



Title	重質油熱分解装置への噴流層および流動層の応用
Author(s)	上牧, 修; 藤川, 昌久; 久郷, 昌夫
Citation	北海道大學工学部研究報告, 91, 1-12
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41532
Type	departmental bulletin paper
File Information	91_1-12.pdf



重質油熱分解装置への噴流層および流動層の応用

上 牧 修* 藤 川 昌 久* 久 郷 昌 夫*

(昭和 53 年 7 月 8 日受理)

Application of fluidized bed and spouted bed techniques to thermal cracking of heavy residual oils.

Osamu UEMAKI Masahisa FUJIKAWA Masao KUGO

(Received July 8, 1978)

Abstract

Fluidized bed and spouted bed techniques were applied to the thermal cracking of heavy residual oils in order to convert them into more valuable matter. Three types of the reactors have been developed; a dual and a single fluidized bed reactor to produce coke, a dual spouted bed reactor to produce ethylene and propylene, and a dual spouted bed reactor with three chambers to produce low sulfur fuel oil.

Basic research studies suggested that applications of these reactors to commercial operations could be successful and the fundamental results obtained in this experiment would be useful to a better understanding of the behavior of the fluidized bed as well as the spouted bed in case of applications of the thermal cracking reactors of heavy residual oils.

1. 緒 言

本論文は昭和 38 年より当研究室でおこなわれてきた噴流層および流動層を応用した熱媒体方式の重質油熱分解装置の開発に関する研究をのべたものである。

昭和 30 年頃より始ったわが国の石油化学工業はその原料を輸入依存度の極めて高い石油類としているため、その高度利用、とりわけ原油の処理工程から多量に副生する重質残渣油の有効利用法の確立が当初からの重要な課題であった。ところで重質油からより付加価値の高い製品を製造する方法には分解法、溶媒抽出法などがあるが、経済性やプロセスの融通性などの点から、分解法が最も将来性のある方法と考えられており¹⁾、熱分解法を中心に種々の装置が開発されてきた^{2,3)}。

本研究では気固の接触装置として多くの利点を有する流動層と噴流層の技術を重質油の熱分解装置に応用した場合に、その特徴が最大に発揮されることに着目し、その時点での要請に応じて、次に示す 3 つのタイプの新しい反応装置の開発を試みた。

(1) 連続工程での処理が最もむずかしいとされているタールピッチの処理法が確立できれば、原

* 応用化学科第一講座

油ならびに減圧残油などの重質残渣油も容易に処理することが可能となることに注目し、まずタールピッチの熱分解によって炭素材としてのピッチコークスの製造を目的として二塔式流動層および単塔式流動層の熱分解装置を開発した。

(2) 昭和40年代前半には、ナフサや灯油を原料とするエチレン製造の大型プラントの建設がすすんだため、ナフサの価格が急騰し、そのため価格の安い重質油からのエチレンの製造技術の開発が要請された。本研究ではこれに対応するため、重油のみならず、直接原油からもエチレンの製造が可能な熱分解装置の開発を試み、新形式の噴流層熱分解装置を開発した。

(3) 昭和40年代後半におけるエネルギー消費量の増大とオイルショックがもたらした資源の有効利用と硫黄化合物による環境汚染の問題を解決するため、本研究では特に直接脱硫が不可能でかつ硫黄含有量の多い減圧残油からの低硫黄燃料油の製造に着目し、そのための熱分解装置として二塔三室式噴流層装置を開発した。

そしてこれらの装置による重質油の熱分解実験により、これらの反応器が工業装置への適用の可能性を有することを明らかにした。

2. 二塔式流動層熱分解装置によるタールピッチの熱分解

重質油の熱分解反応では分解生成物の重合による炭素の析出が著しいため、装置の安定操作上析出炭素によるトラブルを解決する必要がある。その方法として(1)炭素として析出してくる成分はすべてコークスにしてしまい、それを製品とする方法と(2)熱分解反応を高温、短時間でおこない、炭素の析出をできるだけ抑える方法の2つが考えられる。本研究ではまず最初に析出炭素を製品として回収することによって、炭素の析出によるトラブルを避ける方法を採用した二塔式流動層反応装置を作成し、緒言にのべた目的から炭素質を多量に含むタールピッチを原料にえらんで実験をおこなった。

