引用文献

- 1) Beuther, H. and B. K. Schmid: The Sixth World Petroleum Congress, Section III-Paper 20 PD 7 (1963)
- 2) Danckwerts, P. V.: *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 1 (1953)
- 3) Dodds, W. S., L. F. Stutzman, B. J. Sollami and R. J. McCarter: *AIChEJ.*, **6**, 390 (1960)
- 4) Frye, C. G. and J. F. Mosby: *Chem. Eng. Prog.*, **63**, No. 9, 66 (1967)
- 5) Hoog, H.: *J. of Inst. Petroleum*, **38**, 738 (1950)
- 6) Larkins, R. P., R. R. White and D. W. Jeffrey: *AIChEJ.*, **7**, 231 (1961)
- 7) 森川, 高木: 高圧ガス協会誌, **18**, 310 (1964)
- 8) Murphree, E. V., A. Voorhies, Jr. and F. X. Mayer: *Ind. Eng. Chem., Process Design and Devel.*, **3**, 381 (1964)
- 9) 大竹, 樺田: 化工, **22**, 144 (1958)
- 10) 大塚, 長谷川, 小泉, 小野: *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **9**, 1 (1967)
- 11) 大塚, 長谷川, 高成: *ibid.*, **10**, 14 (1968)
- 12) Piret, E. L., C. A. Mann and T. Wall Jr.: *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 861 (1940)
- 13) 佐島, 西崎: 石油誌, 受理報文
- 14) 佐藤, 清水, 井上, 肥沼, 西方, 竹村, 相沢, 小林, 江木, 松本, 菅: 公害, **4**, 24 (1969), **5**, 121 (1970)
- 15) Sweeney, D. E.: *AIChEJ.*, **13**, 663 (1967)
- 16) 清水, 井上, 西方, 肥沼, 竹村, 相沢, 小林, 江木, 松本, 若尾: 化工, **34**, 193 (1970), *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **12**, 10 (1970)
- 17) Wen, C. Y., W. S. O'Brien and L. T. Fan: *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 47 (1963)

[流動床方式]

1. Ebullated Bed H-Oil 法*

田 中 栄 一**

重油主として常圧または減圧蒸留残油の水素化処理に使用されている, H-Oil プロセスの反応床である Ebullated Bed (エビュレティッド床)につき, その概念, 型式および構造と取り扱い, さらに多能性につき説明する。

H-Oil プロセスのフローならびに, 今後の動向についてもふれたい。

1. Ebullated Bed の概念

この反応床は, 気液固の 3 相からなる流動化反応床である。固体粒子の集合体を, 最低 10% 以上静置容積より膨張し, 攪拌された状態に保持し, これを上昇する気体および液体中において, 気体, 液体および固体粒子をたがいに接触させる方法であり, 固体粒子は, 気相および液相において, 任意運動を行なうものである。また反応床の上端は, 接する気液層との境界をもっているのも特徴である。

この反応床の開発¹⁾は, 重質油, とりわけ残油の水素化において生ずる諸問題を処理するために行なわれた。

したがってこの処理において, 気相は, 水素を含むガス, 液相は, 残油, 固体粒子は, 水素化触媒である。残油を含めた重質油の主要水素化反応を, 使用目的から考えると²⁾, 次の 3 つのケースとなる。

1. 残油水素化脱硫

2. 残油水素化分解

3. 低級重質留油水素化

上記のいずれの水素化においても, 次の問題点がある。

- a. 反応最適温度の維持と発生する反応熱の処理。
- b. 残渣物質による触媒活性の劣化と触媒層の詰まり。
- c. 反応体の均一分散と接触による重合およびコータス化の防止。
- d. 不活性となった触媒の処理と長期連続運転の遂行。
- e. 所要高温高圧に対する構造的制約。

