重質油の分解・ガス化・脱硫技術*

山 口 隆 章**

1. はじめに

わが国の大気汚染とくに硫黄酸化物による汚染は、工業が盛んになりはじめた昭和30年代後半から、次第にとり上げられ、問題にされ始めてきた。その後昭和40年になって硫黄酸化物の環境濃度の測定も多く行われるようになり、昭和37年に制定された「ばい煙の排出の規制等に関する法律」に代わって昭和43年には「大気汚染防止法」として公布され、その後数次の改正を経て今日の姿となったことは周知のとおりである。

現在の大気汚染防止法による硫黄酸化物の規制はいわゆる“K”値規制と言われる。一種の排出規制であるが、近い将来地域毎の総排出量規制が併用して行われることになるようであるし、すでに一部地方自治体では総排出量規制を実施しているところもある。

このように硫黄酸化物の排出規制が行われる根拠は、昭和44年に公布された「硫黄酸化物に係る環境基準について」により、おおむね日本全国において1時間値の年間平均値が0.05ppmをこえないことを目標とするものであった。環境濃度0.05ppmとは英国における疫学的調査による有症率5%をもととするものであるが、日本においては、硫黄酸化物の汚染が軽微またはほとんど無い地区で有症率3%とし、これをもととして環境濃度0.04ppm(1時間値の24時間平均値)を定めたものである。この値は前記の1時間値の年平均値0.05ppmにくらべ0.012~0.015ppmに相当するから、今回(昭和48年5月に)定められたこの新環境基準は従来にくらべ1/3~1/4となるものである。

以上のような決定にもとずいて、新環境基準の達成を昭和52年度末(昭和53年3月)としているが、そのための、日本における燃料の低硫黄化の目標が定められなければならない。昭和48年9月に発表された“昭和52年度における低硫黄化目標と手段(試算)”,表1によれば、燃料の使用量は約2.2億KL,平均硫黄分は0.55wt%となっている。ただこの試算の前提には昭和46年度に対して需要の伸び率を約10%としたことであり、また輸入される原油の種類も当時と大幅に変わらないということである。しかし不幸にも、この直後の11月ごろ

から、いわゆるエネルギー危機がおり、日本の産業の将来予測が極めて樹てにくい情勢になってきたことから、あらためて計画の変更を迫られていると思われる。

いずれにしても、当然昭和52年度末を目標とする新環境基準の達成は不変であることからみて、需要の減退から、低硫黄化の目標値に修正が加えられることはあっても、その傾向は変わらないであろうし、またそれに対応する燃料の低硫黄化の手段は研究調査しておく必要はあろう。

2. 燃料の低硫黄化の手段

燃料の低硫黄化の手段は、現在では重油原料の水素化脱硫法が主流である。すでに周知のとおり、重油の水素化脱硫法には間接脱硫と直接脱硫とがある。間接脱硫の原料は主として減圧軽油で、脱硫限界は0.2~0.3wt%である。しかしこの場合脱硫減圧軽油の1/2程度の減圧残油が未脱硫で残るから、両者を混合して常圧残油相当の重油を製造する場合には、中東系原油で一番硫黄分が低いアラビアンライト原油を使っても、この重油中の硫黄分は1.6~1.7wt%である。したがって過密地域などの低硫黄燃料使用地域に対する供給手段としては、この方法は好ましいものとは言えない。

一方直接脱硫は、現在までのところ日本においては7基約23万バレル/日の能力のものが運転中であるが、いずれも原料は常圧残油で、脱硫限界はおおむね1.0

表1 昭和52年度における低硫黄化目標と供給手段(試算)

低硫黄化目標			供給手段		
区 分	数 量 [万 KL]	平均硫黄分 [wt %]	区 分	数 量	平均硫黄分 [wt %]
過密地域	4,052	0.27	低硫黄重油	2,721	0.60
既汚染地域	11,351	0.38	排煙脱硫	2,720	0.3
要対策地域 (上記計)	15,403	0.35	輸入C重油	4,251	0.7
その他地域	4,777	0.80	輸入A重油	320	0.75
上 合 計	20,180	0.46	LNG, LPG, NGL*	1,259	0
農林、水産、 運輸、船舶	1,702	1.65	天然ガス等	380	0
			軽質油**	759	0.1
			脱硫・分解油	9,472	0.67
合 計	21,882	0.55	合 計	21,882	0.55

