



JICA LIBRARY



100012093



No. 22

マイクロ  
フィルム作成

ヴェネズエラ共和国

# オリノコヘビーオイル軽質化計画調査

## 第II編 補足資料

1980年11月

国際協力事業団

鉦計工
SC
80-103(2/2)

國際協力事業団	
加入 月日 5848.22	〒1712 5668
登録番号 013448	MP1

# 目 次

頁

## 第1章 フルードローカープロセス個有事項の内容

(東亜石油株式会社作成)

1.1 軽質化プロセス個有の技術 .....	1
1.1.1 はじめに .....	1
1.1.2 プロセスの特徴 .....	1
1.1.3 プロセス開発経過 .....	1
1.1.4 プロセス特許権 .....	2
1.1.5 原料油 .....	2
1.1.6 反応原理 .....	2
1.1.7 プロセスの内容説明 .....	4
1.1.8 プロセスの収率 .....	4
1.1.9 製品性状 .....	5
1.1.10 運転条件 .....	6
1.1.11 触媒, 薬品 .....	6
1.1.12 用 役 .....	6
1.1.13 実 績 .....	6
1.1.14 プロセスの適用 .....	6
1.1.15 プロセスの利点, 問題点 .....	7
1.1.16 副製品の利用 .....	7
1.1.17 運 転 性 .....	7
1.2 軽質化プロセス利用による改質原油製造 .....	8
1.2.1 はじめに .....	8
1.2.2 検討目的 .....	8
1.2.3 結 論 .....	8
1.2.4 検討ベース .....	10
1.2.5 検討結果 .....	11
1.2.6 考 察 .....	18
1.3 副製品の利用 .....	18
1.3.1 副 製 品 .....	18
1.3.2 ボイラーの概念計画 .....	20
1.3.3 経 済 諸 元 .....	22

## 第2章 ユリカプロセス固有事項の内容

( 呉羽化学工業株式会社作成 )

2.1 軽質化プロセス固有の技術	24
2.1.1 はじめに	24
2.1.2 プロセス開発の背景と経緯	25
2.1.3 プロセスの説明	26
2.1.4 プロセスの特徴	29
2.1.5 原料油種について	31
2.1.6 プロセスの応用と分解油の利用	31
2.2 軽質化プロセス利用による改質原油の製造	32
2.2.1 はじめに	32
2.2.2 実験装置と分解テスト	37
2.2.3 分解生成物の収率と性状	38
2.2.4 改質原油製造システムの検討	43
2.3 副製品の利用	49
2.3.1 ボイラー用燃料としての利用	49
2.3.2 ボイラー用燃料以外のピッチ利用	55

## 第3章 M-DS プロセス固有事項の内容

( 丸善石油株式会社作成 )

3.1 軽質化プロセス固有の技術	60
3.1.1 はじめに	60
3.1.2 プロセスの特長	60
3.1.3 プロセス開発経過	61
3.1.4 プロセス特許権	61
3.1.5 原料油	61
3.1.6 原 理	62
3.1.7 プロセス工程図およびプロセス内容説明	63
3.1.8 プロセス収率および製品品質	66
3.1.9 触媒および薬品	66
3.1.10 用役および経済諸元	66
3.1.11 運 転 条 件	67
3.1.12 実 績	67
3.1.13 プロセスの適用	67



3.1.14	プロセスの利点と問題点	68
3.1.15	副製品の利用	71
3.1.16	運 転 性	71
3.1.17	プロセスの採用	72
3.1.18	技術の開発展望	74
3.2	軽質化プロセス利用による改質原油製造	75
3.2.1	はじめに	75
3.2.2	検 討 目 的	75
3.2.3	結 論	76
3.2.4	検 討 ベ ー ス	76
3.2.5	検 討 結 果	77
3.2.6	考 察	97
3.2.7	代 替 案	99
3.3	副製品の利用	107
3.3.1	副 製 品	107
3.3.2	輸 送 設 備	108
3.3.3	ボ イ ラ ー	109
3.3.4	収 支	111
3.3.5	燃焼特性とボイラーへの影響	113
3.3.6	ボイラーからの廃棄物	114
3.3.7	用 役	114
3.3.8	建 設 費	114
3.3.9	建 設 用 地	114
3.3.10	アスファルト燃焼法の代替案	115
第4章 共通設備の内容		
4.1	共 通 設 備	118
4.1.1	はじめに	118
4.1.2	検 討 基 準	119
4.1.3	共通設備の概説	124
4.2	フルードコーカーケース用共通設備	131
4.2.1	はじめに	131
4.2.2	検 討 結 果	131
4.3	ユリカケース用共通設備	139

4.3.1	はじめに	139
4.3.2	検討結果	139
4.4	M-DSケース用共通設備	147
4.4.1	はじめに	147
4.4.2	検討結果	149
第5章 原油サンプルの分析		
5.1	原油サンプル入手	156
5.1.1	ヴェネズエラ側への提供依頼	156
5.1.2	入手遅延の経過	156
5.1.3	輸送給スケジュール	156
5.1.4	通関、受領	156
5.1.5	サンプル原油の水切り蒸留	156
5.1.6	予備検討への分析結果の利用	157
5.2	原油分析	157
5.2.1	オリノコ原油の試験方法	157
5.2.2	オリノコ原油の試験結果	158
5.2.3	分析結果の比較	160
第6章 現地調査報告書		
6.1	第1次現地調査	162
6.1.1	緒言	162
6.1.2	調査団の構成	162
6.1.3	調査の概要	163
6.1.4	調査結果	164
6.2	第2次現地調査	165
6.2.1	緒言	165
6.2.2	調査団の構成	165
6.2.3	調査の概要	166
6.2.4	調査結果	169
第7章 残渣の燃焼		
7.1	試料	172
7.1.1	サンプル提供者	172
7.1.2	一般性状の分析	174

7.1.3 燃料のテスト .....	175
7.2 燃 焼 法 .....	175
7.2.1 微粉炭燃焼 .....	175
7.2.2 流動床燃焼 .....	175
7.3 副製品の燃焼に関する考察 .....	180
7.3.1 フールドコークス .....	180
7.3.2 BDA アスファルト .....	181
7.4 副製品燃焼のまとめ .....	183
7.5 高硫黄, 高金属含有に関する問題点 .....	183

付 録 ( ATTACHMENT )

1. JICA-1 および JICA-2 ( 第 1 次現地調査 ) .....	A- 1
2. Record of Discussions ( 第 1 次現地調査 ) .....	A- 46
3. 原油分析値 Cogollar IX-Cerro Negro Crude Oil Mixture .....	A- 59
4. JICA-1 および JICA-2 ( 第 2 次現地調査 ) .....	A- 91
5. Record of Discussions ( 第 2 次現地調査 ) .....	A-152
6. Minutes of Meetings ( 報告書説明・討議 ) .....	A-169