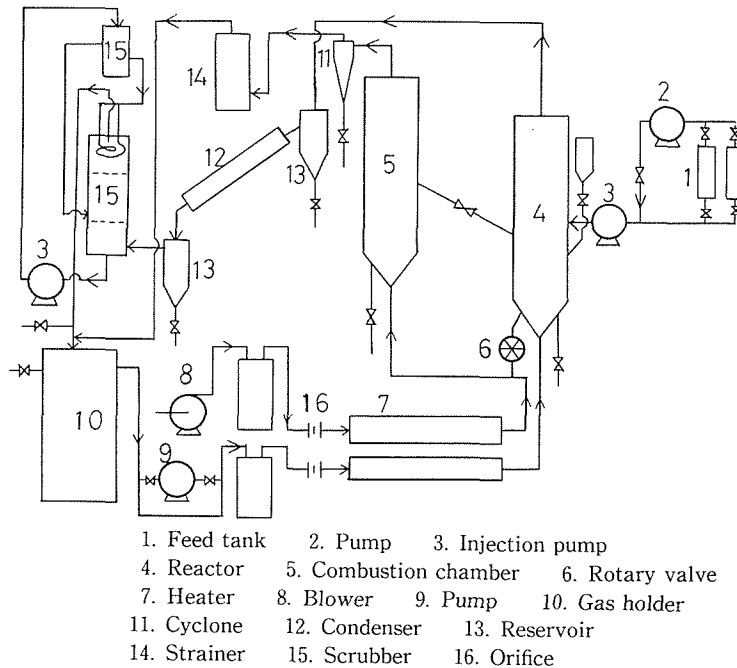


Fig. 1 Schematic diagram of a dual fluidized bed reactor.

2. 1 二塔式流動層熱分解装置

二塔式流動層熱分解装置は Fig. 1 に示すようにタールピッチの熱分解塔とコークスの燃焼塔の二つの反応器から成っており、コークス粒子が熱媒体として両塔間を循環している⁴⁾。燃焼塔は内径 105 mm、反応塔は 143 mm であり、できるだけ少ないガス量で粒子の流動化をおこなうため、反応塔、燃焼塔ともガスの分散器を使用しない拡散形流動層が用いられている⁵⁾。燃焼塔の流動化ガスには空気を、反応塔の流動化ガスには空気とコークスより生成した燃焼塔の排ガスを循環して使用した。タールピッチの濃度が 70 wt% になるようにソルベントナフサに溶解した原料をノズルによって反応塔内の高温のコークス粒子上に噴射して熱分解反応をおこなわせ、種コークス(35~65 メッシュ)上に炭素を析出させる。この反応塔のコークスはロータリーバルブによって燃焼塔へ送られて空気によってその一部が燃焼されて高温となり、圧力差によって再び反応塔へと戻され、反応塔の温度を維持している。過剰となったコークス粒子は製品として系外へ取り出される。

本実験装置でのタールピッチ〔軟化点 68.5℃、密度 1.29 (100℃)〕の処理量は毎時約 1 kg であり、循環コークス量は毎時約 13 kg である。

2. 2 二塔式流動層熱分解装置による実験結果および解析

本実験装置による分解生成物の収率(対タールピッチ wt%)と熱分解温度の関係を Fig. 2 に示す。本装置でのタールピッチのコークス化率は 63~68% であり、そのうちの製品コークスの収率は Fig. 2 に示されるように約 35% であり、燃焼に使われるコークス量は約 30% である。また分解生成油の収率は 27~29%、ピッチガスの収率は 5~9% である。製品コークスは灰分約 1%、揮発分 3~7% であって、炭素材として利用できるものである。

この二塔式流動層熱分解装置では、コークス粒子を熱媒体として反応塔と燃焼塔間に循環させる方式を採用したが、この方式

の最大の利点は塔内温度を均一に保つことができるうえ、炭素が析出してもそれを系外に取り出せるので、析出炭素によるトラブルが生じないことである。しかしこの方式の装置では反応熱を得るためのコークスの燃焼に必要な空気量と熱媒体粒子を反応塔から燃焼塔へ輸送するのに必要な空気量とさらに燃焼塔の粒子の流動化に必要な空気量との 3 つが一致しなければならず、操作条件がかなり制限されることが認められた⁴⁾。

3. 単塔式流動層熱分解装置によるタールピッチの熱分解

第 2 章にのべたように二塔式の流動層熱分解装置では反応塔と燃焼塔が分離しているため装置の運転条件に余裕がないとともに反応塔の流動化ガスとして燃焼塔の排ガスを循環して使用したため、分解生成油の凝縮回収が比較的困難なうえ、生成ガスも希釈されて工業的に利用できなくなることが認められた。そこで一つの反応器内で原料油の熱分解反応と析出炭素の燃焼とを同時

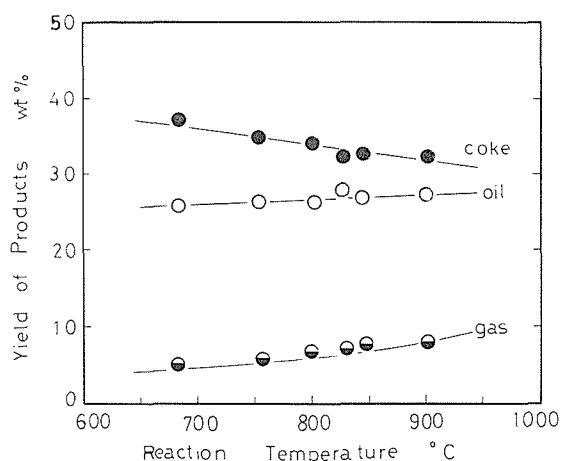


Fig. 2 Effect of reaction temperature on yield of products (1)