以上の諸問題を解決して, 現在のところ, 工業化でき

* 昭和 45 年 9 月 25 日受理

** Eiichi Tanaka 三菱化工機株式会社

図 1 Ebullated Bed におけるガスおよび液速度の関係

表 1 n -ヘプタン中の触媒層膨張に関する計算および実験値の比較

1. 触媒の性状: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co-Mo}$ 触媒, 平均径 0.806mm, 見掛け密度 1075 kg/m^3 .
2. ガスを導入していない液固 2 相。
3. 液速度 10mm/sec 以下での流動化は充分でなかった。

液速度 mm/sec	計 算 値			実 測 値			H/H_0 の 実測値 - 計算値	
	Ar	Re	H/H_0	H_0 mm	H mm	H/H_0	$\times 100$	%
9.86	17500	12.6	1.04	920	1020	1.11	6.3	
14.1	17500	18.02	1.11	920	1125	1.22	9.0	
16.5	17500	21.10	1.16	920	1200	1.30	10.8	

た反応床である Ebullated Bed を化学工学的にみれば、次のようになる。

水素化反応の条件下では^{3,4)}、この反応床を支配する要素は、空塔断面におけるガスおよび液速度と、下部の分配盤の断面特性が主要なものであり、使用される固体である触媒の密度および粒子径は、2次的なものであるといわれている。空塔液速度は、触媒層の膨張状態を支配する大きな要素であり、反応床全体に触媒を均一に分散することにも関係がある。空塔ガス速度は、空塔液速度との関連において、反応床の混合に支配的な影響がある。分配盤の断面特性は、反応床にはいるガスおよび液流の運動エネルギーを決定するもので、分配盤の開口断面積の縮小を許せば、同一のガス容積でも、気泡の小径のものをつくり出し、物質移動面積の増大と、3 相の接触時間の増加を計ることができる。

これらの特性の若干につき、モデル化した実験が発表されている。残油の水素化には、高温高压が必要であ

り、その温度および圧力範囲における残油、水素ガスの粘度および密度を模して、モデルをつくり、常温常圧で、触媒層の特性を知ることが行なわれている。モデル実験⁵⁾として、89mm 径の管において、 n -ヘプタンと、平均径 0.806mm の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co-Mo}$ 触媒を使用し、ガスを入れないで、空塔液速度と触媒集合体の膨張度を実験したものがある。

触媒の静置空間率 $\epsilon=0.4$ のとき次式⁶⁾との相違を表 1 に示した。

$$H=H_0 \left[\frac{0.6 Ar^{0.21}}{Ar^{0.21} - (18 Re + 0.36 Re^2)^{0.21}} \right]$$

ここで、 H =膨張した触媒層高 [mm]

H_0 =触媒の静置高 [mm]

Re =レイノルズ数

Ar =アルキメデス数

空塔ガス速度については³⁾、空塔液速度との関連で行なわれた実験がある。このモデル実験は、油として、ヘプタン、ガスとしては、窒素を使用し、6in 径 20ft のプラスチックの透明管で行なっている。触媒は、160 メッシュ平均径の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co-Mo}$ 触媒である。

図 1 は、その結果である。O-X 軸が空塔液速度、O-Y 軸が空塔ガス速度である。図上の各数字は、下記のよう

に観察された点を示している。

数字 (1) 気泡は、鉛直に上昇する。したがって、逆混合は最小である。

数字 (2) 気泡は、横ぶれを始め、ごくわずかな小気泡が一度下降してから、再び上昇する。

数字 (3) 逆混合が強く起こる。触媒、ガスおよび液が均一相のようになり、全部、逆混合系となる。この系のなかに、多数の小渦巻を形成する。

数字 (4) 4~6ft に達する大きな渦巻が認められる。

触媒が、反応床中で、充分な流動化を受けるためには、上から下への運動と速度が与えられることが必要である。その運動と速度は、一定の空塔ガス速度において、空塔液速度が高い場合よりも、低い速度であるほうがよりはげしい運動と速度を与えることが観察されている。特に重要なのは、(2) から (3) のレベルに起きる変化であって、この範囲では、反応床内の温度を均一化するために充分な逆混合のあることである。