## GLOSSARY

°API	gravity of petroleum defined by American Petroleum Institute
BBL	barrel
BPCD	barrel per calendar day
BPSD	barrel per stream day
BTU	British Thermal Unit
°C	degree centigrade
cp	centipoise
csf	centistokes
DAO	deasphalted oil
DCF	discounted cash flow
°F	degree fahrenheit
FOE	The heating value of a standard barrel of crude oil, equal to 6.24 million BTU (LHV)
Hr or H	hour
HCR	hydrocracking (unit)
HDS	hydrodesulfurization (unit)
HTR	hydrotreating (unit)
HP	high pressure
H <sub>2</sub> Plant	hydrogen generation plant
INTEVEP	Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo
JICA	Japan International Cooperation Agency
Kcal	kilocalorie
Kg	kilogram
LAGOVEN	Lagoven S.A.
LP	low pressure
MEM	Ministerio de Energía y Minas
m	meter
m <sup>2</sup>	square meter
m <sup>3</sup>	cubic meter
MM	million
MMBTU	million British Thermal Unit
MMKcal	million kilocalorie
MMNm <sup>3</sup> /SD	million normal cubic meter per stream day
MMSCFD	million standard cubic feet per day
MW	megawatt
MP	medium pressure

<b>m<sup>3</sup>/H</b>	<b>cubic meter per hour</b>
<b>Nm<sup>3</sup></b>	<b>normal cubic meter</b>
<b>MH</b>	<b>man-hour</b>
<b>MT</b>	<b>metric ton</b>
<b>%</b>	<b>percent</b>
<b>wt.%</b>	<b>weight percent</b>
<b>vol.%</b>	<b>volume percent</b>
<b>PDVSA</b>	<b>Petróleos de Venezuela, S.A.</b>
<b>ppm</b>	<b>parts per million</b>
<b>ROE</b>	<b>rate of return on equity</b>
<b>ROR</b>	<b>rate of return</b>
<b>SCF</b>	<b>standard cubic feet</b>
<b>SDA</b>	<b>solvent deasphalting (unit)</b>
<b>SCFD</b>	<b>standard cubic feet per day</b>
<b>Sp.Gr.</b>	<b>specific gravity</b>
<b>SR</b>	<b>sulfur recovery (unit)</b>
<b>SCF/B</b>	<b>standard cubic feet per barrel</b>
<b>Ton/H or T/H</b>	<b>tons per hour</b>
<b>Ton/SD or T/SD</b>	<b>tons per stream day</b>
<b>Ton/Y or T/Y</b>	<b>tons per year</b>
<b>UHP</b>	<b>Ultra high pressure</b>
<b>US\$</b>	<b>US dollar</b>
<b>10<sup>6</sup> US\$</b>	<b>million US dollar</b>
<b>US\$/BBL</b>	<b>US dollar per barrel</b>
<b>US\$/MMBTU</b>	<b>US dollar per million BTU</b>
<b>y</b>	<b>year</b>
<b>wt.%S</b>	<b>weight percent sulfur</b>
<b>VGO</b>	<b>vacuum gas oil</b>

## FIGURES

FIG.	Title	Page
1.1	Simplified Process Flow of Fluid Coker .....	3
1.2	Process Scheme of Fluid Coker Case .....	14
1.3	Plot Plan of Fluid Coker & Coke Handling .....	16
1.4	Dimension of Fluid Coker's Main Equipment .....	17
1.5	Simplified Flow Diagram of Coke Handling System .....	19
1.6	Simplified Flow Diagram of Coke Boiler System .....	21
2.1	Eureka Process Flow Diagram .....	28
2.2	Eureka Process & Hydrodesulfurization Combination .....	33
2.3	Eureka Process & Hydrocracking Combination .....	34
2.4	Eureka Process & Fluid Catalytic Cracking Combination .....	35
2.5	Eureka Process & Ethylene Feedstock Preparation .....	36
2.6	The Bench-scale Experiment System for Eureka Process .....	39
2.7	Overall Material Balance .....	40
2.8	Overall Process Scheme for Synthetic Crude Production from Orinoco Heavy Oil .....	44
2.9	Blending Effect of Pitch to Various Coals .....	58
3.1	Simplified Flow Diagram for Solvent Deasphalting Process .....	64
3.2	Typical Upgrading Scheme by SDA Route .....	73
3.3	Block Flow Diagram of M-DS Case .....	82
3.4	Process Flow Diagram of M-DS Process .....	89
3.5	Simplified Process Flow Scheme of VGO/DAO HDS Unit .....	90
3.6	Simplified Process Flow Scheme of GO HDS Unit .....	93
3.7	Block Flow Diagram of M-DS Case (Alternate Case) .....	102
3.8	General Arrangement of Boiler .....	112
4.1	Block Flow Diagram of Utility and Offsite Facilities .....	126
4.2	Block Flow Diagram of Water System .....	127
4.3	Steam, Power and Water System Flow Plan (Fluid Coker Case) .....	134
4.4	Tank Flow Diagram of Fluid Coker Case .....	137
4.5	Steam, Power and Water System Flow Plan (Eureka Case) .....	142
4.6	Tank Flow Diagram of Eureka Case .....	143
4.7	Steam, Power and Water System Flow Plan (M-DS Case) .....	150
4.8	Tank Flow Diagram of M-DS Case .....	155
5.1	TBP Curve of Orinoco Crude Oil .....	159
7.1	Softening Point and N-pentane Soluble of Heavy Residuals .....	173
7.2	Ignition Temperature .....	176

<b>7.3</b>	<b>Combustion Velocity .....</b>	<b>177</b>
<b>7.4</b>	<b>System Flow of Pulverized Fuel Combustion .....</b>	<b>178</b>
<b>7.5</b>	<b>System Flow of Fluidized Bed Combustion .....</b>	<b>179</b>

