講 演

重質油改質技術の最新動向*

永 松 茂 樹**

(Received January 5, 2006 ; accepted January 13, 2006)

Overview of heavy oil upgrading technology

Shigeki Nagamatsu

Abstract : Utilization of heavy crude including unconventional oil may be indispensable to cope with an increasing demand of crude oil in developing countries, such as China and India. Upgrading technologies and processes are, therefore, important for utilizing such heavy oils. In the present paper, upgrading technologies of carbon rejection and hydrogen addition processes are reviewed. Coking and SDA are focused as carbon rejection process. Hydrogen thermal cracking process based on slurry technology is focused as hydrogen addition process. Characteristics of such processes and possibility for integration of SDA and hydrogen thermal cracking are presented.

Key words : heavy oil, heavy crude, unconventional oil, upgrading, residue

1. はじめに

今後、中国、インドなどの発展途上国を中心に原油需要の高まりが予想されるなか、生産余力として期待される原油は重質原油が中心であるといわれている。国内における石油製品の需要に目を向けると、天然ガス (LNG) の利用増加に伴い発電用重油の需要が減少しており、今後もこの傾向が続くことが予想されている。したがって、原油の消費国においては、原油の重質化対応と、重油需要衰退に伴うボトムレス化対応の両面において重質油の改質 (アップグレーディング) 技術、処理技術を重要な精製技術として位置づけることができる。また、産油国サイドでもオイルサンドやオリノコタールのような超重質油を市場に出す場合は改質して合成原油化する必要があり、この場合も重質油のアップグレーディングが

根幹技術である。本稿では、重質油のアップグレーディング技術として、炭素除去型ならびに水素添加型プロセスの特徴および適用の限界などについて概説した。炭素除去型プロセスとしてコーカー、SDA を取り上げた。水素添加型プロセスとしては、水素化熱分解プロセスに着目し、その技術の特徴について述べるとともに、SDA プロセスとのインテグレーションの可能性について考察した。

2. 重質油処理プロセスの基本技術

白油の割合が少ない重質原油、オイルサンドピッチューメンや石油精製の過程で生成する常圧残油、減圧残油といったいわゆるボトム留分などの重質油は、一般に高炭素質のアスファルテン留分を多く含み粘度が高い。さらに硫黄、窒素やバナジウム、ニッケルなどの金属を多く含むため、使用する際にはこれら不純物を除去しかつ軽質化することが求められる。

図1に重質油処理の基本となる技術のコンセプトを示す。常圧残渣 (AR) および減圧残渣 (VR) など、重質油の改質には炭化水素中に含まれる硫黄や窒素化合物などの不純物を水素化して除去する水素化精製およびアスファルテンなどの高炭素質留分を水素化分解する「水

*平成17年10月21日、平成17年度石油技術協会秋季講演会「重質油開発の現状と将来展望」～原始埋蔵量9兆バレルのゆくえ～にて講演 This paper was presented at the 2005 JAPT Autumn symposium entitled "Current activities and prospects for extra heavy oil—Where is the destination of 9 trillion barrels oil in place?" held in Tokyo, Japan, on October 21, 2005.

**日揮㈱ JGC Corporation

図1 重質油（残油）処理の基本コンセプト

素添加型」プロセスと高炭素質留分を熱分解し、重質残渣分をコークスとして除去するか溶剤を用いて除去する「炭素除去型」の2つプロセスに大別される。水素添加型プロセスでは触媒の存在下、水素化脱硫、脱窒素、脱金属などの反応により原料中の不純物が除去されるとともに、原料炭化水素の一部が分解され低分子化される。そのため、生成物は原料よりも比重が低下し容量が増大する。炭素除去型の代表的なプロセスであるコーキング、SDA（溶剤脱れき：Solvent Deasphalting）では、ボトム留分にアスファルテン、金属などが濃縮されるため比

較的にクリーンな軽質油を得ることができる。ただし、副生するコークス、ピッチといったボトム留分は金属、硫黄などの不純物を多く含むことから、これらを有効に利用できるかどうかが考慮事項である。図2に水素添加型および炭素除去型の代表的なプロセスをまとめて示す。水素添加型プロセスは反応器型式により固定床（Fixed Bed）、移動床（Moving Bed）、沸騰床（Ebullated Bed）、スラリー床（Slurry Bed）に分類できる。炭素除去型プロセスはSDA、熱分解（Thermal Cracking）、接触分解（Catalytic Cracking）に分類できる。熱分解プロセスには、おもに粘度低減を目的とするビスブレーキング、軽質油の生成を目的とするディレードコーキングなどのプロセスがあり、残渣の分解率や製品構成、反応型式が異なる。