(3) から (4) に行くにしたがって、大きな渦巻と共に、さらに変化を伴うが、すでに、(2) から (3) までのレベルにおいて、水素化反応に要する反応床の温度均一化の目的が達せられているので、(4) における流動化は、実質的な利益がないと考えられる。図の O-A 線は、空塔基準の液速度/ガス速度の比が、0.4であることを示し、これが、水素化反応に対して、最適条件を判断する境界線となっている。すなわち、0.4 以下の所では、流動化はよく生ずるが、これに伴う、反応塔径の増大および水素吹込量の増加などの経済的不利を補う実質

1/16in 押出型触媒 (実寸)

H-Oil 用, 1/32in 押出型
触媒 (実寸)

H-Oil 用, 粉状触媒 (実寸)

図3 H-Oil 触媒と1/16in 触媒の比較

運転が容易であるよう、触媒を油とともに移送する設備が、実際の大型プラントには採用されている。触媒添加および抜き出しを行なうこの反応床の運転では、触媒層の高さが、何処であるかを知る必要がある。これは、放射線源を、反応塔内の挿入筒に、検出器を塔外壁に置き、透過放射線量を測定することにより可能であり、また、実施されている。実際には、塔胴板に小孔をあけ、線源と検出器の間に、金属壁が薄く残る程度にし、線源と塔壁間にはいる物質の密度に対して、計器が感じやすくなるようにしている。このようにして、触媒層の高さが、この計器の検出位置にある時は、容易に検出されている。

1つの反応塔に、2組の計器が使用され、触媒層の上端は、この2組の計器の間にあるように保たれる。

このための触媒層高制御方法には、2つの方法があり、その1つは、添加および抜き出しにより触媒保有量を調節する方法で、他の1つは、触媒層の膨張度を再循環油ポンプの流量調節により制御する方法である。いずれも充分満足に行なわれている。この反応床は、搅拌により、ほとんど均一温度で運転されており、その差は、3°C位であるといわれており、反応塔に装入される原料油の温度が、塔内温度より110°C低かった時でも、塔内でのこれによる温度差を検出できなかったといわれている。

F 型 図2(B)に示すのがF型⁹⁾で、すでに、Cities Service 社 Lake Charles 製油所の2500BPD H-Oil 装置で、工業化試験の行なわれたものである。同装置は、E型であったものを改造して、F型としたものである。改造の概要は、塔内再循環ポンプの取りはずしと、反応塔内部構造の改造であり、新規に、触媒を油と共に装入する設備および反応塔からの流出油に含まれる触媒を除く分離設備が加えられた。

触媒層の上部は、自動的に層面が形成され、添加される触媒量と、層面を反応流出油とともに離れる触媒量とが等しくなる点で安定なものとなる。

平衡状態にある触媒保有量は、一つにかかって、触媒諸特性、油の粘度、ガスおよび液速度によって決定され

るものである。したがって、触媒の反応床内保有量および膨張度は、間接的な方法で調節される。調節に要する相互関係の知識は、研究所および Lake Charles で開発された。触媒の活性は、新触媒の装入量を変化することにより変更でき、所要の運転に平衡な活性を保つことのできるのはE型と同様である。F型の工業化試験運転で、このF型もE型と同じに、Ebullated Bedを形成し均一温度の反応床が、内部油循環なしに達成されたことを確認している。E型の廃触媒は、運転員の手により定期的に抜き出されるが、F型の廃触媒は、生成油と共に排出されるので、この点では、大いに異なっている。FCC 重質サイクル油を処理した場合、排出された触媒の75%が液体サイクロンおよび静置タンクで分離され、残り25%は、カートリッジフィルターで除去された。

アスファルト処理においては、液体サイクロンおよび静置タンクで60%分離された。若干の改造により、75%まで除去できるものと考えられている。いずれの場合でも、重質油は貯蔵タンクに送られるので、ここで廃触媒は100%分離されるから、製品上の問題はない。