## TABLES

Table	Title	Page
1.1	Commercial Experience of Fluid Coker .....	2
1.2	Estimated Yield of Fluid Coker Case .....	9
1.3	Construction Costs of Process Units .....	12
1.4	Estimated Utility Requirements .....	13
2.1	Feed & Product Properties and Product Yields .....	30
2.2	Vacuum Residue Experienced in Eureka Test Plant .....	31
2.3	Experimental Conditions .....	37
2.4	Properties of Cogollar IX/Cerro Negro Vac. Residue .....	41
2.5	Cracked Gas Composition .....	41
2.6	Cracked Oil Properties .....	42
2.7	Pitch Properties .....	42
2.8	Properties of Improved Crude Oil .....	45
2.9	Construction Costs of Process Units .....	46
2.10	Estimated Utility Requirements (1/2) .....	47
2.11	Estimated Utility Requirements (2/2) .....	48
2.12	Catalyst and Chemical Costs .....	49
2.13	Process Waste Water .....	50
2.14	Comparison of the Quality of the Pitch with that of Caking Component in Caking Coal .....	56
2.15	Operation Data of Coke Plant by Simple Blending Method .....	59
3.1	Typical Yield and Product Properties of Low Solvent Ratio Deasphalting (Reduced Crude Feed) .....	65
3.2	Utilities Requirements .....	66
3.3	Properties of Crude Oil (Cogollar IX-Cerro Negro Crude Oil) .....	78
3.4	Crude Sample Analysis .....	79
3.5	Feed and Product Inspection of Atmospheric Distillation Unit .....	84
3.6	Feed and Product Inspection of Vacuum Flashing Unit .....	85
3.7	Feed and Product Inspections of GO HDS Unit .....	86
3.8	Feed and Product Inspections of Solvent Deasphalting Unit .....	87
3.9	Feed and Product Inspections of VGO/DAO HDS Unit .....	88
3.10	Estimated Utility Requirements .....	92
3.11	Catalyst and Chemical Costs .....	94
3.12	Process Waste Water .....	95
3.13	Main Equipment Lists .....	96
3.14	Construction Costs of Process Units .....	97
3.15	Feed and Product Inspections of M-DS Unit (Alternate Case) .....	100



3.16	Feed and Product Inspections of GO/AR DAO HDS Unit (Alternate Case) .....	101
3.17	Construction Costs of Process Units (Alternate Case) .....	103
3.18	Estimated Utility Requirements (Alternate Case) .....	104
3.19	Estimated Properties of Syn. Crude by Reduced Crude Deasphalting Route .....	105
3.20	Yield and Properties of DAO and Asphalt .....	106
3.21	Quantities and Properties of SDA Asphalt .....	109
4.1	Utility Balance of Fluid Coker Case .....	132
4.2	General Definition of Utility Facilities (Fluid Coker Case) .....	135
4.3	Tank List (Fluid Coker Case) .....	136
4.4	Construction Cost of Utility Facilities (Fluid Coker Case) .....	138
4.5	Construction Cost of Offsite Facilities (Fluid Coker Case) .....	138
4.6	Utility Balance of Eureka Case .....	140
4.7	General Definition of Utility Facilities (Eureka Case) .....	141
4.8	Tank List (Eureka Case) .....	145
4.9	Construction Cost of Utility Facilities (Eureka Case) .....	146
4.10	Construction Cost of Offsite Facilities (Eureka Case) .....	146
4.11	Utility Balance of M-DS Case .....	148
4.12	General Definition of Utility Facilities (M-DS Case) .....	151
4.13	Tank List (M-DS Case) .....	152
4.14	Construction Cost of Utility Facilities (M-DS Case) .....	154
4.15	Construction Cost of Offsite Facilities (M-DS Case) .....	154
5.1	Test Result of Orinoco Sample Crude .....	158
5.2	Comparison of Main Analysis Data .....	161
7.1	Analysis of General Properties .....	174
7.2	Test for Fuel .....	175
7.3	By-product vs Combustion Method .....	182



# 第 1 章



# 第1章 フルードコーカープロセス個有事項の内容

## (東亜石油株式会社作成)

### 1.1 軽質化プロセス個有の技術

#### 1.1.1 はじめに

オリノコ河流域に埋蔵するオリノコ原油の特色は比重 85° API 及び流動点 27.5℃、残渣収率 85% と非常に重質であり、かつ常温でのハンドリングが困難であり、通常の原油として販売するに当っては数々の制約を受けるため重質油の分解等による軽質化及び付加価値の高い合成原油にアップグレーディングすることが必要とされる。

この軽質化プロセスとして従来から最も実績のあるフルードコーカーを中心とした分解プロセスを検討することにした。

フルードコーカーから留出する分解油は脱硫され、合成原油の安定なブレンド基材となり副製品のコークスはボイラーの燃料として使用し、発生するスチームは粗原油回収用として有効利用が図られる。

#### 1.1.2 プロセスの特徴

フルードコーカーはコークスを熱媒体とし、触媒を使用しない熱分解装置であるため、原料油の種類を問わずあらゆる重質油をコーカークラス及びコークスに分解する融通性に富んだ装置である。

熱分解プロセスとしてピスブレイキング及びディレドコーキング等の装置があるが、フルードコーカーとこれらのプロセスとの大きな違いは高温の循環コークスを用いた流動床で熱分解を行なっている点である。

また、内熱式であるため、加熱炉又は分解炉を必要とせず、ユーザーの要求する製品パターンに合わせて、苛酷な運転にも十分対処し得るプロセスである。

#### 1.1.3 プロセス開発経過

フルードコーカーは、米国 EXXON RESEARCH AND ENGINEERING 社が開発した熱分解装置であり、1号基は 1954 年に稼動し、その後現在まで 10 基以上の装置が順調な運転を行なっている。

また ERE 社は、このフルードコーカー装置をその使用地域の要望に合せ、副製品コークスを燃料ガスに変換するガス化器を組み合わせたフレキシコーカーも開発している。

尚、Table 1.1 にフルードコーカーの現在稼動中のプラント実績表を示す。

Table 1.1 Commercial Experience of Fluid Coker

Company	Location	Design Capacity (B/SD)	Date Onstream	Remarks
Humble Oil Co.	Billings, Mont.	3,800	Dec. '54	
Humble Oil Co.	Baltimore, Md.	10,000	Sept. '55	Entire refinery shut down
Petrofina Canada Limited	Pointe-aux-Trembles, Quebec	3,800	Aug. '56	
Marathon Oil Co.	Detroit, Mich.	4,000	Oct. '56	Plant formerly operated by Aurora Gasoline Co.
Signal Oil Co.	Bakersfield, Calif.	4,000	Apr. '57	Plant formerly operated by Bankline Oil Co.
Phillips Petroleum Co.	Associated, Calif.	42,000	June '57	Plant formerly operated by Tidewater Oil Co.
Getty Oil Co.	Delaware City, Del.	42,000	Aug. '57	Plant formerly operated by Tidewater Oil Co.
Gulf Oil Corp.	Purvis, Miss.	4,800	Dec. '57	Plant formerly operated by Pontiac Eastern Corp.
Petroleos Mexicanos	Madero, Mex.	12,000	Feb. '68	
Imperial Oil Ltd.	Sarnia, Ontario	15,000	Apr. '68	
Humble Oil Co.	Benicia, Calif.	16,000	Apr. '69	
Syncrude Oil Co.	Mildred Lake, Alberta, Canada	73,000 73,000	July '78 '78	