におこなわせるとともに、さらに酸素を混入した水蒸気を流動化ガスとすることによって上記の欠点を解決した単塔式流動層熱分解装置の開発を試みた⁶⁾。

3. 1 単塔式流動層熱分解装置

本方式の反応装置のフローシートを Fig. 3 に示す。

反応塔は内径が105 mmであり、塔底部には流動化ガスを整流するため多孔板が設置されている。本装置では毎時約1 kg の原料油を処理できる。なお原料油の組成およびその反応塔への噴射法は第2章の場合と同様である。酸素を混合した水蒸気を約600℃に加熱して反応塔の底部に送入し、塔内のコークス粒子(65~80 メッシュ)を流動化の状態に保つ。反応塔内の流動層下部では反応速度の非常に大きいコークスの燃焼反応が起こり、反応に必要な熱量を供給している。一方原料油のタールピッチは流動層上部のコークス粒子上に噴射され、熱分解を受ける。分解生成物および水蒸気は凝縮器で液体となって受器に集められ、その後蒸留によって生成油が分離回収され、また過剰のコークスは排出管により系外へ取り出される。

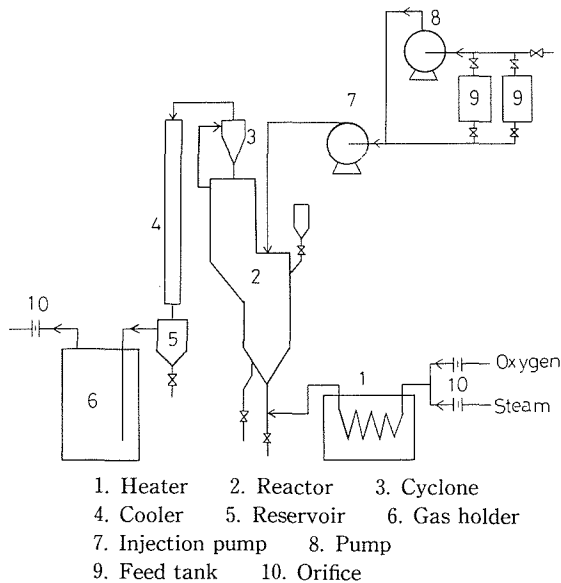


Fig. 3 Schematic diagram of a single fluidized bed reactor.

3. 2 単塔式流動層熱分解装置による実験結果および解析

本実験では反応生成物の収率と性状に及ぼす実験条件の影響をしらべた。実験結果の一例として分解生成物の収率に及ぼす熱分解温度の影響を Fig. 4 に示す。

この図から明らかなように水蒸気を流動化ガスとした本装置での製品コークスの収率は25~40%で、反応温度が上昇するにしたがい次第に減少していく傾向が認められる。これは析出コークスと水蒸気との間に起るガス化反応が高温ほど急速に進行して、析出コークスの一部を消費するためであると考えられる⁶⁾。分解ガスの収率は18~35%で反応温度とともに増加する傾向を示す。

これらの実験結果と第2章にのべた熱分解装置の場合とを比較してみると、本装置では水蒸気と析出炭素間にガス化反応が起るため、分解ガスの収率は3~4 倍増加している

が、その分だけ分解油と製品コークスの収率が減少することが認められる。しかし本装置では単塔式で熱損失が少ないため、燃焼に用いられるコークス量が減少する結果製品コークスの収率は

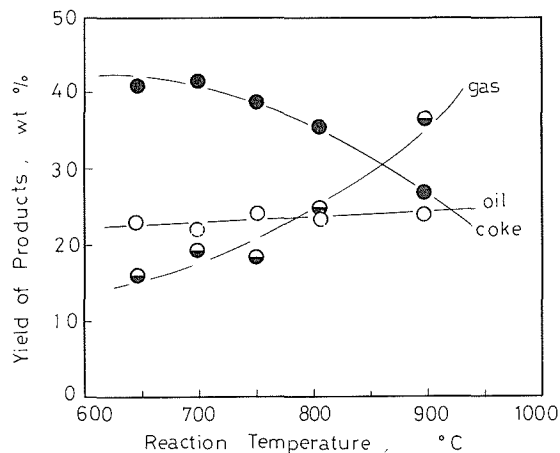


Fig. 4 Effect of reaction temperature on yield of products (2).

二塔式の場合より 800℃ 以下では逆に高くなっている。なお製品コークスの性状は二塔式の場合とほぼ同様であった。分解ガスの組成は反応温度が 800℃ をこえると水素が 40% 以上、一酸化炭素が 20% 以上となり、工業的に十分使用可能と思われる。

この単塔式流動層熱分解装置ではさきの二塔式装置で問題とされた二つの反応器間に粒子を循環させるために生ずる操作の余裕のなさが解決されたうえ、析出炭素によるトラブルも認められなかった。さらに水蒸気を流動化ガスとすれば二次的に起こるコークスと水蒸気間のガス化反応を利用して、重質油を工業的に利用価値の高い水素と一酸化炭素の混合ガスに転化できる可能性をも明らかにした。

