流動接触分解に関する研究 (Ⅲ)*

原料油について

山口 隆 章**

Investigations on the Fluid Catalytic Cracking (Part III) About the Feed Stock

by Takaaki Yamaguchi**

Summary : The investigations have been made on the effects exerted upon the operating conditions and yield of product by changing the properties and components of cracker feed stock, and the following results are obtained :

- (i) It is most desirable for the cracker feed to contain the oils of small contents of heavy metals dissolved, such as nickel, vanadium, iron, and copper.
These desirable feed stocks are the vacuum distillates and the slack wax obtained from the solvent dewaxer. In general, the allowable limits of these metals dissolved in feed stock can not be determined clearly, because the contamination of catalyst by these metals is closely connected with its stack loss.
- (ii) The dissolved metals in feed stock are proportional to its carbon residue. It is possible to presume the metals contents in the stock by measuring its carbon residue.
- (iii) The yield of cracked gasoline is proportional to the aniline point of its feed stock. Therefore, the feed stock having high aniline points is recommended for the production of the gasoline with high yield.
- (iv) As the deasphalted oil contains more metals than the other distillates, it is desirable to use the feed stock containing less deasphalted oil or to use the highly refined deasphalted oil.
- (v) There is a linear relation between the contamination index and the nickel content in the stationary operation; therefore, it should be possible to indicate the contamination degree of the catalyst by nickel content in place of the contamination index.

1. 緒 言

石油類の熱分解が盛んであったころの分解用原料油は製油工場内でできる不要油類が主であったようである。その不要油類とはガソリン分、ピッチ、アスファルト分などを除いた直留軽油、減圧蒸留留油、分解軽油、脱ロウ油、軽質重油、拾油など多種多様であった。

熱分解装置ではこれらのうちあまり好ましくない油類を含んでいる原料油を処理しても、収率に変化を及ぼさずコークス生成量が増加して運転継続期間が短縮する程度であり大きな問題はなかったようである。しかしながら接触分解用原料としてもしこのような粗悪原料を使用した場合は、コークスの生成率が増加して装置の処理能力が低下したり、製品の品質が悪化したりするほか、高価な触媒を汚染して大きな損失を招くこととなる。それゆえ原料油の選択、調製には細心の注意を払い、このようなことがないようにすべきである。

本論文では原料油の性状が運転条件や製品に及ぼす影響と、良質の原料油を調製する方法とについて記述した。

2. 原料油の組成

接触分解用原料油は原油の各種精製設備から生産されたいく種類かの油の混合油であるので、原料油の性状をうんぬんする場合には、第1に原料油を構成する留分の割合について考え、第2にそのおのおのの留分がどのような性状を有しているかを知り、第3にそれらの各留分が混合した原料油の性状を調査することが必要である。

製油工程の特長として原油を処理して燃料油のみを製造する場合と、潤滑油の製造をも合わせ行なう場合とでは接触分解原料油を構成する留分の割合にかなりの相違が認められる。特に潤滑油を製造する場合は接触分解原料油の留分割合が変化する割合がはなはだしくなっている。すなわち冬期では重質潤滑油の需要が減少するので、この原料である SAE-30, SAE-20 留出油などの重い潤滑油原料が余って接触分解原料用となるので重質となり、夏期ではこの逆となる。その一例を第1図に示したが、過去2カ年間の月間平均を見ると特に SAE-30 留出油では季節的变化が顕著に表われているが、脱レキ油では目立った変化は認められていない。第2図は潤滑油を製造する場合の接触分解原料油の製造系統を示すもので、原料油を構成する留分は7~9種であるが、潤滑油を製造しない場合は第3図に示すごとく減圧蒸留装置からの留出油の種類が少ないのでこのときの構成留分は2~4種である。それゆえ後者の場合は原料油として留分の割合の変化があまりはなはだしくないのでこれを処理するときは運転条件も比較的一定に保つことができ、かつ製品の品質も均一となって潤滑油を製造する場合に比して有利である。

上記の事柄はある一つの種類の原油から調製された原料油の場合であるから、原油の種類が違えば原料油の性状は当然違ってくる。接触分解装置からの製品の品質や収率を論ずる場合には必ず原油の種類、原料油の構成留分の割合——いかなる製油装置からの留出油がどの程度含まれているか——を調査しておく必要があり、これは原料油（各構成留分の混合油として）の蒸留性状、粘度、残留炭素分、UOP K 因子、などが既知であっても、運転をする上で原料油の評価としては十分であるとはいえないからである。

本研究の対象とした流動接触分解装置の原料油は潤滑油を採

* 昭和 35 年 9 月 12 日受理

** 日本石油精製株式会社横浜製油所 Nippon Petroleum Refining Co., Yokohama Refinery

第1図 原料油組成の季節的变化

第2図 FCC 原料油調整系統図 (潤滑油を作る場合)