#### L 1.4 プロセス特許権

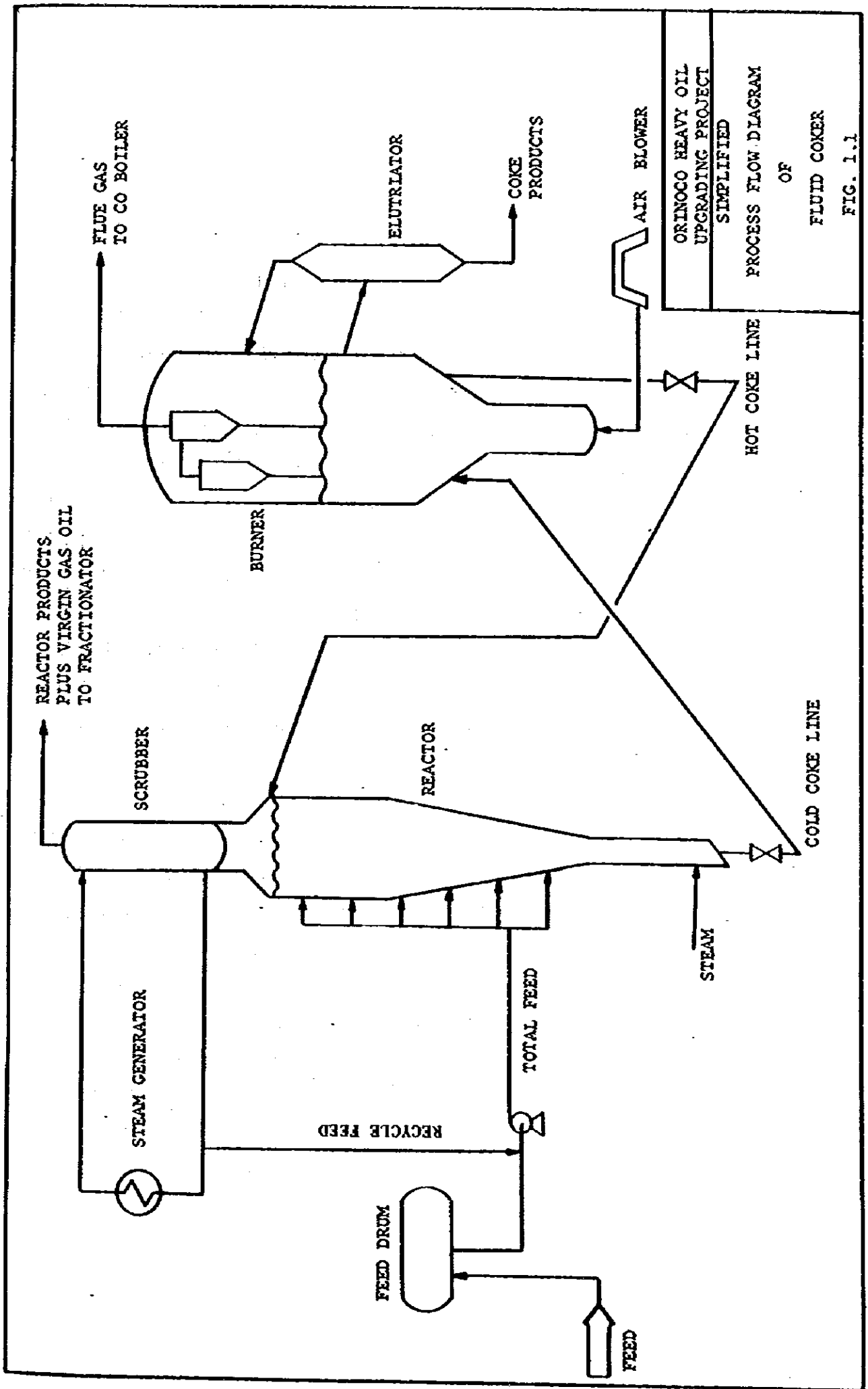
EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO. が所有している。

#### L 1.5 原料油

フルードコーカーの原料油としては原油、常圧残渣及び減圧残渣と広範囲であるが、主として減圧残渣である。また、広範囲な重質油種を原料対象としてプロセスが開発されたため、原料油の性状としての制限はなく、特に重質、かつ高硫黄、重金属の原料油でも十分処理可能である。

#### L 1.6 反応原理

リアクター内のコークスは、ボトムに吹込まれるスチームにより流動床を形成しており、510℃、0.8 kg/cm<sup>2</sup>Gの運転条件で熱分解を起こす。反応は吸熱で熱分解に必要な熱は循環コークスで



連続的に与えられる。

バーナーでは熱分解で生成したコークスの一部を導入した空気で流動しており、かつ燃焼させプロセス上必要とする熱を与える。従って、バーナーではコークスの燃焼による発熱反応である。

### 1.1.7 プロセスの内容説明

FIG 1.1に示すように、フルードコーカーはリアクターとバーナーの2つのベッセルより成り立っており、ベッセル内は流動用 (Fluidization) スチーム等によりコークスの流動床を形成している。リアクターでの熱分解に必要な熱の移動は、リアクターとバーナー間の循環コークスにより行なわれている。原料油は減圧残渣油で直接高温状態で送られる。原料油はスチームアトマイジングされ、リアクターへ供給される。リアクター内では原料油は高温状態の流動コークス粒子の表面に付着するが、このコークス表面上で熱分解を受け、軽質炭化水素とコークスを生成する。生成された炭化水素は、リアクター上部のスクラパーで未分解油を再フィードするためのクエンチ及び同件コークスが除去され、後流の精留塔にてコーカーガスと分解油に分離される。生成したコークスは流動コークス表面に付着し、循環コークスライン (コールドコークライン) よりバーナーへ戻る。バーナーで発生した多量の高温の低カロリーガスは通常 CO ボイラーへ導入され、スチームを発生させることにより、熱回収される。

リアクターのボトムに導入されているストリップングスチームは、コークスに付着した炭化水素をストリップングすると同時に、リアクターの流動床形式の一部となっている。その他のスチームとしてアトリクションスチームがあり、これは流動コークスの粒径を調整し安定したコークスの循環を確保するため、運転中に必要に応じて使用される。