4. 外熱式噴流層熱分解装置による重質油の熱分解

第 2 章と第 3 章でのべたタールピッチの熱分解実験結果より熱媒体粒子を使用する方式の反応器を応用すれば、重質油の熱分解装置においても炭素の析出によるトラブルは殆んど起らず、装置の運転も円滑におこなわれ、析出コークスを製品とするこの方式は重質油の熱分解装置として非常に有効であることが認められた。

そこで次の段階として緒言においてのべた理由から、重質油からのオレフィンガスの製造を目的とする熱分解装置の開発を試みた。このオレフィンガスの製造を目的とする装置ではエチレン収率の向上および析出炭素の防止の立場から高温、短時間の反応条件が要求されるので、流動層のかわりに比較的粗い粒子を安定に流動化できる噴流層に着目して、その技術を重質油の熱分解装置に応用した。

噴流層をオレフィンガスの製造を目的とする熱分解装置に応用する場合には、次に示すいくつかの利点が考えられる。

- (1) 噴流層では流動層よりも粗い粒子を処理できるため、反応塔内のガス流速を流動層の場合よりも相当に大きくできる⁷⁾。したがって熱分解をうける原料油の反応時間を短くすることが可能であり、炭素の析出を抑えることができるとともに、反応時間が短いほど有利なエチレンの製造⁸⁾を目的とする装置に噴流層は好適である。
- (2) 噴流層ではガスの分散器を必要としないため、未分解油によるガス分散器の閉塞によるトラブルなどの心配もないうえ、圧力損失も小さい。
- (3) 流動層の場合と同様に噴流層でも熱媒体粒子の表面に析出した炭素を熱源として利用できるので、炭素によるトラブルがない。

そこでまず上記の噴流層の利点を確認することおよび反応条件と生成物の収率などの関係に対する基礎データを得る目的で、分解ガスと燃焼ガスが混合しない外熱式の噴流層反応装置を作成し、原油、重油、ナフサの熱分解実験をおこなった。

4. 1 外熱式噴流層熱分解装置

実験装置のフローシートを Fig. 5 に示す。反応塔は内径が 130 mm、高さが 750 mm であり反応塔に外筒を取り付け、そこで都市ガスを燃焼させて外熱をおこなった。本装置では毎時約 4 kg の原料油を処理することができる。

流動化媒体の水蒸気を 750～850℃ に加熱して反応塔に送入し、塔内の熱媒体粒子を噴流化の状態に保つ。一方原料油はポンプによって反応塔下端で水蒸気中に吹きこまれ、反応塔で粒子と接触して熱分解をうける。反応塔を出た分解生成物および水蒸気は凝縮器で冷却されて液体となり、未分解油と凝縮水は受器に集められ、その後蒸留によってそれぞれ分離、回収される。

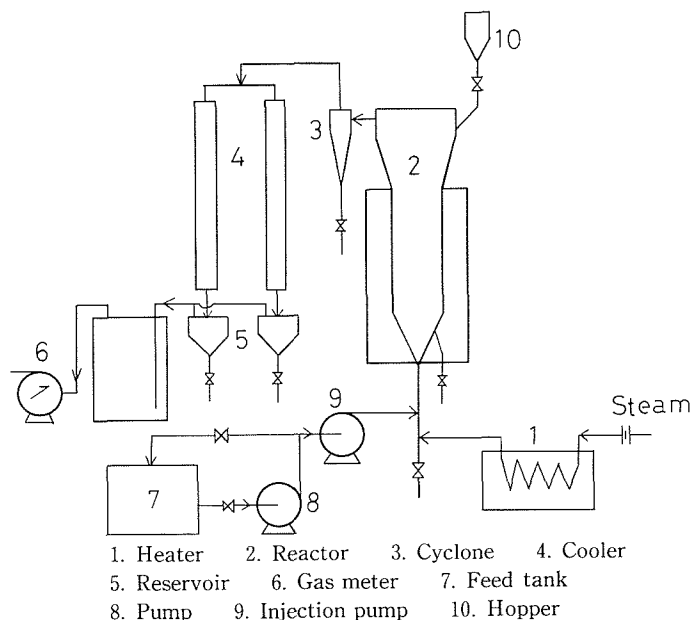


Fig. 5 Schematic diagram of an externally heated spouted bed reactor.

4.2 外熱式噴流層熱分解装置による 実験結果および解析

本実験では原料として原油、重油、ナフサの3種類を用い、分解生成物の収率と性状におよぼす反応温度、接触時間、水蒸気量、熱媒体粒子（アルミナ、コークスなど）の種類などの影響をしらべたが、実験結果の詳細は文献⁹⁾にゆずり、ここでは原油（アラビアンライト）を原料とした場合の生成物の収率と反応温度の関係を Fig. 6 に、また生成物の収率に及ぼす反応時間の影響を Fig. 7 に示した。