* Natural Gas Liquid

** 生だしナフサ

* 昭和49年5月7日受理

** Takaaki Yamaguchi(正会員) 日本石油(株) 環境保安室

図1 残油の分類

wt % 程度である。もっともここ一、二年来、日本の将来の低硫黄化の傾向を配慮して、外国の重油脱硫プロセスオーナーは、鋭意設計と研究を重ね、常圧残油直接脱硫によって、脱硫限界は0.5 wt %、0.3 wt %まで可能であるとして説明している。ただし設備費（反応塔基数、触媒量、空間速度など）、運転費（おもに水素消費量）などは当然多くなる。

減圧残油の直接脱硫はまだ工業規模で運転しているものはない。常圧残油を処理する以上に設備費、運転費が高いが、間接脱硫との併用によって、常圧残油直接脱硫法にくらべ大きな脱硫効果は期待出来る。

いずれの直接脱硫法を採用するにしても、最も重要な点は原料原油の性状であって、普通一般には原油に含まれるアスファルテン、金属分の含有量が多いときには触媒の劣化、カーボンの堆積が多く不適当であるとされ、原油銘柄別には、イラニアンヘビー、アラビアンヘビー原油などは直接脱硫に不向きであると言われている。ただし不可能と言うことではなく、設備費、運転費の高騰を考慮しなければ水素化脱硫が行い得ないものではない。

したがって最も経済的かつ脱硫効果をあげ得るアラビアンライト、クエート、アラビアンメディアム原油からの脱硫原料が望ましいとされている。しかしこのような原油を全輸入に頼っている日本としては、日本の望む時期に望む量が、妥当な価格で入手し得るかと言うことは保証の限りではないから、当然脱硫に不適当な原油からの重油も相当に低硫黄化し得るための手段を考える必要があり、またこれまでも種々研究、検討されて来た。この手段を一括して重質油の分解ガス化・脱硫法と呼んでいるが、ここで重質油とは主として減圧残油またはそれより重質（溶剤脱れきアスファルト）の成分を言い、分解・ガス化は分子量の大きい重質油を分子量の少ない炭化水素に転換させることで、最大限の分解はメタン等のガスとするガス化を言うものである。そしてその結果生成した各種成分には当然硫黄分が、最も軽質のものとして硫化水素あるいは二酸化硫黄として、それより重質のものは炭化水素と結合して、存在するから、脱硫が必要である。以下各方法について詳述する。

3. 重質油（減圧残油）の非分解処理法（溶剤抽出法）

常圧残油を減圧蒸留で減圧軽油と減圧残油とに分け、さらに減圧残油をプロパン、ペンタン（またはブタン等）により抽出して抽出油とアスファルテンに分別する（図1参照）。このように蒸留、抽出等の手段によって、アスファルテンを分離すると、油分、マルテン等は比較的水素化脱硫触媒に害を与える金属分、アスファルテンの含有量が少なくなるので、直接脱硫装置にくらべ、装置の設備費、運転費が低廉ですむことになる。脱れき油としてのマルテンの収率は溶剤の組成、抽出温度により相異なるが、対減圧残油40~70%であり、溶剤が重くなるほど（プロパンよりブタン、ブタンよりペンタンの方が）収率は多くなり、また抽出温度が多くなるほど収率は上がる。しかし一方収率が多くなれば当然マルテン中の金属分、アスファルテンが多くなり脱硫の困難性が増加する。このマルテンは減圧軽油よりも金属分、アスファルテンは多いから（表2参照）、マルテンの脱硫条件は減圧軽油の場合より苛酷にはなるが、常圧残油の直接脱硫よりはるかに温和であると言える。

脱れき油処理の場合最も問題であるのはアスファルテンの処分である。アスファルテンは分子量が相当大きく、針入度10以下、硫黄分5~8 wt %で炭素状であるため、一般の製品（アスファルト）としての規格は満足しないので、コークス原料、あるいは金属回収（バナジウムとニッケルの合計含有量は数百 ppm である）用原料として使用するなど、石油製品以外の用途を考える必要がある。