次にコークスの循環について説明すると、リアクターでの熱分解に必要な熱はバーナーからの循環コークス (ホットコーク) により与えられる。バーナーでは空気が導入されており、生成したコークスの一部を燃焼させることにより必要な熱を発生させている。即ち、この装置の熱バランスは、バーナーへの空気導入量を調整することにより行なわれる。燃焼に使用しない余剰コークスは、副製品としてエルトリエーターより冷却されて抜き出され、コークスサイロへ送られ、燃料に利用する。このようにして、装置のコークスバランスは、エルトリエーターからのコークス抜き出し量をコントロールすることにより維持される。

尚、循環コークスラインのコークスの移送には、スチームが使用されている。

### 1.1.8 プロセスの収率

原油種	オリノコ原油
原料油	減圧残渣
収率	原料油に対する百分率



	wt %
硫化水素	0.9
C <sub>3</sub>	10.2
C <sub>4</sub>	2.2
コーカーナフサ (C <sub>5</sub> /360°F)	10.9
コーカー軽油 (360°/950°F)	42.5
コークス	33.3

### 1.1.9 製品性状

#### (1) C<sub>3</sub> ガス

分子量	20.9
真発熱量 kJ/Nm <sup>3</sup>	11,050

#### (2) C<sub>4</sub> ガス

分子量	56.8
真発熱量 kJ/Nm <sup>3</sup>	28,100

#### (3) コーカーナフサ

比重 60/60°F	0.739 (°API 60)
硫黄 wt %	0.84
プロミン数	130

#### (4) コーカー軽油

比重 60/60°F	0.963 (15.5°API)
硫黄 wt %	3.38
窒素 wt %	0.6
プロミン数	43
残留炭素 wt %	4.0

#### (5) Flue Gas

真発熱量 kJ/Nm <sup>3</sup>	242
分子量	27.4 (Dry gas)

#### (6) コークス

硫黄 wt %	5.8
ニッケル wppm	610
バナジウム wppm	2,460
鉄 wppm	70

### 1.1.10 運 転 条 件

	リアクター	バーナー
温 度 (°F)	950	1100
圧 力 (psig)	12	12

### 1.1.11 触 媒, 薬 品

触媒は使用しないが、運転開始時用の種コークが必要となる。

種コークス	フルードコーカーの製品コークス
必 要 量	2500 ton (43,900 BPSD 1系列)

付帯設備のボイラー及びCOボイラーの缶水のpH調整及び軟化剤として、三リン酸ナトリウムを使用する。

薬 品	三リン酸ナトリウム
必 要 量	14 kg/D (一系列)

### 1.1.12 用 役

43,900 BPSD 用のユーティリティー消費量は下記である。

用 役	用 途	必 要 量
49 kg/cm <sup>2</sup> G スチーム	フィードアトマイジング用等	25 T/H
15 kg/cm <sup>2</sup> G スチーム	エアレーション用	85 T/H
電 力	ポンプ	680 KWH

### 1.1.13 実 績

Table 1.1 にフルードコーカーの設計能力、運転実績を示す。1954年に1号基が稼働後現在まで10基以上が順調に稼働中である。

### 1.1.14 プロセスの適用

オリノコ原油は、非常に重質な油であり、目的とする合成原油を得るためには残渣油の軽質化が必然的に要求されます。

フルードコーキングは原料油種に対するフレキシビリティがあり、常圧で運転されるため運転費は安価であり、装置の運転も容易である。

副製品のコークスはボイラ燃料として使用され、発生するスチームは粗原油回収用として有効利用出来る。

合成原油製造のブレンド基材となるフルードコーカーの留出油の収率は50%を越え、合成原油製造の主要プロセスとして十分に適用可能である。

## 1.1.15 プロセスの利点 問題点

### (1) プロセスの利点

- (a) 広範な油種を原料とすることが出来る。
- (b) プロセスの必要な熱は循環コークスで与えられ、原料油の予熱のための加熱炉を必要としない。
- (c) 運転が容易である。
- (d) 副製品の生成コークスは、ボイラーの燃料として利用出来る。
- (e) 軽質分解軽油の収率が高く、合成原油の製造に適する。

### (2) プロセスの問題点

- (a)  $C_3$ ,  $C_4$  の生成物はオレフィンの含有量が大であり、LPGとしてよりも燃料として用いられることが多い。
- (b) 生成コークス中の硫黄含有率が高くなるため、燃料として用いる場合立地条件により排煙脱硫設備の検討を要する。

## 1.1.16 副製品の利用

フルードコーカーの生成コークスは一部(グロスコークスの20~25%)が燃焼用として使用される以外は、系外へ抜出され燃料として利用される。主として微粉炭燃焼方式による大容量のボイラーに使用される。以下微粉炭燃焼方法の概要を述べる。

コークサイロより抜出されたコークスは、ボウルミルで200メッシュ上での通過量70~80%程度に微粉砕され燃料用サイロに受入れ、これを定量的に制御しながら一次空気により移送し、バーナーで炉内に噴射し、炉の高温放射及び対流熱により着火させて、燃焼室を流れる間に空間燃焼させる方式である。

尚、補助燃料としては、燃料油または燃料ガスを用いて負荷変動は補助燃料で行なり。

## 1.1.17 運 転 性

他のコークキングプロセスと異なり、高温の流動コークス上、即ち流動床での反応プロセスであり、フルードコーカーは25年前に稼動し、種々の改良がなされ、現在は完全に確立されたプロセスであり運転実績も豊富であることから、運転上での問題点は特に見当たらない。

以下、運転における主要事項を記す。

### (1) 熱 バ ラ ンス

反応は熱分解による吸熱反応であるため、流動コークスにより連続的に、バーナーから所要熱量が与えられる。即ち、熱バランスの調整は、リアクターとバーナー間のコークスの循環量によって行なわれる。

従って、リアクターの温度はコークスの循環量の調整、バーナーの温度はバーナーへのエア

導入量の調節によって一定に保持される。

## (2) コークスバランス

リアクターとバーナー内のコークスの保有量は、一定量にコントロールされる。即ち、各ベッセルのコークレベルは一定に維持するように、生成コークスはクエンチエルトリエーターよりサイロへ抜出される。このようにコークバランスは、系内で生成するコークスの抜出し量によって調整される。

## 1.2 軽質化プロセス利用による改質原油製造

### 1.2.1 はじめに

最近国際的に原油価格の高騰とともに、産油国の原油供給削減に伴い、原油確保が非常に困難となり、原油が重質化の傾向にある石油情勢の中で、急速に未開発の重質油田が注目を浴びています。この中でも、オリノコ河流域の重質油ベルト地帯は大量の原始埋蔵量が見込まれており、オリノコ重質原油の開発計画が急がれている。