Fig. 6 から明らかなように分解生成ガスの収率は反応温度とともにほぼ直線的に増加し、800℃では70～75%となる。また目的とするエチレンの収率は反応温度が800℃付近で約38%の最大収率となるが、これは後に示す他の方式の熱分解装置での収率よりかなり高い値となっている。なお析出炭素量は反応時間が0.22～0.26秒と短いので、700℃以下で2%、800℃では約10%となっている。Fig. 7 には生成物の収率に及ぼす原料油の反応時

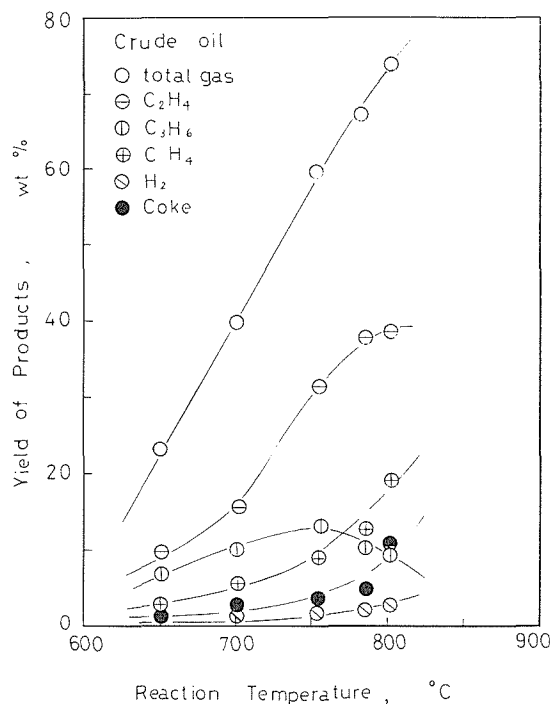


Fig. 6 Effect of reaction temperature on yield of products (3).

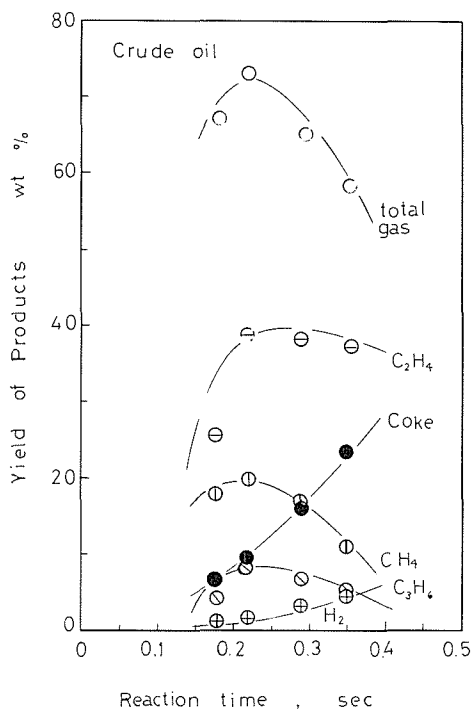


Fig. 7 Effect of reaction time on yield of products.

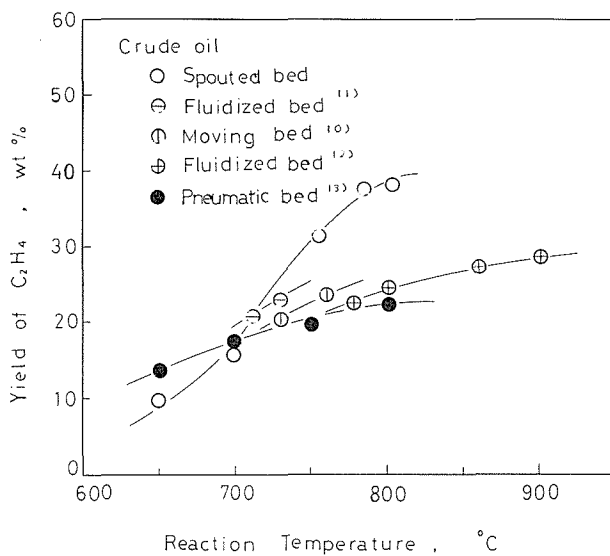


Fig. 8 Comparison of ethylene yield for a spouted bed reactor, Fluidized bed reactors and a moving bed reactor.

間の影響を示した。この図から明らかなようにエチレン収率，プロピレン収率とも反応時間に対して最大値を有する曲線で表わされ，反応時間の影響が大きいことがわかる。

この噴流層方式の反応装置による原油の熱分解実験の結果を他の方式の装置の場合^{10~13)}と比較

して Fig. 8 に示した。この図から噴流層方式の本装置が流動層などの他の装置よりも高いエチレン収率を与えることが示される。このことは各方式の装置が最適条件下で運転される場合のガスのみかけの滞留時間の比較より示される噴流層が一番短い反応時間を与えるという結果⁹⁾とも一致する。

