2. 部 分 酸 化 法*

——宇部プロセスを中心にして——

河 野 尚 志**

1. 結 言

重質油のガス化の概念には、水素および一酸化炭素を主として生成する高温部分酸化、オレフィンなどを主として生成する熱分解（スチーム・クラッキング）およびコークス、軽質油を主として生成するコーキング反応などが入る。部分酸化によるガス化を考えても、前述の高温部分酸化および部分酸化の発熱反応を用いる熱分解の二者がある。高温部分酸化は、高温で水蒸気、酸素（または空気）を酸化剤として重質油の C-C 結合を切断し、部分的に酸化して主として水素、一酸化炭素をうるもので、多くの場合、水蒸気改質反応と部分酸化反応が併行して生じる。重質油の場合、性状がきわめて複雑であるためガス化の基本反応や機構はなお解明されていないが、この点については森田¹⁾の報告がある。高温部分酸化は、工業的には無触媒で約 1,300°C の高温で反応することが多く、Shell および Texaco などのプロセス²⁾などの例がある。触媒を用いる場合、Ni, Co などの第Ⅷ族遷移元素金属で反応温度は 800~850°C のように比較的低い温度で反応させる³⁾。部分酸化による熱分解は、炭化水素の熱分解の観点からは、管形反応装置によるスチーム・クラッキングと本質的に同じであるが、原料の性状の複雑性のために基本反応機構の解明はほとんどなされていない。熱分解反応の化学については、功刀ら⁴⁾の報告がある。原料としてノルマル・パラフィンモデルに、反応速度的解析を、国井⁵⁾、Woinsky ら⁶⁾が実施している。

ここで紹介する宇部プロセスは、三段型の流動層反応装置を用いて、原料残渣油の部分酸化による熱分解、副生重質油・カーボンの高温部分酸化、副生重質油のコー

キング反応を、併行して実施するガス化プロセスである。すなわち後述するように最下段の高温分解炉では副生重質油・カーボンを高温部分酸化して、中段の通常分解炉では供給残渣油原料の熱分解をさせ、最上段のクエンチャーでは、生成ガスの急冷と同時に副生油のコーキングをさせる。

このガス化プロセスは、脱硫プロセスと組合せて、高硫黄含有量の残渣油から、硫黄分のきわめて少いガス燃料 (6,000~8,000 kcal/Nm³) を製造するガス化脱硫プロセスとして開発中のものである。この宇部プロセスは、元来原油からオレフィンを製造するために開発されたプロセスで、応用範囲の広いものである。宇部プロセスの概念フローを図 1 に示す。現在 250 ton (原料残渣油/日) の工業化試験装置を用いて、試験運転を実施中である。

2. 宇 部 プ ロ セ ス

2.1 プロセスの概要

フローシートを図 2 に示す。ガス化炉は、上部が生成分解ガスを冷却するクエンチャー、中部が原料残渣油を熱分解する通常分解炉、下部は副生重質油およびカーボンをガス化する高温分解炉である三段の流動層の結合したもので、それぞれスロート部に結合している。洗浄塔で分離された副生重質油はサイクロンから供給される副生カーボンと混合され、スチーム、酸素とともに強制循環流動層型の高温分解炉に供給され、1,100~1,200°C で高温部分酸化により完全にガス化される。分解ガスは粒子の一部とともに上部の通常分解炉に入り、固体粒子を流動化させる。原料油は、スチームおよび酸素とともに通常分解炉に供給され、800~900°C で部分酸化により熱分解される。分解生成ガスは、一部の粒子とともに急冷するためにクエンチャーに導入され、クエンチャーの底部側面より副生重質油を噴霧して急冷される。クエンチャー、通常分解炉および高温分解炉の流動化媒体は、同一の無機酸化物の球形粒子であり、クエンチャーにおいて粒子の表面にカーボンおよび重質物が付着する。カーボンおよび重質物の付着した粒子は高温分解炉に供給され、洗浄塔から供給される副生重質油およびサイクロンからのカーボンとともにガス化される。クエンチャーを出たガスは、洗浄塔に導かれ、カーボン等の固