4. 重質油（減圧残油）の分解処理法

分解処理法には前述のように分解をある程度にとどめて軽質液状炭化水素を多く、ガス状炭化水素を少なく採取する方法と、分解を出来るだけ促進させてガス状炭化水素を多く採取するガス化法に大別される。これらの一覧を表3に示した。

4.1 HOC, Black Oil FCC（接触分解法）

減圧残油を一定比率で原料に混入し持続的に流動接触分解装置に送入し、接触分解によって最終的に分解ガス、分解軽油、分解ガソリン、コークスに転換するのが本法である。この場合の問題点は、第1に減圧残油に含まれるアスファルテンが接触分解によってコークスに多く転換し、これが触媒上に付着するので、触媒再生塔における熱負荷を増大させ、結果的に再生塔温度の上昇を招来する。再生塔の設計温度は材質上、強度上、触媒活性の維持上一定値以下となっているため、これを越える

表2 各種原油別、留出油、残油の性状の1例

スロ	アラビアン ライト	アラビアン メデウム	アラビアン ヘビー	イラニアン ライト	イラニアン ヘビー	クエート	カフジ
原油、比重	0.851	0.879	0.885	0.852	0.870	0.879	0.885
粘度 [CST @ 50°C]	4	7	12	4	7	7	12
硫黄分 [wt %]	1.7	2.6	3.0	1.4	1.7	2.5	3.0
窒素分 ["]	0.09	0.13	0.18	0.12	0.22	0.13	0.18
金属 V [ppm]	13	28	55	35	100	30	56
Ni [ppm]	4	7	15	10	30	7	19
常圧残留収率 (対原油) [vol %]	43.5	51.5	55.5	42.5	50.0	49.5	55.5
比重	0.947	0.967	0.984	0.954	0.962	0.969	0.985
粘度 [cst @ 50°C]	150	300	2,000	250	400	250	2,000
流動点 [°C]	+5	+5	+5	+15	+15	+5	+10
硫黄分 [wt %]	3.0	3.9	4.2	2.3	2.4	3.8	4.2
窒素分 ["]	0.18	0.22	0.28	0.24	0.38	0.22	0.28
n-ヘプタン不溶分 [wt %]	2.0	2.7	6.9	2.0	3.7	2.6	6.9
金属 V [ppm]	30	48	82	57	175	54	82
Ni [ppm]	10	16	28	28	54	15	28
減圧軽油 (TBP 650-1,000°F)							
留出範囲 [vol %]	56.5~84.0	48.5~78.5	44.5~70.0	57.5~84.0	50.0~80.0	50.5~78.5	44.5~70.0
収率 (対原油) [vol %]	27.5	30.0	25.5	26.5	30.0	28.0	25.5
比重	0.913	0.915	0.916	0.912	0.914	0.915	0.916
粘度 [CST @ 50°C]	28	30	33	25	29	29	33
流動点 [°C]	30	30	30	35	30	30	30
硫黄分 [wt %]	2.1	2.6	2.6	1.5	1.6	2.5	2.6
窒素分 ["]	0.04	0.05	0.06	0.13	0.14	0.05	0.06
n-ヘプタン不溶分 [ppm]	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
金属 V [ppm]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ni [ppm]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
減圧残留 (TBP 1000°F @)							
収率 (対原油) [vol %]	16.0	21.5	30.0	16.0	20.0	21.5	30.0
比重	1.011	1.040	1.045	1.023	1.033	1.040	1.045
粘度 [CST @ 98.9°C]	900	2,850	4,000	1,150	4,000	2,700	4,000
硫黄分 [wt %]	4.5	5.3	5.3	3.4	3.3	5.3	5.3
窒素分 [wt %]	0.40	0.42	0.45	0.40	0.70	0.42	0.45
n-ヘプタン不溶分 [wt %]	5.0	6.0	12.0	5.0	8.5	5.5	12.0
金属 V [ppm]	65	100	140	135	400	110	140
Ni [ppm]	20	30	45	65	120	30	45
脱れき油							
収率 (対原料-上記) [vol %]	47.2			37.7	40.0	60.0	50.0
硫黄分 [wt %]	2.3			1.9	2.1	3.5	3.6
金属 V [ppm]	1.1			3.0	17	15	10
Ni [ppm]	0.2			1.4	6.5	4	2
脱れき装置アスファルト							
収率 (対原料-上記) [vol %]	52.8			62.3	60.0	40.0	50.0
硫黄分 [wt %]	5.2			4.5	4.3	8.1	7.4
金属 V [ppm]	99			273	710	240	200
Ni [ppm]	21			88	200	65	60