F型はE型にくらべ、運転が容易で、その上、設備費が、5~10%安くなることが予想されているが、F型はE型ほどの多能性がないともいわれており、是非については、個々に詳細な検討を加えなければ、判定しがたいとされている。図3に1/16in 押出型、1/32in 押出型および粉状触媒を示す。

F 型 (マイクロ触媒)⁹⁾ F型に、前述のマイクロ触媒を用いることが試みられている。F型に使用する触媒については、粒度について制限がある。小粒のものは、反応床から早く逸出してしまうし、大粒のものは、よい流動化をうる上で難点となる。この点、マイクロ触媒も同様で、充分に分級されて粒度の揃ったものが必要である。実際には、50-100、100-200および140-325 U.S. メッシュのものが使用され、見掛け密度は、25-75 lb/cu.ft (400-1200 kg/m³) 位である。

30BPD のパイロットでは、内部循環油なしのワンパスで、水素化反応床は充分な搅拌状態を示し、温度差は3~5°C 位しか示さなかった。もし、プラグ流の反応床

図4 H-Oil プロセスによる West Texas 減圧残油の処理

図6 転化率 80~85% における H-Oil の成績

表3 H-Oil プロセスによる Kuwait 減圧残油処理 (マイクロ触媒)
1 段反応対 2 段反応

原料油	Kuwait 減圧残油	
対原油収率	24	
API 比重	7	
イオウ分, wt %	5.4	
バナジウム, ppm	90	
ニッケル, ppm	30	
沸点 975°F 以上の%	100	
収率, 原料油の%	1 段	2 段
H ₂ S, NH ₃ , wt %	4.4	4.9
C ₁ -C ₃ , wt %	5.1	5.0
C ₄ -400°F, vol %	21.1	21.5
400-680°F, "	34.7	42.8
680-975°F, "	30.9	30.8
975°F*, "	16.4	10.1
C ₄ * 液状油 "	103.1	105.2
転化率, %		
原料油中の 975°F*	84	90
水素消費量, SCF/Bbl	1050	1260
C ₄ * 生成油性状		
API 比重	25.7	29
イオウ分, wt %	1.3	0.75

を使用したならば、110°C の温度差を示す反応であった。
マイクロ触媒を使用する反応床を、モデル実験で観察した所では、混合の大部分は小渦巻の形で行なわれておりむしろ、長い連続的な、しかも上から下に向かう大渦巻ではなかった。特長の1つとして、残油の高率な水素化分解ができることで、Kuwait 減圧蒸留残油の 975°F

図5 H-Oil プロセスによる Kuwait 減圧残油の処理における収率構成

表4 原料油別収率 (マイクロ触媒)

原料油	Mid-Continent	Canadian	アスファルト-減圧残油混合物
API 比重	14.5	10	5
イオウ分, wt %	1.1	4.1	3.3
バナジウム, ppm	30	101	95
ニッケル, ppm	20	66	40
沸点 975°F 以上の%	100	53.5	100
収率, 原料油の%			
H ₂ S, NH ₃ , wt %	1.0	3.6	2.8
C ₁ -C ₃ , wt %	4.0	5.3	5.9
C ₄ -400°F, vol %	23.8	27.3	21.6
400-680°F, "	33.4	33.0	36.5
680-975°F, "	39.9	35.9	31.0
975°F*, "	10.3	9.1	16.2
C ₄ * 液状油	107.4	105.3	105.3
転化率, %			
原料油中の 975°F	90	83	84
水素消費量, SCF/Bbl	950	1100	1450
C ₄ * 生成油性状			
API 比重	31	30	23
イオウ分, wt %	0.2	0.8	0.7

表5 H-Oil プロセスによる高メタル含有残油の処理 (マイクロ触媒)