このように高温、短時間の熱分解反応で炭素の析出を抑えつつ、エチレンを高い収率で製造する装置に噴流層は極めて適していることが明らかとなった。

5. 内熱二塔式噴流層熱分解装置による重質油の熱分解

第4章にのべたように噴流層はエチレンの製造を目的とする重質油の熱分解装置として極めて適していることが認められたので、次いで工業的装置として要求される内熱方式の反応装置の開発を試みた。本装置では原料油の熱分解によって生成する析出炭素を熱源とする熱媒体循環方式を採用することとし、さらにエチレンを含む生成ガスの希釈を防ぐため、生成ガスと燃焼ガスの混合を極力抑えるため以下にのべるような二塔式噴流層反応装置を開発した。

5.1 内熱二塔式噴流層熱分解装置

実験装置のフローシートを Fig. 9 に示す。この二塔式噴流層装置は原料油の熱分解をおこなう反応塔（内径 180 mm）と析出炭素の燃焼をおこなう燃焼塔（内径 180 mm）が分離された形式で、熱媒体粒子は連結管を通して両塔間を矢印のように循環している。反応塔と燃焼塔の両塔の中央部には図に示すように飛び上った噴流部の粒子を受けとめるための傘と粒子の流出口が取り付けられており、傘上に吹き上げられた粒子は粒子出口を通して両塔間を循環する。両塔をつなぐ連結管には粒子の移動層をつくり、この移動層がガスの流れの抵抗となって両塔間のガスの混合を防止するので、各塔をほぼ独立に操作でき、装置の運転条件に余裕がある¹⁴⁾。トレーサーガスによる測定実験により、一方の塔から他方の塔への混入ガス量は吹き込みガス量の 3~5% であることが明らかとなった。

この二塔式噴流層装置では塔内の粒子層高が循環粒子の戻り口の高さにまで達していれば、噴

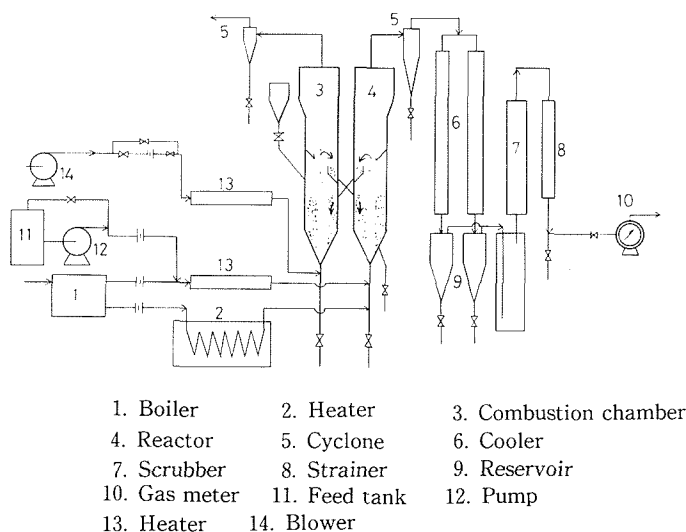


Fig. 9 Schematic diagram of a dual spouted bed reactor.

流層の特性により、両塔の層高は自動的に一定に保たれ¹⁴⁾、両塔を流れるガスの流速に大きな差が生じない限り、粒子循環は極めて円滑におこなわれることが認められた。反応塔内の粒子は約800℃に加熱された水蒸気によって噴流化されており、その上に予熱した原料油を二流体ノズルによって噴霧して熱分解をおこなわせている。また燃焼塔では400℃に加熱した空気で粒子を噴流化しつつ析出炭素を燃焼し、反応に必要な熱量を得ている。生成物の回収、分離法は第4章の場合と同様である。

5. 2 内熱二塔式噴流層熱分解装置による実験結果および解析

熱分解実験は原油、重油、灯油の3つの原料油を用いておこない、主に反応温度と生成物の収率の関係をしらべた¹⁴⁾。その実験結果の一例をFig. 10に示す。

図から明らかなように原油を熱分解した場合のガスの収率は820℃で約58%、エチレン収率は800℃で32%であり、従来報告されている流動層や他の方式の熱分解装置における収率より高い値となっている^{10~13)}。分解生成ガス中の窒素の量は2~10%であり、その測定値より燃焼塔から反応塔への混入ガス量は燃焼塔へ吹き込まれた空気量の1~5%程度と推定され、両塔間のガスシールはほぼ満足すべき状態にあるものと思われる。

以上のべたように内熱二塔式噴流層熱分解装置では反応塔と燃焼塔のガス流速と両塔間の差圧を適切に調節することにより、ガスの混合を防ぎつつ熱媒体粒子を円滑に循環でき、しかも比較的粗い粒子を使用できるため、原料油の反応時間も短いのでエチレン収率を高くすることができることを明らかにした。