第3図 FCC 原料油調整系統図 (潤滑油を作らない場合)

取する場合に該当し、原油はスマトラ産のきわめてロウ分に富むものであった。それゆえ最初の設計時に予想した運転条件——反応温度 $470 \sim 485^\circ\text{C}$ 、空間速度 $1.4 \sim 2.5$ で分解率 $75 \text{ vol}\%$ ——に比しかなり緩和な分解条件——反応温度 $450 \sim 470^\circ\text{C}$ 、空間速度 $2.3 \sim 3.5$ ——で所期目指した分解率 $75 \text{ vol}\%$ を得ることができた。その原因としては当初の予想に反し原料油がかなりパラフィン分に富んでいたこと、触媒の活性が高かったことが考えられている。

原料油を構成する留分が減圧蒸留留出油だけから成っているときは、その各留分の割合が多少変わっても混合油としての性状にはあまり大きな変化をきたさない上、運転上もさほど問題とはならない。しかし減圧蒸留装置での残サ油を脱レキした脱レキ油や、減圧蒸留留出油を脱ロウ装置で処理して得られる脱油ロウが加わり、その混合割合が変わると運転条件や製品の性状、収率に大きな影響を及ぼしている。原料油のアニン点とその留分割合との関係は SAE-10, SAE-20 留出油、その他の軽い留出油の含有率には大きく左右されることなく、脱レキ油と脱油ロウの合計が占める割合と対応関係にあることがわかった。第4図はこの関係を示したもので両者はほぼ直線的対応関係にあり多少のばらつきが認められる。しかし原料油に含まれる他の留分すなわち脱レキ油、脱油ロウに次いでアニン点の高い SAE-30 留出油の含有率を考慮するとかなり良好な対応関係を示すようになる。

原料油のアニン点のほかになにか他の性状が留分割合と対応関係がないかを調べてみたが、比重、残留炭素分、粘度、UOP K 因

第4図 原料油のアニリン点と成分割合

子などとの対応関係を見いだすことはできなかった。

3. 原料油を構成する各留分

原料油を構成する各留分の沸点は 150°C から 800°C (常圧下換算) にわたり非常に範囲が広いが、このうち特に運転条件に影響を及ぼすのは沸点 400°C 以上の脱レキ油、脱油ロウである。脱レキ油は減圧蒸留装置の残サ油をプロパンを溶剤として重質油分のみを抽出しアスファルト分を除去したものであり、脱油ロウは減圧蒸留装置の留出油を MEK (Methyl Ethyle Ketone) と Benzol の混合物を溶剤として脱ロウ装置で製出する油分 2~10 wt% を含むロウである。

第1表 成分割合の異なる原料油と運転条件

原料油番号	I	A II	III	I	B II
反応温度 °C	472	473	473	469	478
再生温度 °C	585	585	589	587	593
CO ₂ /CO比	1.40	1.42	1.41	1.30	1.31
分解率 vol%	83.0	78.3	74.7	83.9	76.0
過酷度	5.0	4.7	5.1	4.8	7.8
コークス生成率 wt%	10.0	10.4	10.7	9.1	8.7
乾ガス生成率 wt%				5.0	7.0
分解ガソリン収率 vol%	61.5	57.7	54.1	60	55
脱油ロウ分 vol%	24	12	7	41	11
脱レキ油分 vol%	33	31	28	25	27
原料油アニリン点 °C	117	112	110	117	112

脱油ロウの分解性は非常によい。第1表に原料油の留分割合の異なる場合の運転条件、製品の収率を示した。表中Aは脱レキ油含有率が約 30 vol% とほぼ一定で、脱油ロウの含有率が 24, 12, 7 vol% と違った原料油群を示し、そのアニリン点は 117, 112, 110°C であった。これを処理した場合分解ガソリンの収率は 61.5, 57.7, 54.1 vol% とかなりの差異が認められ

た。コークスの生成率は 10.0 ないし 10.7 wt% (対原料油) と脱油ロウ含有率が低くなるほど多くなり、それに伴って過酷度は一定であるにもかかわらず再生温度は 10°C 近く上昇している。Bの場合はさらに極端な例である。脱レキ油分約 26 vol% と一定で、脱油ロウ分が 41 から 11 vol% に減少したときの運転条件を示したものである。脱油ロウ 41 vol% の原料油は過酷度を 4.8 と小さくしても分解率は 83.9% とかなり高いが、脱油ロウ 11 vol% の原料油では過酷度を 7.8 に上げて分解率は逆に 76.0% と下がっている。分解ガソリン収率は 60 から 55 vol% と 5% だけ少なくなり、乾ガスは後者は前者の 1.4 倍となっている。