### 1.2.2 検討目的

オリノコ重質油田の開発計画のプロジェクトとしてオリノコ重質原油から合成原油を製造する場合、原油の性状を検討し、目的にかなったプロセスを選択する必要がある。

このように見地から、改質原油製造に最適と考えられるプロセス及びシステムの検討を行う。

### 1.2.3 結論

下記の点から重質油を熱分解するフルードコーカーを中心としたプロセススキームを考えた。

- (1) 稼働実績のある装置の組合せ
- (2) 液収率の多い装置の選択
- (3) 装置の運転が容易で、フレキシビリティがあること
- (4) 建設費、運転コストが安価であること

この観点から、このプロセスで必要な関連装置は、

常圧蒸留装置

減圧蒸留装置

ハイドロトリーター

があり、付属装置として

水素製造装置

酸性ガス除去装置

硫黄回収装置

がある。



最終の合成原油は、これらの装置からの留出油がハイドロトリーターで、安定化及び品質の向上が計られ、製品化される。

結論として、合成原油のブレンド基材及びその割合は次の通りとなり、フルードコーカーを中心とするプロセスの組合せにより重質原油からの合成原油の収率は、79%である。その中でフルードコーカーの製品が占める割合は45%になる。

常圧蒸留	ナフサ	0.9 vol %
	軽質軽油	5.5
	重質軽油	12.9
減圧蒸留	軽油	36.0
フルードコーカー	ナフサ	11.2
	軽油	33.5
		計 100%

#### 1.2.4 検討ベース

- (1) 各装置の収率、性状は 50/50% COGOLLAR IX AND CERRO NEGRO CRUDE MIXTURE の原油分析値使用
- (2) 粗原油生産用の稀釈油として LGO を使用。
- (3) 安定供給、安全運転を図るため、各プロセスを 2 系列もち、定修時でも 1 系列は運転可能とする。
- (4) 合成原油の生産量を最低 125,000 BPSD 確保するために、1 系列の合成原油の生産量が 63,000 BPSD になるように各装置の CAPACITY を決定した。
- (5) 合成原油の性状の目標値として、下記の項目を考慮した。
 

比 重	25~30° API
硫 黄	0.7 wt%
窒 素 分	0.25 MAX wt%
残留炭素	1.0 MAX wt%
- (6) 副製品はボイラへ供給し、製油所のスチーム及び電力供給用とする。
- (7) プロセスのオフガスは、サルファ回収装置で単体硫黄として回収する。
- (8) 原油生産用のポータブルボイラーの燃料は、製油所の余剰オフガスと天然ガスとする。
- (9) 水素プラントの原料フィードは天然ガスとし、提出された性状により必要量を算出。
- (10) プロセス用燃料として常圧蒸留及び減圧蒸留装置の加熱炉は減圧残渣油を使用するが、その他は、製油所オフガスと副製品を燃料とする。

## 1.2.5 検討結果

### (1) 原料

粗原油の検討ベースとして LAGOVEN 提出の 50/50% COGOLLAR IX AND CERRO NEGRO CRUDE MIXTURE の原油分析値を使用した。

### (2) プロセス計画

FIG 1.2 に基づいてプロセススキームを説明すると、軽質軽油で希釈された原油は常圧蒸留装置に送られ、 $C_4^-$ 、ナフサ、軽質軽油及び重質軽油と常圧残渣油に分離される。常圧蒸留装置を設置する目的は、原油及びポンプ等の洗浄に必要な軽質油の確保のためである。

留出する  $C_4^-$  は MEA 洗浄装置で  $H_2S$  を除去後燃料ガスとして使用する。また、ナフサ、軽質軽油及び重質軽油の留出油はハイドロトリーターのフィードとなる。

常圧残渣油は減圧蒸留装置へフィードされ、約 30% の減圧軽油が抜き出される。減圧蒸留装置を設置する目的は出来るだけ軽質分をとり出し、フルードコーカーで軽質分をも熱分解させることによる液収率の低下を避けることと、計装、ポンプ等に必要なフラッシングオイル (LVGO が相当する) の確保にあります。

減圧蒸留装置はハイドロトリーターのフィードとなり、合成原油のブレンド基材となる減圧残渣油はフルードコーカーへ送られる。

減圧残渣油はフルードコーカーのリアクターで熱分解され、コーカーガス、コーカーナフサ、コーカー軽油及びコークスとなる。

コーカーガスは、MEA 洗浄装置にて  $H_2S$  を除去され、燃料として使用する。コーカーナフサと軽油はハイドロトリーターへ送られる。生成コークスは、コークハンドリング装置にてボイラー燃料となるよう粉砕化を行なう。

また、フルードコーカーからの CO ガスを含有する戻ガスは、CO ボイラーの燃料となる。

ハイドロトリーターでは、常圧蒸留装置、減圧蒸留装置、フルードコーカーよりの留出油を水添し、分解油の安定化と脱硫によるブレンド基材の品質向上を図る。ハイドロトリーターでの水添に必要な水素は水素プラントより供給され、水素製造の原料は天然ガスとハイドロトリーターからの高圧のバージガスである。

尚、ハイドロトリーターからのテールガスは MEA で洗浄され燃料となる。ハイドロトリーターで処理された安定な油は合成原油として製品タンクに貯蔵される。

### (3) 全体の物質収支

全体の物質収支を Fig 1.2 に、各プロセスの収率、柱状を Table 1.2 に示す。

### (4) 推定建設費

Table 1.3 に次の前提条件の下に推定されるプロセス装置の建設費を示す。

—建設場所は、千葉地区と想定する

—1980 年中旬時点の資機材費・人件費を基礎とする“現在価格ベース”で推定し、将来の

価格変更は考慮しない。

—建設費には、資材費、労務費、設計エンジニアリング費、建設業者経費が含まれる。

(5) 用役使用量

Table 1.4 にプロセス装置の推定用役使用量を示す。

Table 1.3 Construction Costs of Process Units

Process Unit	Capacity	No.s	Construction Cost (10 <sup>6</sup> Japanese Yen)
Atm. Distillation	102,790 BPSD	2	9,272
Vacuum Flashing	67,144 BPSD	2	6,624
Hydrotreating	60,893 BPSD	2	16,809
Fluid Coker	43,559 BPSD	2	28,711
Hydrogen Plant	0.893 MM Nm <sup>3</sup> /D as H <sub>2</sub>	2	8,496
Acid Gas Removal	68 Ton/D	2	3,218
	23 Ton/D	2	
	192 Ton/D as H <sub>2</sub> S	2	
Sulfur Recovery and Solidification	255 Ton/D as S	2	3,041
Total			76,171

Note:

(1) Location: Chiba, Japan

(2) As of mid. 1980 and no escalation included.