図 1 宇部式ガス化脱硫プロセス

* 昭和 49 年 6 月 11 日受理

** Hisashi Kono (正会員) 宇部興産 (株)

711

図3 強制循環形流動層の模式表示

ーボンは前述高温部分酸化でガス化される。以下において上記の問題点について検討する。

2・2・1) 部分酸化による熱分解；流動化用ガスとしては、スチームおよび部分燃焼用の酸素が用いられる。部分燃焼用として酸素を用いることによる経済性が問題とされるが、宇部プロセスの場合、スチーム/油比は0.4~0.6で大型酸素製造装置を用いる場合、酸素を用いることが経済性をそこなわない。また後述するように分解炉がコンパクトになり、酸素プラントの建設費が負担とならない。宇部プロセスの場合、流動層形成粒子として、球状の無機酸化物固体粒子が用いられており、流動層形成粒子は、熱分解条件下で長期にわたって耐久性がある。重質物の層内接触時間を0.2~0.3secにして分解炉単位断面積当りの処理能力を大きくするため、固体粒子の粒径は、1.5~4.0mmφと比較的大きいものを選んだ。したがって、接触時間を0.2~0.3secにできるので、スチーム/油比を0.4~0.6にしてもコークス生成量は少ない。強制循環流を伴う流動層で球状の無機酸化物を流動化させながら熱分解を行なう場合、生成コークスの通常分解炉中の球状粒子への蓄積はほとんど認められない。

2・2・2) 強制循環型流動層；本分解炉の特徴を図3に模式的に示した。流動化用ガス体として、スチームおよび酸素を整流板を通じて層内に供給すると同時に整流板の中央部に位置するガス噴出口から、所定量のスチームをガス噴出流として直接層内に送入する。原料油は噴出孔内に取りつけられたノズルから供給される。層内の粒子群は、前記ガス噴出流により強制循環運動をして、原料油の層内への分散は良好となる。ガス噴出流の流速は25~35m/sec、層内空塔換算ガス流速は3~8m/secである。この分解炉においては、接触時間、反応温度、流動化状態等の反応操作条件がそれぞれ独立に選べ、かつ層内温度がほぼ均一であるので原料油処理量が大きい。

2・2・3) 分解ガスのクエンチャー；分解炉で生成したガスは、二次的な反応を抑制するために急冷する必

要がある。宇部プロセスでは、効果よく急冷の行なえる噴流層型クエンチャーを使用している。分解生成ガスは噴流層を形成するための流動化媒体としてスパウト部から層内に導入される。クエンチャー底部には洗浄塔で分離された副生重質物の噴出口が設けられており、液状物質の顕熱および蒸発潜熱により分解ガスは400~500℃まで急冷される。

流動化粒子としては、高温分解炉、通常分解炉に用いるのと同じ無機酸化物固体粒子を用いた。高温分解炉、通常分解炉において重質物とカーボンが一部生成するが、宇部プロセスのクエンチャーでは、これら重質物とカーボンを流動化粒子表面に凝集付着せしめ、高温分解炉に投入して、付着した重質物、カーボンを燃焼、分解し、この粒子は上部の通常分解炉に入る。このようにクエンチャーによって分解ガスを急冷すると同時に、重質物、カーボンを分解ガスから除去し同時に、コーキング反応によりリサイクル油中のカーボン、重質物の濃縮を防止する。粒子の循環量は原料油に対して重量比で0.1~0.5程度でよく、大量の粒子循環は不要である。

スチームによる熱回収は洗浄塔コンデンサーにおいて行なうことができる。

2・2・4) 高温部分酸化；クエンチャーで重質物、カーボンの付着した粒子は、溢流管によりクエンチャー外に取り出され、粒子循環パイプ中を重力により下降し高温分解炉に投入される。高温分解炉では粒子に付着した重質物ならびにカーボンのほかに洗浄塔で分離され、カーボンと混合された副生重質油が高温部分酸化によりガス化される。

2・3 原料油中の硫黄化合物の硫化水素への転化率

高硫黄含有率の原料油を用いた場合、熱分解により生成した水素と原料油中の硫黄化合物とが反応し硫黄換算大部分が硫化水素に、少量が亜硫酸ガスに転化することが物質収支からえられた。副生液状炭化水素の硫黄含有率は、供給原料油とほぼ同じである。生成ガスは硫化水素、亜硫酸ガスの回収装置で除去した後、硫黄分はほとんどない燃料ガス（硫黄含有率重油換算0.02%）として使用できる。生成ガスから分離された硫化水素の亜硫酸ガスはクラウス反応により単体硫黄として回収し、硫黄分は熔融状態の硫黄として回収する。副生軽質油は水素化脱硫し、燃料として用いることもできるがそのまま分解炉にリサイクルしてガス化することも可能である。