温度で運転することは許容されない。したがって余剰熱量を何らかの手段で再生塔より除去する必要がある。これにはいくつかの方法があり、一つは除去する熱を有効利用するため再生塔内部か外部に熱触媒を加熱源とするスチーム発生器を設置する方法であり、他の方法は触媒層に冷却用として噴射水を入れる方法がある。前者の場合は触媒を扱うため高温でかつ摩耗を受けやすく、またスチームは高压であるから、構造上、材質上特別の配慮が必要である。後者の場合は設備的に特別大きな投資を必要としないが、冷却熱を回収出来ないこと、水の消費を伴うこと、再生塔廃ガスの量がふえ塔内ガス速度が増加すること、スチームによる触媒の細粒化、劣化をおこすことなどの欠点がある。

表3 重質油分解の各種プロセスと問題点

プロセス名	目的	問題点
HOC (Heavy Oil Cracking) Black Oil FCC Flexi-Coking	流動する触媒でガソリンを主とする軽質分に分解する	生成コークスが多い 触媒の劣化 排ガス中の SO _x
Visbreaker	熱分解により低粘度低流動点の油を作る	分解油の収率が低い 生成コークスの処理
Delayed Coker	熱分解によりガス、液留分塊状コークスにする	塊状高硫黄コークスの利用
Partial Oxidation	いわゆる完全ガス化法で分解により水素、燃料ガスを作る	供給酸素の入手と価格、空気使用の場合低カロリーガスの利用

第2に原料(減圧残油)に含まれる金属分、アスファルテンによる触媒の汚染、劣化の問題がある。通常使用される触媒はトン当たり数十万円の比較的高価なものであるから、活性、選択性の低下した汚染触媒を使用すると、所要の性状の製品が必要な収率で取得出来ないの、汚染レベルが一定以上になると一定量の触媒を装置外に取り出し、代わりに新触媒を補充する必要がある。運転費がそれだけ高くなるほか、補充した新触媒は補給時に一部細粒化して損失となるので、その分だけさらに余分に補充する必要がある。

第3は再生塔廃ガス中に含まれる硫黄酸化物とその処理の問題がある。減圧残油中には前述のように3~5wt%の硫黄分を含有するが、これは接触分解によって一部は硫化水素その他の硫黄化合物として分解製品の中に含まれ、残りは触媒とともに再生塔に送られる。再生塔では燃焼して硫黄酸化物(主として二酸化硫黄)となり廃ガス中に含まれ排出されるが、大気汚染防止法の規制値を守るためには廃ガス処理(排煙脱硫)が必要となる。

以上のような諸問題が本法には包含されているが、それぞれの対策設備を施せば、設備費、運転費ともさほど高額なものとはならない。米国ではすでに HOC プロセスとして運転中のものがある。

4・2 Visbreaker (ビスブレイカー)

ビスブレイカーは元来通常含ろうの常圧残油を原料として、熱分解フラッシュによって出来るだけガス、ガソリン分を少なく、分解軽質軽油分を多く採取する一種の熱分解法として開発された。