原料残油	Middle East	Venezuela	Venezuela
API 比重	9.5	11.0	3.1
イオウ分, wt %	5.0	2.8	2.9
バナジウム, ppm	162	400	430
ニッケル, ppm	65	65	56
沸点 975°F 以上の%	60	61	79
収率, 原料油の%			
H ₂ S, NH ₃ , wt %	3.8	1.8	2.8
C ₁ -C ₃ , wt %	2.0	0.9	3.4
C ₄ -400°F, vol %	9.0	3.2	19.0
400-680°F, "	25.8	13.4	30.4
680-975°F, "	69.9*	41.1	39.7
975°F*, "		44.5	19.5
C ₄ * 液状油	103.7	101.2	108.6
水素消費量, SCF/Bbl	700	400	1250
C ₄ * 生成油性状			
API 比重	21.8	16	21.5
イオウ分, wt %	1.4	1.3	0.8

* 680°F*

S_f : 原料油中のイオウ分wt%

S_p : C_4 以上の生成油中のイオウ分wt%

図7 H-Oil プロセスで触媒の交換を行わずに Kuwait 常圧残油を処理した時の時間と脱硫率の関係

図8 H-Oil プロセスによる Kuwait 常圧残油脱硫触媒費

図9 West Texas 減圧残油の H-Oil による処理

以上の高沸点分を、90%まで分解できることである。米国のような、軽質油中心の石油精製業では歓迎されるはずである。F型の開発は装置の信頼性を増すものと考えられるので、今後さらに進展することと思われる。

表3、4および5と図4、5および6にその成績を示した。

3. Ebullated Bed の多能性

この反応床の特質の1つは、運転中に触媒の添加および抜き出しができることを前に述べたが、残油水素化のように、触媒が急速に不活性化される場合には、勝れた特長となる。

図7¹⁰⁾は、Kuwait 常圧残油の脱硫を、触媒の添加および抜き出しを行なわないで、H-Oil のパイロットで行なったものである。時間の経過に伴って、脱硫率が低下していくことが示されている。この場合、各時点においては、脱硫率と触媒活性は、平衡状態にあると見なしうるし、触媒活性は、触媒交換量と関係があるところから、図8のような、脱硫率と触媒費の関係を出すことができる。

また、この反応床は、水素化反応の内脱硫および分解さらには、コーカー軽油の水素化等が、同一の反応床でも、運転条件を変更することにより、処理が可能である。残油水素化分解反応は、残油水素化脱硫反応よりも、高温のほうがよくどちらかといえば、触媒活性は大きな要因とならない。残油脱硫の場合は、温度圧力以外に他の要因もある。今、反応圧力、触媒活性および反応段数を同一としてパラメーターを脱硫百分率と975°F以上の高沸点分から低沸点分への転化百分率にした場合、West Texas 減圧残油原料の各運転は、図9のようになる。表6には、その収率および生成油性状をあげた。すなわち、ケース別には、

I 水素化脱硫-低水素化分解

I 点は、高イオウ分減圧残油から、低イオウ分燃料油を製造する条件である。脱硫率は76%、975°F以上の高沸点分の転化率は28%である。

II 水素化分解-低水素化脱硫

II 点は、前記の転化率60%の所である。

III 高水素化分解

III 点は、転化率をできる限り高率にしたものである。

以上からわかるように、非常に融通性があるし、また、触媒の装入および取り出しが、固定床ほどやっかいではない。わが国のように、原料および商品の事情が、急激に変遷していくところでは、このような多機能をもつ反応床が今後必要とされるはずである。

4. H-Oil 装置

Ebullated Bed を中心として、プロセスを組み上げたのが H-Oil プロセスである。その概念的なフローシートが図 10 である。目的により詳細は異なるが、基本的には、このようなフローシートとなる。

触媒層の取り扱いを除けば、通常の水素化分解装置または、水素化脱硫装置のフローシートと似ているが、H-Oil のフローは、残油処理が目的のフローであるところを若干説明する。通常、原料油は、常圧または、減圧残油であるので、高温のまま H-Oil 装置に持ち込むことが可能である。