(6) 触媒、薬品必要量

(a) 触 媒

ハイドロトリーター触媒

コ ス ト            8.3 \$/kg

充 填 量            241,800 kg (1系列)

寿 命                1 年 (全量交換)

フルードコーカー (初期のみ必要)

種コークス

充 填 量            2,500 ton (1系列)



Table 1.4 Estimated Utility Requirements

(Fluid Coker Case)

Process Unit	Capacity BPSD	Elec. KW	Steam Ton/H			Water Ton/H				Fuel				
			49KG 400°C	15KG 270°C	3.5KG sat.	BFW	cond.	Process water	Foul water	Loss water	Cooling water	X10 <sup>6</sup> kcal/H Gas	Oil	
Atm. Distillation	205,588	1,720	21.2	20.8	-21.2		68.2	-89.0		(4) 26				110
Vacuum Flashing	134,287	1,640	7.0		-7.0	50.2		-50.2		(4) 22				110
Fluid Coker	87,118	20,000	(5)-81.6 49.0	102.0	8.4	150.4		-146.0		(4) 40				
Hydrotreating	121,786	4,000	28.0	-64.0	-28.0	80.0		-16.0		(4) 70				24
Hydrogen Plant	(1) 1,786	1,780		-18.6		114.6		-60.8		(4) 18			142	
Acid Gas Removal	(2) 560	580		5.2	85.4					(4) 10				
Sulfur Recovery	(3) 510	2,220			-56.6	79.2				(4) 1,360				
Total		31,940	105.2 (5)-81.6	45.4	-19.0	474.2		-362.0		(4) 210			142	244

Note: Negative figures indicate quantity made.

(1) x10<sup>3</sup> Nm<sup>3</sup>/D as H<sub>2</sub>

(2) Ton/D as H<sub>2</sub>S

(3) Ton/D as sulfur

(4) Mechanical cooling

(5) Saturated Steam



(b) 薬 品

$\text{Na}_3\text{PO}_4$  ボイラーの清浄剤

装 置	使用量	コスト	備 考
フルードコーカー	3 kg/D	0.6 \$/kg	49 kg/cd G スチーム 1000 T/D 発生
ハイドロトリーター	2.9 kg/D	"	15 kg/cd G スチーム 960 T/D 発生

(7) プロセス廃棄物

(a) 排 水

フルードコーカーの蒸留塔塔頂系に凝縮する排水は $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 等を比較的多く含んでおり、必要に応じて処理し、有害物質を除去する1系列当りの排水の量とその性状は下記の通りです。

排 水 量	73 T/HR
性 状	
pH	7~7.5
$\text{H}_2\text{S}$	1000~1500 wppm
$\text{NH}_3$	500~1500 "
COD	300~400 "
SS	20 "
OIL	400 "

(b) チャンクコークス

フルードコーカーのリアクターの内壁でコーキングした塊状のコークス(チャンクコークスと呼ぶ)は運転中に、一部脱落しストリッパーのボトムに堆積する。このチャンクコークスは、循環の妨げに より運転に影響を及ぼすので、リアクターのボトムに設置されたチャンクコークス抽出システムより運転中に定期的に抽出される。チャンクコークスはベッドコークスの性状の外に、炭化水素を含有しており硬質性である。

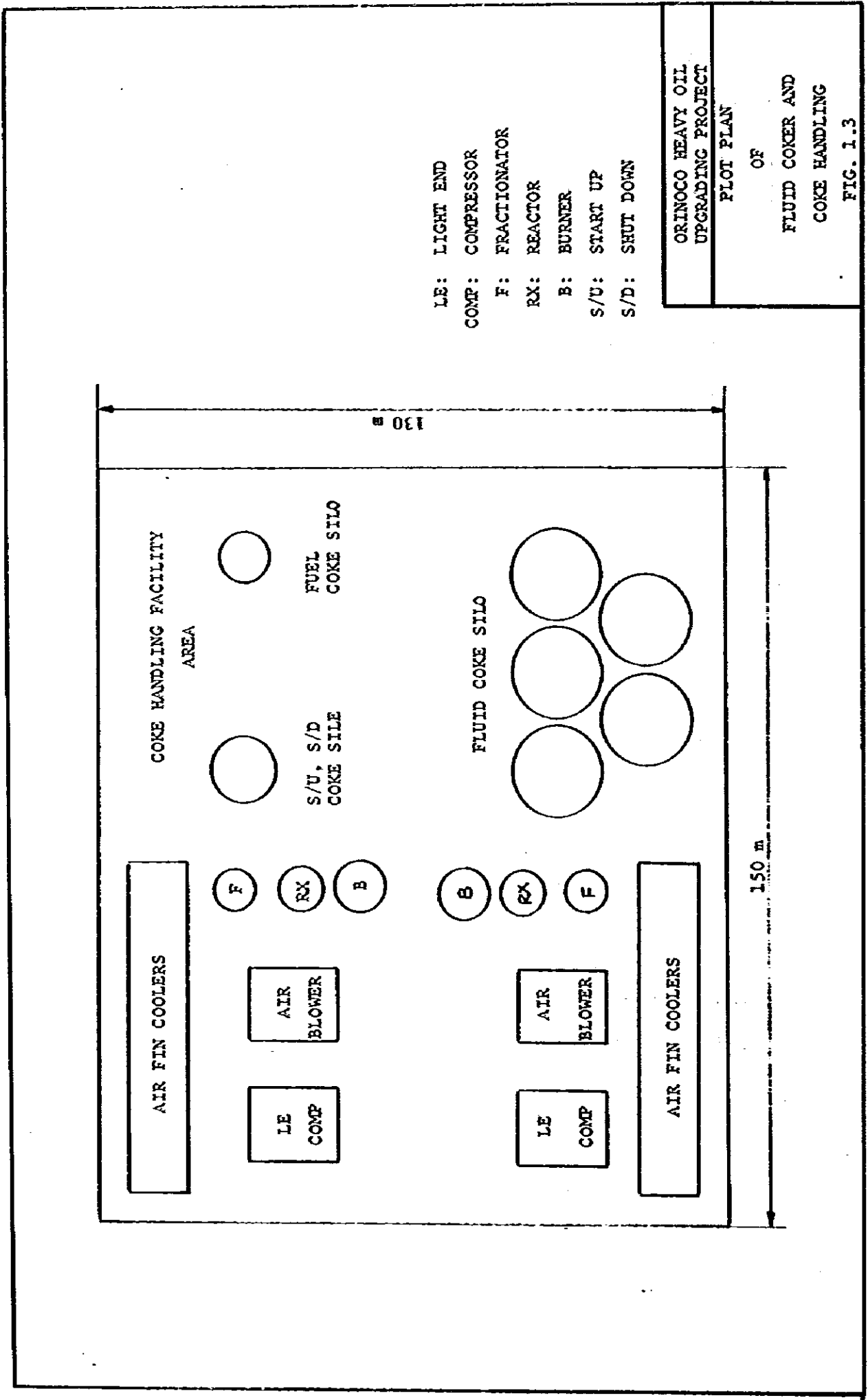
系外に抽出されたチャンクコークス廃棄物として処分される。

(8) プロセス配置図

フルードコーカーの配置図を Fig. 1.3 に示す。

主要ベッセルの大きさは下記である。

- (a) リアクター 10 mφ × 2
- (b) バーナー 13 mφ × 2
- (c) 送 風 機 150,000  $\text{Nm}^3/\text{H}$  × 2
- (d) 蒸 留 塔 8 mφ × 2