減圧残油を原料とする場合には、単独では重質すぎるので、一定比率で常圧残油、減圧軽油などを混合し、若干軽質化する必要がある。重質原料(減圧残油のみ、あるいは軽質分の混合比率が低い)を処理するときは加熱炉の加熱管、輸送管、精留塔などに、熱分解反応によって生成したコークス(重質炭化水素)が堆積して通路断面を狭くし、伝熱率を低下させ、圧損失を増大せしめるなどいくつかの問題を生じさせることとなる。それは通常は常圧残油を処理する場合でも分解軽油など軽質分を再循環して出来るだけコークスの生成を抑制するようにしているので、重質原料を使用するときはさらに再循環比率を相当に上げ、出来るだけ温和な条件で運転する必要があり、それだけ運転効率が低下することは止むを得ない。このような手段をとってもコークスの生成によって運転期間が制約を受け長くても6ヶ月位と言われている。

含ろう常圧残油を処理した場合分解軽油より軽質成分(分解ガス、分解ガソリン等)の収率はおおむね50%程度であるから、中東系の非含ろう減圧残油を処理した場合の収率はさらにはるかに少ないものと思われる。したがって本法は減圧残油処理には余り適当な方法であると

は言えないようである。

4・3 Delayed Coker (ディレードコーカー)

減圧残油を熱分解によってガス、軽質油分、コークスに転換する方法である。500℃程度に加熱した減圧残油をコークスドラムに逐次送入すると、ここで熱分解により塊状コークスがたまり、分解ガス、分解ガソリン、分解軽油はドラム上部より精留塔に入り、各成分に分かれる。コークスドラムがコークスで充満したら、原料の張り込みを他のドラムに切り替え、このドラムに水を噴射して冷却すると同時に、水とともにコークスを外に排出させる。排出させたコークスは粉状をわずかに含む塊状コークスであるが、問題は形状よりも性状である。減圧残油に含まれる硫黄分は多いが、本法により生成するコークスの硫黄分は原料中のそれより多いので、高硫黄コークスとなりその利用先が問題である。

一方分解ガス、ガソリン、軽油はそれぞれ硫黄化合物を含み、かつ不飽和分に富むので、脱硫、精製の必要があることは熱分解プロセスによって生成した他の場合の製品と同様である。

4・4 Flexicoker (フレキシコーカー)

本プロセスも一種の熱分解法である。減圧残油を高温の粉状コークスが流動する反応塔内に送入し、接触させると熱分解し、分解ガス、ガソリン、軽油分と粉状コークスが生成する。同じコークス製造プロセスであるディレードコーカーと相異するところは生成コークスが塊状と粉状との相異で、粉状の方が取り扱いやすい利点がある。また原料を加熱炉等を用いて高温に予熱する必要があるないので反応塔に至る間でコークス等の生成によるトラブルが発生しないことも有利である。

反応塔内で分解した原料は分解ガス、ガソリン、軽油分は塔の上部はあるスクラッパー精留塔でそれぞれに分別されて系外に出る。一方生成した粉状コークスは反応塔下部から隣りにあるヒーターに移送されるが、この間に同伴する炭化水素をストリップングし、あわせて流動層の流動を維持するため、反応塔の下部からスチームが吹き込まれている。ヒーターでは下部からガシファイヤーから送られたガスと粉状コークスが接触して一部燃焼してコークスを昇温し、熱媒体として必要な量だけ反応塔に逆送される。一方ヒーターで燃焼に与らない余剰のコークスはガシファイヤーに送られる。ここでは下部から吹き込まれるスチームと空気の混合流で流動しながら部分燃焼してガス化される。ガスは前述のように全量ヒーターに送られる。余剰のコークスはガシファイヤーではほとんどがガス化され、灰分を多く含むわずかなコークスがバージコークスとして取り出される。

本プロセスの特長は第一に分解反応によって生成したコークスを粉状とし取り扱いに便利な形としたこと、第二にはコークスを大部分ガス化して最終的にはバージコ

図2 フレキシコカーのプロセスフロー

ークスとして対原料数%の生産収率にとどめたこと、第三には分解生成物として液体製品を高収率に得るようにしたこと、第四には分解反应用熱源に、生成したコークスの一部を燃焼して得られる熱をあてたため熱効率が良く、かつ燃焼排ガスは硫黄分を除去した後低カロリー燃料として利用するため煙突よりの排ガスとしての公害規制上の問題を生じないようにしたこと、などの特長があげられる。