上記の5例をみてもわかるように、脱油ロウが原料油中に多く含まれるほど低過酷度で乾ガスが少なく、ガソリンが多く、再生温度が低く運転が容易であることがわかるであろう。さらにまた脱油ロウの溶解金属、残留炭素分はほとんど0に近いので、脱油ロウの含有量の多いほど原料油として好ましいといえることができる。第2表は原料油を構成する各留分に含まれる各種溶解金属量を示すものである。これらの溶解金属類は原料油が接触分解を受ける際にほとんど全量が触媒上に付着¹⁾するので、原料油中のこれらの含有率の多寡は直接触媒の汚染と関係してくる。

第2表 原料油中の溶解金属 ppm

重 金 属	Fe	Ni	V	Cu
原 料 油 (全成分の混合)	3.5	0.6	<0.01	0.08
脱 レ キ 油	0.4	2.3	<0.03	0.1
SAE-30 留 出 油	1.3	0.3	<0.01	0.03
脱 油 ロ ウ	3.4	<0.04	<0.02	0.22

触媒の被毒状況を示すのに下記のごときいくつかの被毒指数算出式が知られている。

$$\text{Ni} + \text{Cu} + 0.1 \text{V} + 0.03 \text{Fe} \quad (\text{A}) \text{注}^1) (\text{おのおの ppm})$$

$$\text{Ni} + \text{Cu} + 0.23 \text{V} \quad (\text{B}) \text{注}^2) (\text{おのおの wt}\%)$$

$$\text{Ni} + \text{Cu} + 0.1 \text{V} + 0.1 \text{Fe} \quad (\text{C}) \text{注}^3) (\text{おのおの wt}\%)$$

これらはいずれもニッケルおよび銅の毒作用に対しバナジウムまたは鉄がそれらの 1/5 ないし 1/10 の作用があることを示している。それゆえ触媒の鉄含有率は高くとも影響は少なく、銅はニッケルと同程度の作用を有するが、その含有率は一般にニッケルの 1/10 程度であるのでこの影響もさほど大きくない。このため前記 A, B, C, 3式により求めた触媒の被毒指数と、触媒中に含まれるニッケルの含有率との関係を求めると第5図 A, B, C, のごとく両者はよい対応関係を示す。したがって実際問題としては上記の被毒指数の代りに触媒上のニッケル含有率を用いて簡便化することが可能であると考えられる。

減圧蒸留の残サ油を処理して脱レキ油を製造する脱レキ装置の運転条件をいろいろ変えて試験運転を行なったところ、ニッケル含有率のかなり異なった脱レキ油を数種類得ることができた。第6図はその成績を示すもので原料油中の残留炭素分が増加するとニッケルの含有率は級数的に増加している。残留炭素分のきわめて少ない (0.5~1.0 wt%) 脱レキ油でさえニッケル

注1) American Cyanamid Co. の式

注2) Esso Research & Engineering Co. の式

注3) National Aluminate Corp. の式

(A)式による触媒上のニッケル含有率と被毒指数
第5図

(B)式による

(C)式による

第6図 各種脱レキ油の残留炭素とニッケル含有率

第3表 運転概況

運転日数 (概数)	分解率 vol%	水素生成量 ft ³ /bbl 原料油	原料油中 の脱レキ 油の割合 vol%	触媒の金属含有率 wt%	
				ニッケル	バナジウム
30	74.7	19	17.8	0.012	0.004
90	74.1	16	22.1		
100	72.6	20	20.6		
110	71.5	19	20.6	0.024	0.005
170	76.1	40	24.4		
210	76.1	91	26.9		
230	79.3	107			
240	75.8	115	31.8		
300	84.3	295	33.1	0.052	0.009
310	79.1	286	33.1		
340	74.5	288	29.6	0.057	0.013
380	71.4	243			
420	75.7	222	25.4	0.062	0.02
480	72.1	218			
490	74.8	220	19.2	0.036	0.002
500	70.7	164			
510	74.8	155	17.4		

の含有率はかなり高く、他の留分に比べると比較にならないほどその量は多くなっている。沸点範囲が脱レキ油に近い SAE-30 留出油でさえその含有率は脱レキ油の 10% 程度にすぎない。それゆえ脱レキ油を多く含む原料油を処理した場合には明らかにニッケルによる装置内触媒の汚染が認められ、分解生成物としてのコークス生成率、乾ガス中の水素含有量が顕著に増加することが認められた。第3表は装置の運転開始以来の運転

