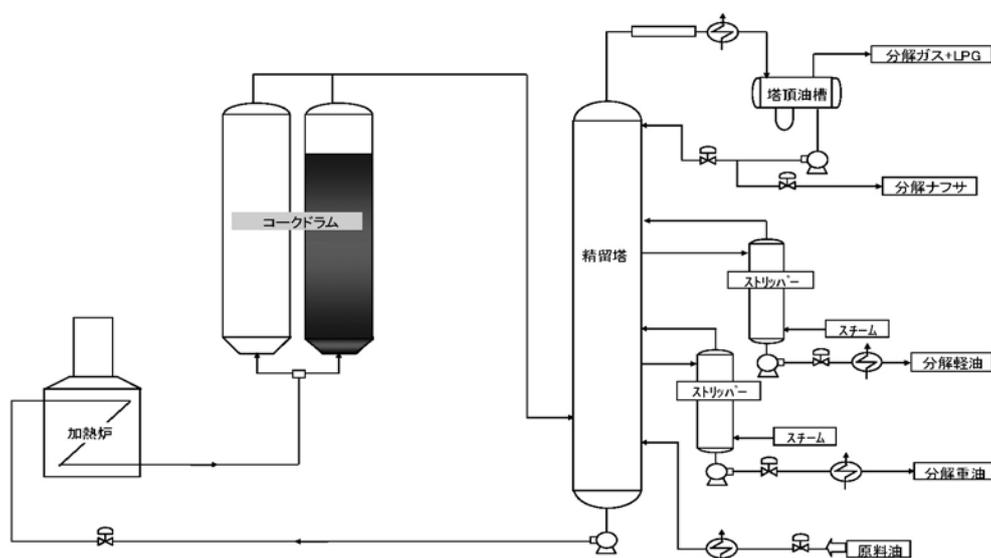


図4 ディレードコーキングプロセスの概略フロー図

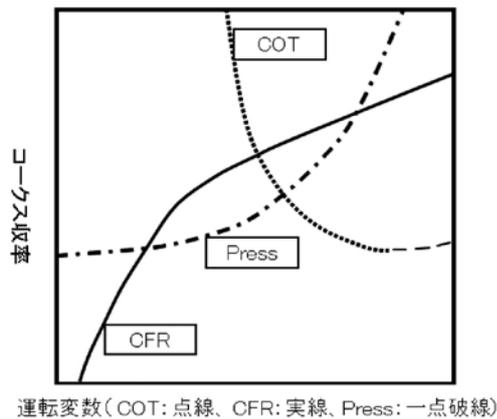


図5 コークス収率と運転変数の関係

高硫黄分の減圧蒸留残渣油を原料にしたディレードコーキングプロセス(目的生産物が分解油の場合)に関し、表3に代表的な原料油の性状、表4に分解油の性状を示した²⁾。

原料油は、硫黄分、金属分、残炭が高く、この原料油の性状を反映してコークスの硫黄分、金属分が高い。なお、コークス収率は、一般的には30～40mass%である。

表3 原料油の代表性状

密度	g/cm ³	1.01～1.04
硫黄分	wt%	2.5～5.0
窒素分	wt%	0.4
Ni+V	wtppm	30～200
残炭	wt%	16～28

表4 分解油およびコークスの代表性状

		分解ガスおよび留出油					コークス	
		ガス	LPG	ナフサ	軽油	重油		
収率	wt%	6	3	12	22	23	34	
密度	g/cm ³	(MW: 22)	0.54	0.71	0.85	0.94	0.7	
蒸留 (組成)	5%	℃	(H2)	(C3)	6	185	290	—
	95%	℃	(C2)	(C4)	165	350	530	—
硫黄分	wt%	—	0.008	0.6	2.2	3.8	7.1	
窒素分	wt%	—	—	0.005	0.07	0.25	0.9	
揮発分	wt%	—	—	—	—	—	12	
Ni+V	wtppm	—	—	—	—	0.1	450	
HCI (破碎指数)		—	—	—	—	—	90	

4. おわりに

当社は2017年4月にJXグループと東燃ゼネラルグループが経営統合し誕生した。経営統合を機に、旧社がそれぞれ保有していた設備や技術力・知見を最大限活用していくことで統合シナジーの最大化を目指すとともに、原料重質化や特定残渣油処理設備の安定高稼働に取り組んでいく。

— 引用文献 —

- 1) 橋川武郎; ペトロテック, 41, (4), 258 (2018)
- 2) 公益社団法人石油学会; 新版石油精製プロセス, 講談社, 2014年, p193
- 3) 永松 茂樹, 阿部 純; ペトロテック, 29, (11), 836 (2006)
- 4) 炭素材料学会カーボン用語辞典編集委員会編; カーボン用語辞典, p184, アグネ承風社
- 5) 中野 進, 大山 隆; ペトロテック, 31, (1), 57 (2008)