図3、図4はそれぞれ2003年3月時点の国内および世界の重質油処理プロセスのキャパシティーベースの構成を示す¹⁾。国内においては水素化処理プロセスが多く採用されており、コーカーなどの熱分解プロセスは少ない。この理由として、国内では発電用に低硫黄重油の需要があるため、重油を脱硫するプロセス（直接脱硫など）のニーズがあることが挙げられる。一方、世界的にはコーキングプロセスなどの熱分解プロセスが主流となっている。例えば、米国では石炭、天然ガスが燃料として主

図2 Heavy Oil Upgrading Processes

全処理量 104万 BPD（原油処理量の22%）

図3 日本の残油処理プロセスの構成

全処理量 1661万 BPD（原油処理量の20%）

図4 世界の残油処理プロセスの構成

に利用されているので燃料油ニーズが低く、残油はコーキングにより分解しガソリンなどの基材に転換されている。また、欧州ではビスブレーカープロセスにより重油を低粘度化しヒートイング用の燃料などとして用いられている。このように、目的とする製品に応じて採用するプロセスが異なるため、原油の重質化に対応する方策も既往の設備構成によって異なる。

3. 重質油改質プロセス²⁻⁴⁾

3.1 重質油性状と適用プロセス

重質油処理プロセスの選定では原料中の金属濃度とCCR（残留炭素質：Conradson Carbon Residue）濃度が重要な因子となる。これらの関係を図5に示す。FCC（流動接触分解）プロセスの場合、金属やCCRが触媒活性劣化の要因であることから原料中の濃度に制限がある。おおむね、金属濃度が25 ppm 以下、CCR 濃度が7 wt%

以下であればFCC プロセスの原料として使用できるが、制限を超える場合には、原料をあらかじめ水素化処理し金属やCCR 濃度を低減することが必要となる。水素化処理では金属濃度やCCR 濃度などの原料性状や製品性状の要求値などに基づく反応のシビアリティに応じて、適用するプロセス・反応器型式として、固定床、移動床、沸騰床、スラリー床のいずれかが選定される。なかでもスラリー床プロセスは重質油を高分解率で水素化熱分解し白油を得ることができるので、究極の残油処理技術として注目されている。金属濃度が200 ppm を超える劣悪な重質油についてはコーキングプロセスが適用される。これらのプロセスの生成物分布と収率の比較を図6に示す。

3.2 コーキングプロセス

熱分解プロセスは触媒を用いずに重質油を熱分解し、軽質化するプロセスであり、原料中の金属やCCR 濃度

図5 重質油性状と適用プロセス

図6 重質油処理プロセス／生成物収率

図7 Delayed Cokingのプロセスフロー

による制限を受けないので技術的にはすべての重質油に適用できる。中でも熱分解の代表的な技術であるコーキングプロセスは重質油のアップグレーディングの手段として古くから用いられている。現在もオイルサンドピッチェメンからの合成原油の製造においては中心プロセスとして用いられているほか、米国、中国などの国でも残渣の処理プロセスとして数多く採用されている。図7にディレードコーキングプロセスの概略のフローを示す。原料油を蒸留塔下部から導入し、さらに加熱炉に送り分解温度（465～525℃）まで加熱するが、加熱炉チューブ内での急激なコーキングを抑制するためにチューブ内での滞留時間を短くする必要がある。加熱された原料はコーキングドラムに導入され、コーキング反応が断続的に進行するとともに、ガスや分解油が生成する。コーキングドラムは複数設置されており、24～48時間ごとに切り替え、スチームによる油分除去と水注入による冷却の後に高圧の水ジェットにてコークスを取り出される。分解ガスと分解油は蒸留塔で各留分に分離される。

コークス生成量は原料中のCCR濃度にほぼ比例し、例えば中東系原油の減圧残渣（VR）を用いた場合、20～30%のコークスが生成する。コーキングプロセス採用の可否は多量に副生するコークスまたはピッチが有効に利用できるかどうかで判断される。コークスに含まれる金属や硫黄濃度にもよるが、コークスの価値は産業廃棄物なみに評価される場合が多い。これらコークスの利用法としては、ガス化発電原料として用いて電力を生産する方法、ボイラー燃料として利用しスチームあるいは電力を生産する方法、最近ではガス化し電力のみならず化学原料用のCO、H₂を得る方法などが検討されている。一方、分解生成物は硫黄や不飽和分（オレフィン）留分を多く含み安定性が悪いので、水素化などの二次処理が必要となる。なお、コーキングプロセス原料油をあらかじめ水素化脱硫処理することでコークス、分解油の硫黄分を低減できるとともにコークスの収率を低減すること