成績を示すものであるが、初期のころは原料油中に占める脱レキ油の割合は 18~20 vol% であったものが、しだいに 25, 28 vol% と上昇し 240 日目以後は 30 vol% を越えるようになった。それに比例して触媒上のニッケル含有率も初期の 0.012 wt% から 300 日目ごろには 0.052 wt% と約 4 倍に上昇し、水素発生量は初期の 19 ft³/bbl 原料油から実に 300 ft³/bbl 原料油に達して分解生成乾ガスの 60 vol% は水素で占められるようになった。その後この運転成績を向上させるため原料油の調製方法の改善すなわち脱レキ油の精製度の向上²⁾ および原料油中の混合率の低下を計ると同時に、汚染触媒を抜き出して新触媒と入れ替える操作を行なったところ、原料油中の脱レキ油含有率は 33.1 vol% を頂点として 500 日目には 17.6 vol% に減少すると同時に原料油中のニッケル含有率も 0.5 から 0.2 ppm に低下させることができた。触媒のニッケル含有率も原料油中の脱レキ油含有率、ニッケル含有率の低下の時期と多少のずれはあったがしだいに減少し 500 日目ごろには 0.036 wt% と最高時の約 1/2 にまで下げることができ、これと同時に水素生成量も約 1/2 近くに減少してきた。

4. 原料油の分解ガソリンに及ぼす影響

原料油の性状が分解ガソリンの収率に影響を与えることはもちろんであるが、装置の運転条件の相違によっても大きい変化を与えている。一定性状の原料油 (アニリン点 119°C) を使用して反応温度を 464°C から 476°C まで変化させたときの状況³⁾ では、反応温度をしだいに上昇させていくと 467°C でガソリンの収率は最高となり、以後温度を上げるにしたがってわずかがずつ減少している。その代りに LPG 乾ガスが増加し分解軽油が減少している。他の例ではアニリン点 106°C の原料油を使用して反応温度を 469°C から 481°C まで変化させた場合ガソリン収率に最高値は現われず、温度が上昇するにつれて収率は減少の一途をたどった。これは過酷度の相違にもよろうが (前者の場合の過酷度は 2.1 で後者のそれは 4.0 である),

原料油 アニリン点 °C	過酷度	ガソリン収率 vol %
119	3.0	62
106	4.0	55

上表から見ると過酷度の違いはわずかであるからむしろ原料油性状の違いが大きく響いているものと考えられる。そこで原料油のアニリン点とガソリンの収率との関係をほぼ同一運転条件のものから拾ってみると第7図のごとく直線的対応関係が得ら

第7図 原料油のアニリン点とガソリン収率

れた。原料油のアニリン点(°C)をA、75 vol% 分解率のときの分解ガソリン収率をBとすると第8図の対応関係から実験的に

$$A = 3.2B + 52 \text{ あるいは } B = 0.31A + 16.3$$

なる関係が求められた。なお他の工業装置での運転数値もこの第8図の対応関係線上にのることがわかった。

5. 総 括

以上本報告では流動接触分解用原料油の性状、留分割が運転条件や製造の収率にいかなる影響を及ぼすかを検討した。

(i) 原料油として好ましい性状を有する留分はニッケル、バナジウムなど重金属含有率の低い留出油、脱油ロウである。

重金属の含有率の最高許容限度は再生塔からの触媒損失量と関係があるので一概に規定することはできない。

(ii) 原料油の重金属含有率は原料油の残留炭素分と対応関係があり、残留炭素分が増加すると金属含有率は急激に増加するため、原料油の残留炭素分を測定することによってその金属含有率を推定することが可能である。

(iii) 分解ガソリンの収率は原料油のアニリン点と比例的対応関係にあり、アニリン点の高い原料油を選べば高収率に分解ガソリンを得ることが可能である。

(iv) 減圧蒸留残サ油の脱レキ油を原料油の一つとして使用するとき、特に触媒の金属による汚染に注意する必要がある。もし触媒の被毒がはなはだしいときには運転条件の変化、すなわち再生塔温度の高温化、乾ガス生成率の増加、コークス生成率の上昇などを招来することになるので、脱レキ油の精製度を向上させてその重金属含有率を低下させるか、原料油中の脱レキ油混合割合を減少させる必要がある。

(v) 触媒の汚染にあずかる重金属はニッケル、バナジウム、銅、鉄などである。これら重金属の含有率を元にした被毒指数とニッケル含有率との関係を求めると良好な直線的対応関係があるので、被毒指数の代りに触媒上のニッケル含有率のみを用いて簡単化することが可能であることを見いだした。

参 考 文 献

- 1) E.C. Oden, *Oil Gas J.*, **52**, (46), 164 (1954).
- 2) C.W. Mysewander, *Oil Gas J.*, **48**, (46), 216 (1950).
- 3) 山口, 石油誌, **3**, (8), 629 (1960).