したがって、そのまま、加熱炉を通らずに、高圧原料ポンプで、反応塔に装入される。反応塔に装入する温度は、循環水素ガスを加熱し原料油と混合する事により与えられる。反応塔内温度は、混合により一定に保たれているのと、反応熱による全体の温度上昇があるので、反応塔への装入温度は、温度上昇を抑える上からも低い温度でよい。すなわち、コーキングを起こしやすい残油の加熱炉を省略できる可能性があるわけである。これが可能なのも、Ebullated Bed の特長である。反応塔からの反応流出物は、高温高圧分離器で、ガスおよび軽質油蒸気と液状油に分離する。油は、未転化のアスファルトを含むため熱交換器による熱回収は避けている。

単に減圧し、ガスおよび軽質油分を回収した上で、スタバイザーに送っている。ここにも、熱交換器の汚れに対する経験から長期運転を考えたフローといえることができる。

現在までにライセンスされた H-Oil 装置の一覧表を表 7 に示す。

5. 今後の動向

Ebullated Bed を工業的規模でとりあげた Lake Charles 製油所の H-Oil 装置が実質的な稼動にはいったのが 1965 年であり、その後、数基の大型装置が建設され稼動にはいった。さらには、新しい F 型（マイクロ触媒）も工業化を間近に控えている。残油処理は、今後、ますます解決をせまられる問題であるとともに、処理を要するレベルが高まり、問題をますます困難にしている。また、固定床で処理できる残油の処理範囲の幅は、それほど広くないと見られている。都市燃料として、SO₂ 以外の公害問題から残油の使用が全面的に禁止される日もそう遠くないように考えられ、必然的に残油の水素化分解を行ない、できる限り重質留出油を生産する形態に移行すると思われる。したがって、Ebullated Bed は、

図 10 H-Oil プロセスフローシート

表 6 H-Oil プロセスによる West Texas 減圧残油処理
処理率および生成油性状

原料残油: 12.7°API, 2.95% S

ケース	I	II	III
運 転	水素化脱硫	水素化分解	高水素化分解
処理率			
H ₂ S & NH ₃ , wt %	2.6	2.3	2.5
C ₁ -C ₃ , "	1.0	3.7	4.8
C ₄ , vol %	0.7	2.2	2.9
C ₅ -180°F, "	1.4	3.1	4.4
180-350°F, "	4.0	9.3	12.7
350-650°F, "	9.7	22.3	28.5
重質軽油	30.9	34.0	35.2
ビッチ	57.0	32.0	20.0
水素消費量			
化学消費分, SCF/B	620	800	1250
生成油性状			
C ₅ -180°F			
°API	76	76	75
O. N. F-1 cl/3cc	73/86	73/86	71/85
180-350°F			
°API	57	56	55
P/O/N/A	52/10/28/10		45/10/35/10
350-650°F			
°API	35	33	32
% S	0.1	0.2	0.2
D. I.	48	47	46
重質軽油			
°API	23	22	21
% S	0.3	0.7	0.7
ビッチ			
°API	16	8	2
% S	1.1	2.0	2.1

表 7 H-Oil 装置一覧表

会 社 名	場 所	能 力	完成年
CITIES SERVICE OIL COMPANY	Lake Charles, Louisiana	2,500BPSD	1963
KUWAIT NATIONAL PETROLEUM COMPANY	Shuiba, Kuwait	28,000BPSD	1968
HUMBLE OIL & REFINING COMPANY	Bayway, New Jersey	16,500BPSD	1970
PETROLEOS MEXICANOS	Salamanca, Mexico	18,500BPSD	1971
SYNCRUDE CANADA COMPANY	Edmonton, Canada	119,000BPSD	1976

現在開発されつつある他の流動化床とともに、わが国に多数建設されるものと考えられる。

お わ り に

Ebullated Bed についてできる限り多面的な説明に努

めた。H-Oil 装置としての説明は、紙面のつごうから省略した。

本稿の執筆にあたり 資料のご提供並びにご指導いただいた Cities Service Research & Development 社の A. G. Griswold 氏ならびに、R. P. Van Driesen 氏に深く謝意を表わすしだいである。