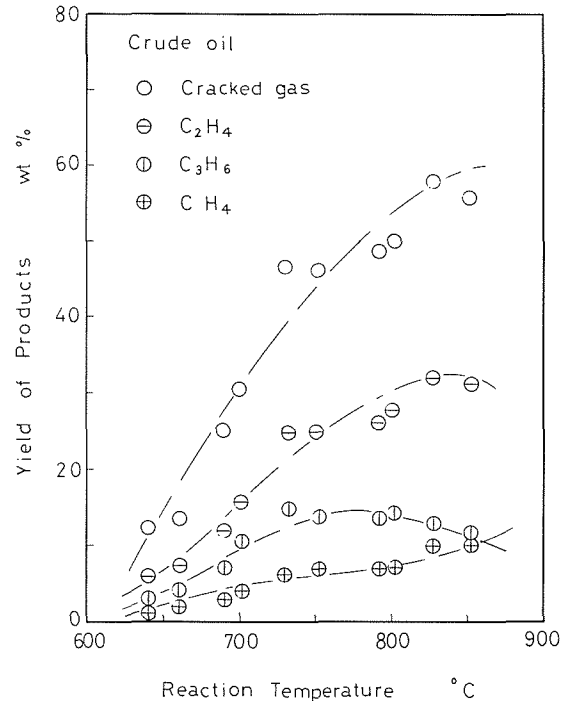


Fig. 10 Effect of reaction temperature on yield of products (4).

6. 二塔三室式噴流層熱分解装置による重質油の熱分解

すでにのべたようにオレフィンガスの製造を目的とする重質油の熱分解装置として、噴流層が多くの利点を有することを明らかにしたが、緒言にのべたように減圧残油の脱硫と軽質化による低硫黄燃料油の製造に噴流層を応用した場合には次に示す問題点を有することが認められた。すなわち減圧残油を温和な反応条件(450~600℃)で熱処理して燃料油の収率をできるだけ高めようとする場合、噴流層方式の反応装置では原料油の反応時間が短いため、未分解油により凝縮器やパイプラインの閉塞などのトラブルが起る。

そこで反応塔内における原料油の反応時間を長くするため、さきの二塔式噴流層熱分解装置の改良を試みた。すなわち二塔式噴流層装置の反応塔を二室に分け、上段に流動層、下段に噴流層の2つの粒子層を設けることによって、未分解油のコークス化の促進をはかり、未分解油によるトラブルの解決を試みた。

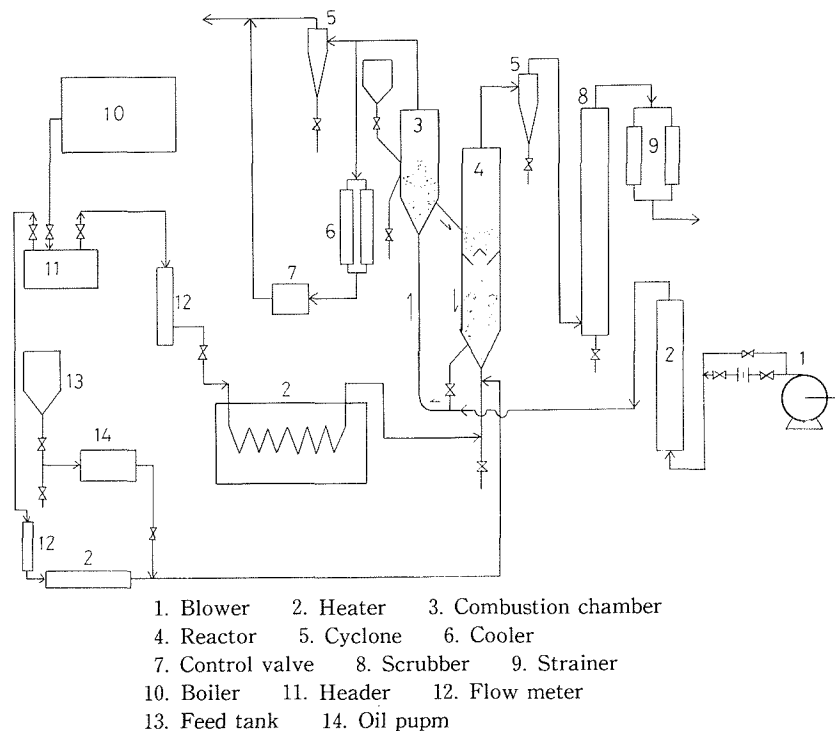


Fig. 11 Schematic diagram of a dual spouted bed reactor with three chambers.

6. 1 二塔三室式噴流層熱分解装置

実験装置のフローシートを Fig. 11 に示す。本装置でも析出炭素を熱源とする熱媒体粒子循環法を採用しており、熱媒体粒子（オリビン）は図の矢印に示されるように燃焼塔噴流層→反応塔上段流動層→反応塔下段噴流層→粒子輸送管→燃焼塔と循環している。本装置の反応塔上段の流動層に用いられているガス分配器は粒子を安定に流動化しつつ、分配器を通してなるべく多量の粒子を下段に落下することができると、ガスに同伴する未分解油によって分配器の開口部が閉塞するのを防止できる構造を有する新形式のものである¹⁵⁾。

本装置では 650～700℃ に加熱した水蒸気で反応塔（内径 155 mm）内の粒子を流動化状態に保ちつつ、二流体ノズルより減圧残油（アラビアンライト）を熱媒体粒子上に噴霧し、熱分解をおこなわせている。また燃焼塔（内径 155 mm）には 400℃ に加熱した空気を吹き込み析出炭素を燃焼させ反応熱を得ている。生成物の回収、分離は第 4 章の場合と同様である。熱分解実験中の圧力分布の測定より、装置内の各粒子層の粒子循環の起動力は十分に大きく、粒子は円滑に流れていることが推定され、装置内の温度分布からもそのことが確かめられた。