も可能である。

3.3 SDA プロセス

SDAはプロパン、ブタン、ペンタンなどの溶剤を用いて残渣を留出油相当のDAO（De-Asphalted Oil）と残渣であるピッチに分離するプロセスである。図8にSDAプロセスの概略のフローを示す。溶剤の超臨界温度近傍に加熱された原料を溶媒と混合したのちに抽出塔に導入する。溶媒に抽出された軽質留分（DAO）が塔頂から排出され、さらに溶媒の超臨界温度以上に加熱することにより溶媒とDAOの分離を行う。抽残物（ピッチ）は抽出塔下部より排出され、同伴した溶媒を回収する。DAOおよびピッチから分離された溶媒は抽出塔に送られ循環使用される。

SDA プロセスは、アスファルテンを含む重質油にプロパン、ブタン、ペンタンなどの軽質パラフィンを混合すると重質油はアスファルテンとマルテンの2相に分離するという物理現象を利用したもので蒸留に比べて多くの留出油を得ることができるが分解反応は伴わないことから、通常後段に二次処理プロセス（FCCなどのアップグレーディングプロセス）を組み合わせる用いられる。一般に、使用する溶剤によって、圧力、温度などの抽出操作条件が異なるとともに、DAO抽出率とその性状

図8 SDAのプロセスフロー

図9 抽出溶剤とDAOの収率

図10 SDAの効果 (DAOの水素化脱硫活性の向上)

が変化する。図9に示すように、分子量の大きい溶剤を用いる方がDAOの収率が高くなるが、DAO中の金属、CCR含有量が増加するため、後段の二次処理プロセスの負荷が増大する。したがって、二次処理プロセスの条件と合わせてSDAの最適操作条件を選定することが重要である。

重質油をSDAプロセスで処理して得られDAOは触媒反応を阻害するアスファルテン濃度が低い他、金属や硫黄などの不純物量ならびにCCR含有量も少ない。したがって、DAOをFCCや水素化分解プロセスの原料として用いた場合、処理能力の増加や連続運転の延長が可能となる。図10はDAOの脱硫反応速度におよぼすDAO中のCCR濃度の影響を示す⁵⁾。重質油をSDAで処理しCCR濃度を低減することで、脱硫反応速度が著しく増大することが分かる。このことは重質油をSDA処理す

ることで、DAOの水素化脱硫装置では触媒量の低減（反応器サイズダウン）や反応圧力、温度の低減により装置のコストダウンが可能であることを示している。SDA採用の可否はコーキングプロセスと同様に原料油の約30% 副生するピッチを有効に利用できるかどうかで判断される。通常、ピッチは主にボイラーやガス化燃料として使用するかコーキングプロセスの原料などに用いられるが、輸送用燃料などのさらに高付加価値な製品に転換することでSDAの導入が促進されと考えられる。

3.4 水素化熱分解プロセス

水素化熱分解プロセスはスラリー床反応器を用いて重質油を高分解率で分解する技術であり、重質油の白油化とボトムレス化の観点で魅力的な技術である。一方、触媒技術、プロセス技術面で実用化された技術とはいえず、現在実用化に向けて開発が進めている。本項では、水素化熱分解プロセスの特徴を説明するとともに、SDAとの組み合わせの可能性について述べる。

3.4.1 水素化熱分解プロセスの特徴

水素化処理プロセスでは固定床、移動床、沸騰床のいずれの方式でも分解率を上げていくと分解残油の安定性が低下する。この分解残油を他の重質油と混合すると沈殿物が生成したり（相溶性の悪化）、装置内でドライスラッジができて機器、配管を閉塞させるという問題が生じる場合がある。したがって、分解率の限界は原料油、プロセス方式、使用する触媒などによっても異なるが、一般には45～75%の範囲とされている。この許容分解率が大きいという特徴を有しているのが、スラリー床方式による水素化熱分解プロセスである。水素化熱分解プ

図11 水素化分解プロセス反応器技術の特徴

表1 水素化熱分解 (HTC) プロセス

プロセス	CANMET (NCUT)	EST (Eni)	HDH PLUS (PDVSA/INTEVEP)	(HC) ₃ (HTI)
反応タイプ	スラリー床 ワンスルー リサイクル	スラリー床 ピッチリサイクル	スラリー床	沸騰床
触媒	FeSO ₄	Mo 系触媒	不明	Mo 系触媒 (高分散均一系)
反応圧力	10 ~ 20 MPaG			
反応温度	410 ~ 460 deg.C			
開発状況	5,000 BPSD 商業装置稼動 (PetroCanada Montreal Refinery)	・ 0.3 BPSD パイロットプラント ・ 1,200 BPSD デモプラント運転中	・ 数百 BPSD パイロットプラント ・ 数万 BPSD 規模 基本設計済み	不明