生成燃料ガスの総発熱量は、6,000~8,000kcal/Nm³と高く、オレフィン系およびパラフィン系ガスが発熱量の大部分を受けもつが、約20vol%の水素も共存するため、燃焼性のすぐれた高発熱量のガス燃料である。良好な燃焼性は燃焼実験から確認できた。火炎はyellow flameである。

カフジ常圧残渣油（硫黄含有率3.5%，350℃留出分

図4 重質油の軽質化およびガス化を含むプロセスの一例

20 vol%) を原料油として用いて、通常分解炉、高温分解炉で得られた分解生成ガスの組成の一例を表2に示す。

宇部プロセスのガス化脱硫への応用により、つぎのような技術的、経済的波及効果が期待できる。

(1) 高硫黄油、高硫黄アスファルトなどの重質油を原料として無公害ガス燃料がえられ、資源の有効利用が図られる。

(2) コンビナート各社に対して、燃料ガスを供給すれば、それぞれの工場における亜硫酸ガス対策は不必要になり、コンビナートにおける大気汚染防止に寄与する。

(3) 量的に限度が予想される LNG, LPG, 低硫黄原油などの低硫黄燃料とコスト面で同等またはそれ以下であり、しかも量的拡大が十分に期待できるため、エネルギー源の低硫黄化に寄与するもの大なるものが期待できる。

3. 宇部式ガス化プロセスの応用¹⁴⁾

宇部プロセスは、系内で生成した重質物、コークスはすべて高温分解炉で分解ガス化されるので、closed loopで粗悪な重質油を処理できる。この点を利用し、分解温度を500~700℃に低下させ、ガス化率を低くすることにより、燃料ガス、軽質油併産型のプロセスが成立す

表2 ガス化系の出口ガス組成例

供給成分	kg	生成成分	kg
残渣油	1000.0	H ₂	26.1
酸素*	531.5	CH ₄	119.7
スチーム	556.9	C ₂ H ₂	13.2
		C ₂ H ₄	216.2
		C ₂ H ₆	20.0
		C ₃ H ₆	68.1
		C ₃ H ₈	3.1
		C ₄	45.7
		C ₅ *	70.8
		CO	335.5
		CO ₂	560.1
		Ar	1.9
		N ₂	26.1
		H ₂ S 他	41.7
小計			1548.2
		軽質油	90.5
		スチーム	449.7
小計			540.2
合計	2088.4	合計	2088.4

* 純度 95 vol %

る。

宇部式ガス化脱硫装置を用いた重質油の軽質化プロセスの石油精製との結合を20万BPDの工業装置を想定した場合をブロック図として図4に示す。

なお本プロセスが元来オレフィン製造用に開発されたことからわかるようにガス化炉の分解条件変更によりオレフィン製造用に応用することもできる。

文 献

- 1) 森田: "重質油のガス化", p. 29, 燃料協会 (1973)
- 2) 野島, 若林: 石油学会誌, 15, 1 (1972)
- 3) 森田: 石油学会誌, 4, 830 (1961)
- 4) 功刀, 相馬: 石油学会誌, 11, 170 (1968)
- 5) 国井, 岡安: 化学工学, 31, 800 (1967)
- 6) Woinsky, S. G.: *I. E. C., Process Design and Develop.*, 7, 529 (1968)
- 7) Matsunami, D., Y. Suzuki, G. Nawata and H. Kono: *Hydrocarbon Processing*, 49, 121 (1970)
- 8) 松波, 河野: 日化協月報, 23, 361 (1970)
- 9) Wengler, J. and H. Zeininger: *Chem. Ing. Tech.*, 33, 301 (1961)
- 10) 松波, 河野: 石油学会誌, 11, 523 (1968)
- 11) Suzuki, Y. and H. Kono: *Japan Chem. Quarterly*, 5, 12 (1969)
- 12) Steinhof, A., O. Frey and H. Nonnenmacher: *Proc. 6th World Petrol. Congress, Section IV, Paper 11* (1963)
- 13) 功刀, 国井: ペトロケミカルエンジニアリング, 1, 8 (1972)
- 14) 松波, 河野: 石油と石油化学, 17, 107 (1973)