6. 2 二塔三室式噴流層熱分解装置による減圧残油の熱分解

本実験装置による減圧残油（アラビアンライト）の熱分解実験結果の一例を Fig. 12 に示す。図から明らかなように反応温度 500～600℃ で生成油の収率は 60～80% であり、液状生成物の収率が高いことおよび生成油の蒸留試験および密度測定より生成油はかなり軽質化されているうへ、硫黄分の含有量も原料油中の硫黄分含有量 4.4 wt% に対し、生成油では 3.5～4.2 wt% とかなり低硫黄化されていることが認められた¹⁶⁾。

実験時の各粒子層の温度分布および粒子循環量の値による熱計算により反応塔内の流動層と噴

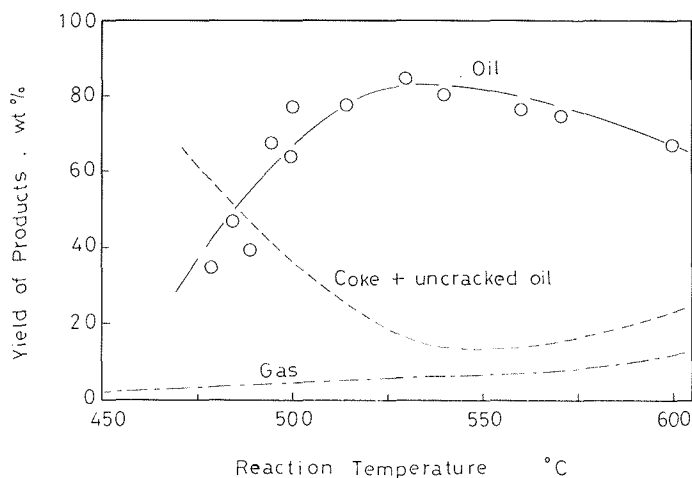


Fig. 12 Effect of reaction temperature on yield of products (5).

流層は原料油の反応率にはほぼ同じ割合で寄与していることが推定され¹⁶⁾，反応塔に流動層を付置した効果が著しいことが明らかとなった。

このように反応塔内に2つの粒子層を設けて原料油の反応時間を長くし，未分解油のコーク化の促進をはかった二塔三室式の装置では未分解油によるトラブルを防止できるうえ，温和な反応条件を採用できるので，減圧残油を高収率で水素化脱硫の原料となる軽質油へと転化できることを示した。

7. 総 括

本研究では石油化学工業において多量に副生する重質油の有効資源化を目的として重質油を熱分解処理することによって，より付加価値の高い製品へと転化することに着目し，その時点で要請された製品の製造に最適な反応装置の開発を試みた。すなわち炭素材の製造を目的とした二塔式および単塔式の流動層熱分解装置，オレフィンガスの製造を目的とした二塔式噴流層熱分解装置，さらに低硫黄軽質油の製造を目的とした二塔三室式噴流層熱分解装置を開発して，これらの反応器の工業装置への適用の可能性を示した。また本研究によって得られた重質油の熱分解反応に関する多くの基礎実験結果は熱分解反応装置の設計および運転のための貴重なデータとして広く利用できるものと考えられる。

引 用 文 献

- 1) 森田義郎：化学工学，**40** (1976)，7，p. 340
- 2) 岩村一正：石油誌，**20** (1977)，2，p. 151
- 3) 細井卓二：化学工学，**40** (1976)，7，p. 354
- 4) 上牧修，久郷昌夫：工化誌，**68** (1965)，1，p. 129
- 5) 竹田邦彦：化学工学，**21** (1957)，1，p. 125
- 6) 上牧修，久郷昌夫：工化誌，**70** (1967)，7，p. 1189
- 7) Mathur, K. B., Gishler, P. E.: *A. I. Ch. E. Journal* **1**. (1955)，1，p. 159
- 8) 平松一道：ペトロテック，**1** (1978) 1，p. 48

- 9) 上牧修, 久郷昌夫他: 工化誌, **73** (1970), 3, p. 453
- 10) Schmalfold, V. P., : *Erdoel Kohle*, **14** (1961), p. 537
- 11) Steinhof, A. et al.: *Petrol Refiner*, **42** (1963), p. 119
- 12) 河野尚他: 化学工学協会第 33 年会要旨集, p. 218 (1968)
- 13) Tmenov, D. N., Aliev, V. S., : *Khim. i Tekhnol. Topliv. i Masei.*, No.7, (1968) p. 7
- 14) 上牧修, 久郷昌夫他: 工化誌, **74** (1971), 5, p. 933
- 15) 上牧修, 久郷昌夫他: 石油誌, **20** (1977), 5, p. 410
- 16) 上牧修, 久郷昌夫他: 石油誌, **20** (1977), 5, p. 415