プロセスでは原料油中に分散性がよい触媒微粒子を懸濁させ、原料油を熱分解して軽質油を生成するとともに、アスファルテンの分解で生成する高分子多環芳香族ラジカルを水素で安定化させ、その縮合・重合を抑制するので熱分解に比べて分解残渣の収率を大幅に低減することが可能である。

スラリー床反応器の触媒容積などを固定床、沸騰床と比較して図 11 に示す。スラリー床反応器の特徴は少ない触媒量で高い分解率を達成できること、反応器の構造が単純であること、温度制御が容易であることである。触媒として、Mo, Co, Ni, Fe などの遷移金属を基本成分としたものが用いられる。触媒活性は触媒の分散状態に大きく影響を受け、高分散した触媒は高分子多環芳香族ラジカルの水素化による安定化を促進し、コークの析出を抑制する効果が向上する。表 1 に代表的な水素化熱分解プロセスの特徴と開発状況を示す。

3.4.2 SDA プロセスと水素化熱分解プロセスのインテグレーション

重質油を SDA プロセスで処理して得られる DAO は触媒反応を阻害するアスファルテン濃度が低い他、金属や硫黄などの不純物量ならびに CCR 含有量も少ないので、FCC や水素化分解プロセス用原料の前処理プロセスとして有用であるが、副生するピッチの処理、利用法が課題である。従来 SDA ピッチはボイラー燃料などに用いられているがナフサ、灯油、軽油などのより高付加価値な白油製品に転換することが望ましい。そこで、SDA ピッチの水素化熱分解反応による白油化の可能性について検討した。図 12 は中東系原油から調整した SDA ピッチと減圧残渣 (VR) を鉄系触媒により水素化熱分解したときの分解率と脱硫率の比較を示す。SDA ピッチの方が分解性、脱硫性とも VR に比べて低い、同じ分解率を得るには 15 °C 程度反応温度を高くすればよいことが分かる。

図 12 水素化熱分解試験

4. おわりに

重質原油の改質プロセスとして、炭素除去型プロセスと水素添加型プロセスの基本的なプロセスについて概説した。現状、重質油改質プロセスとしては熱分解による炭素除去型プロセスであるコーキングプロセスが主流であり、今後の原油の重質化対応でも短・中期的には技術的な完成度などの理由で、主要プロセスであることに変わりがないであろう。一方、コーキングプロセスは約 30% のコークスを副産し、液収率が低いことが原油の最大有効利用の面でマイナス評価要因である。このことは原油供給がピークアウトするといわれる 2020 年以降にはクローズアップされてくること考えられる。その意味で、原油を最大有効利用できるプロセスの 1 つとして、

水素化熱分解プロセスあるいは SDA プロセスと水素化熱分解プロセスのインテグレーションに注目している。すなわち、SDA ピッチをスラリー床による水素化熱分解プロセスで処理できれば、白油化とボトムレス化の観点で有用である。ただし、水素消費が増えるため、水素価格が経済性を左右するが、原油の重軽格差が拡大すれば当該プロセスの経済性がさらに向上するので将来的には重要な技術と位置付けることができる。SDA ピッチは減圧残渣などに比べて分解活性や脱硫活性が低いが、触媒やプロセスの最適化などの検討の余地があり、今後の水素化熱分解プロセスの開発動向から目が離せない。

引 用 文 献

- 1) SFA Pacific, Inc. 2003 : Upgrading Residues-7 に記載
- 2) 米田俊一, 2000 : スラリー相, 川田襄他編 : 水素化精製, 272, アイピーシー.
- 3) 渡辺 潔, 1998 : 水素化分解, 石油学会編 : 石油精製プロセス, 164, 講談社.
- 4) 井上慎一, 2005 : ビチューメンの処理技術, 日本エネルギー学会編 : エネルギー便覧・プロセス編, 278-284, コロナ社.
- 5) Fujimura, F., Nagamatsu, S., Inomata, M., and Hagio, M., 2005 : GefineryTM-New Refining Concept to Utilize Residual Oil as Gas Turbine Fuel. Prepr. Pap.- Am. Chem. Soc., *Div. Pet. Chem.*, 50 (4), 399-400.