参考および引用文献

- 1) Johanson, E. S.: U.S. Patent 2,987,465
- 2) Alpert, S. B., Galbreath, R. B., Johnson, A. R., Van Driesen, R. P.: "H-Oil As a Tool for Low Sulfur Fuel Oil Production" JPI Symposium (1970)
- 3) Chervenak, M. C., Schuman, S. C., Wolk, R. H.: U. S. Patent 3,183,180
- 4) Vayl, Yu. K., et al.: *Khim Tekhnol Topliv i Masel*, 2(1966)
- 5) Kheyfets, A. E., Manakov, N. KH, Manshilin, V. V. & Vayl, Yu. K.: *Khim Tekhnol Topliv i Masel*, 13, 7 (1968)
- 6) Ostergaard, K.: *Chem. Eng. Science*, V. 20 #2, 1965
- 7) Manakov, N. KH, Manashilin, V. V., Vayl, Yu. K.: *Khim Tekhnol Topliv i Masel*, 12 (1967)
- 8) McFatter, W., Meaux, E., Mounce, W. and Van Driesen, R. P.: "Advanced H-Oil Techniques" Proc. API 49 (III) (1969)
- 9) Alpert, S. B., Chervenak, M. C., Schuman, S. C. & Wolk, R. H.: "The H-Oil Process: Recent Advances", AIChE Meeting, New Orleans, March, 1969
- 10) Cities Service R & D: "H-Oil for Residual Oil Desulfurization in Japan".
- 11) Alpert, S. B., Johnson, A. R. and Lehman, L. M.: "Refinery Applications of the H-Oil Process", Proc. API, 48 (III) (1968)

気 ・ 液 ・ 固 流 動 層*

加 藤 順**

ま え が き

重油の水素化脱硫反応装置として、従来、多くの場合、固定層灌液型のものが用いられてきた¹⁻³⁾。原料油として減圧留出油あるいは脱アスファルテン油を用いる場合はとくに問題はないが、バナジウム、ニッケルなどの有機金属化合物を多量に含むところの常圧蒸留残渣油あるいは減圧蒸留残渣油を原料とする場合は、反応条件のきびしさも伴って触媒の活性低下が急速にすすみ、短期間使用後に新触媒と交換する必要が生じてくる。このため、反応運転中に操業を停止することなく、反応塔から、劣化触媒を抜き出し、新触媒を供給することによって、触媒層の平均活性を一定に維持できる反応装置として、気-液-固流動層を用いるところの H-OIL 法⁴⁾が提案された。この方法では、反応熱制御の容易さ、反応層内に局所的酸素不足状態を生起しないこと、あるいは原

料中の不純物が触媒層に堆積して、目づまりの原因となるのを防ぐなどの流動層としての特長を有しているが、反応速度が反応物濃度に依存する反応、たとえば脱硫反応では、完全混合流のため、固定層と比べると不利になる。脱硫反応では、通常、原料油空間速度は触媒層体積当たり、1.0 前後が用いられる。このため、H-OIL 法において、直径 1.59mm および 0.8mm の押し出し成型触媒を用いる、いわゆる“沸とう床 (ebullated bed)”においては、触媒粒子を沸とう状態に保つに必要な液上昇流を維持するために、ポンプなどによる液循環操作が必要となる。小粒径の触媒 (50~325 mesh) を用いる、改良型 H-OIL 法^{5,6)}では、液循環操作を必要としないが、触媒の分離にやや困難がある。

触媒粒子層の下部に、反応液およびガスを供給し、上向並流操作により、接触反応を行なわせるに当って、触媒粒子層を静止状態に保たせるときは、反応操作を停止することなく、下部より廃触媒を抜き出し、上部より新触媒の供給が可能であって、かつ押し出し流れによる反

* 昭和 45 年 11 月 12 日受理

** Sunao Kato 東京工業試験所 第 6 部