ただしここで問題となるのは硫黄分、灰分の多い対原料数%生産されるバージコークスの処分で、金属分を多く含有するため金属回収原料としての利用価値はあるが具体的にその方法が出ていない点である。第二は粉体の流動と流動層における反応、および粉体の粒径調節の問題があるが、おおむね解決されていると聞いている。その他分解生成液製品は熱分解反応によって出来ているので、他のプロセスの製品と同様、精製、脱硫が必要である。

表4、図2に収率およびプロセスを示した。

4.5 Partial Oxidation (部分酸化法)

本法は非触媒方式で、原料の減圧残油をスチーム、酸素(酸素を使用しないときは空気)と混合し燃焼炉で燃焼させる。燃焼炉では部分酸化反応によって水素、一酸化炭素、少量の炭酸ガス、炭化水素ガス、水蒸気、カーボンが生成する。これらのガスは炉を出てただちに急冷され、水で洗浄してガスはスクラッパへ、カーボンは水とともに再び燃焼炉に戻される。

水素を製造する場合には、発生ガスをシフトコンバーターに送り、スチームと反応させて水素と炭酸ガスにし炭酸ガスは吸収液で吸収除去する。さらに少量の一酸化炭素、炭酸ガスを含むガスを触媒反応によってメタンに転換する。かくして水素純度98%以上の分解ガスが得られることになる。

水素を製造しない場合(合成天然ガス SNG-Synthetic Natural Gas)はシフトコンバーターを使用せず、反応で生成したガス中の硫黄化合物(主として硫化水素)を吸収除去し、つぎに炭酸ガスを除去し、最後にメタネーターによってメタンを多く含有する燃料ガスを製造する

表4 フレキシコカーの生成品収率と性状

		アラビアンラ イト減圧残油	イラニアンベ ビー減圧残油
C ₁ ~C ₄ ガス	[wt %]	11.7	11.8
分解ガソリン	[wt %]	11.2	11.0
分解軽油	[wt %]	53.7	50.8
バージコークス	[wt %]	1.1	1.2
コークスガス (重油相当)	[vol %]	13.1	15.5
バージコークス	硫黄分 [wt %]	1.9 以下	1.7 以下
	V+Ni [wt %]	0.8	4.3
コークスガス	低発熱量 [Btu/ft ³]	110	116

(NPR, April, 2, 1974 より)

ものである。

この部分酸化法では多量の酸素(おおむね原料と等重量の酸素)を使い発熱量の高い燃料ガスまたは純度の高い水素を得ることとしているが、燃料ガス採取が目的であるときには、酸素の代わりに空気を使用する方法が行われている。ただしこの場合の燃料ガスの発熱量は相当に低く150Btu/ft³程度となる。

空気使用の部分酸化ではガス自身の発熱量よりもガスの有する圧力(燃焼炉の圧力は相当に高くし得る)、顕熱を有効に利用するため、ガスタービン(発電)との組み合わせプロセスも開発されている。

本プロセスの特長は大部分をガス化するため、脱硫、精製がしやすく、取り扱いも便利である。しかし高発熱量のガスを得るためには酸素を必要とし、空気使用の場合は低発熱量の多量のガスが生成する欠点がある。また完全ガス化と言っても当然原料の減圧残油に含まれる金属分はスラックとして除去されなければならないので、その処分が問題である。

結 び

重質油の処理は、公害対策上特に硫黄化合物低減のために今後ますます問題となることは明らかである。その方策として水素化脱硫、熱分解、ガス化等の手段が考えられすでに一部では実施されているが、このために必要とされる設備費は昨今の物価上昇もあってばう大な金額に上ると思われる。それにも増して問題であるのは、これらのどのプロセスもエネルギー多消費型であることである。昨年11月以降原油の狂乱値上りによって、数年前の8倍以上になった原油をソースとしたエネルギーを多量に消費し、品質の改善を計ること自身相当な問題である。たとえば重油の直接脱硫では対原料当り10%近いトータルエネルギーが必要であり、さらに分解ガス化プロセスではそれ以上のエネルギーを消費しなければならない。このような観点から、もう一度燃料の品質向上と、燃焼ガスの処理との比較検討をみなおしてみる必要があると思われる。