LE: LIGHT END  
 COMP: COMPRESSOR  
 F: FRACTIONATOR  
 RX: REACTOR  
 B: BURNER  
 S/U: START UP  
 S/D: SHUT DOWN

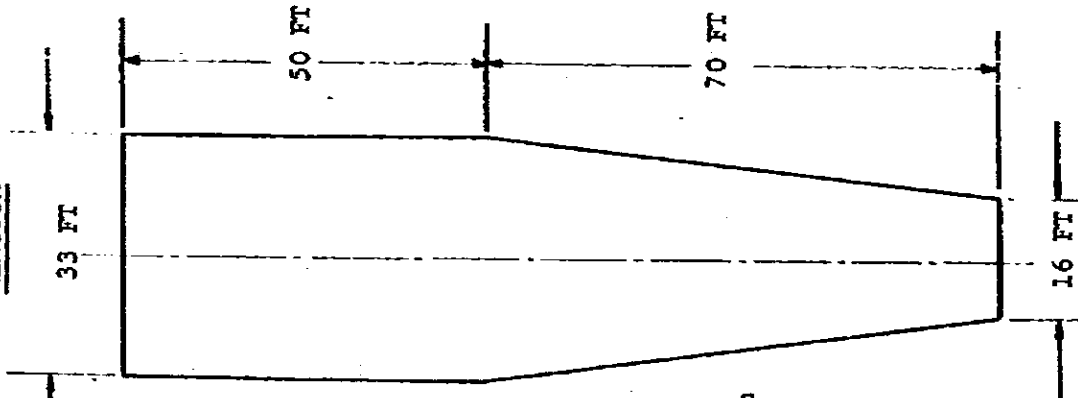
ORINOCO HEAVY OIL  
 UPGRADING PROJECT

PLOT PLAN

OF  
 FLUID COKER AND  
 COKE HANDLING

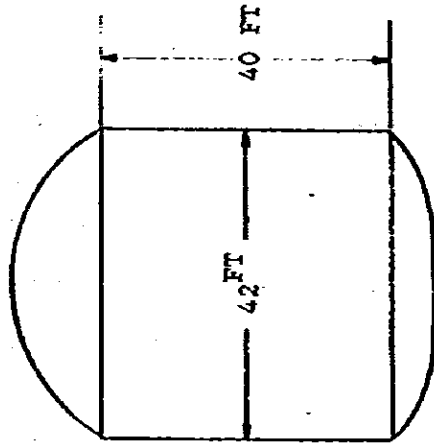
FIG. 1.3

REACTOR



REFRACTORY THICKNESS 130 mm  
COKE LOADING 1,800 T

BURNER



REFRACTORY THICKNESS 100 mm  
COKE LOADING 700 T

BASE:  
45,600 BPSD FEED  
CCR 25.7 WT%

ORINOCO HEAVY OIL UPGRADING PROJECT
DIMENSION OF FLUID COKER'S MAIN EQUIPMENT

FIG. 1.4

## (9) 主要機器

フルードコーカーのリアクターとバーナーの寸法をFig 1.4に示す。材質は各ベッセル共に炭素鋼で内部を耐火レンガによりライニングされている。

## 1.2.6 考察

オリノコ原油はAPI 8.5°の重質油でありAPI 25~30°の低硫黄合成原油に変換するプロセスを検討する場合、必然的に分解及び脱硫プロセスの採用が要求される。

この場合、プロセスの投資額、運転費等の経済評価並びに運転性等の検討もさることながら合成原油の収率をいかに高めるか、またプロセス副製品をどのように有効利用するかが重要なポイントになると考えられる。

フルードコーカーを中心としたプロセスを採用した場合、粗原油から合成原油の収率は約80%が見込まれ、他の分解プロセスと比較しても液収率は高い。

また副生コークスは粗原油回収用スチーム発生用の燃料としてボイラへ供給可能である。特に回収用に使用するスチームの量は油田の経時変化によって当初は少なく、次第に増加する可能性が大きいので余剰のコークスは当初山積の形で貯蔵し、将来に備えておく必要があると予測される。

以上の点からフルードコーカーを中心としたプロセスは、オリノコ重質原油の改良プロセスとしての機能を十分に果せるものと確信する。

## 1.3 副製品の利用

### 1.3.1 副製品

フルードコーカーから1系列当り約2,000トン/日のフルードコークが生成される。以下にその性状、燃焼特性を述べ、燃焼方式を選定する。

#### (i) コークスの性状

かさ比重	0.8979/cd
硫黄分	5.79 重量%
金属分	
バナジウム	2,460 ppm (重量)
ニッケル	610 ppm (重量)
鉄	70 ppm (重量)



粒 径	メッシュ	粒 径 ( $\mu$ )	フルイ残 (%)
	20	841	5
	50	297	15
	60	250	25
	80	177	55
	100	149	65
	140	105	75
	200	74	95
発 熱 量	8,080 kcal/kg		

## (2) 燃焼特性

他の重質石油製品、例えば重油、アスファルト等と比較し、揮発分が2~3%と極端に低い。このため着火温度が870℃~920℃と高いことがフルードコークの特色である。

## (3) 燃焼方式

性状の比較的類似する無煙炭で実績を有する微粉パーティカル、Uフレーム燃焼方式のボイラーが最適と考えられる。

### 1.3.2 ボイラーの概念計画

ここではフルードコーク1系列で生産されるコーク約2,000トン/日を燃焼し、100 kg/cm<sup>2</sup>、500℃のスチーム1,000トン/時(500トン/時 2缶)発生させるためのコーク輸送設備とコークボイラーについての概念計画を行う。

#### (1) コーク輸送設備

コークの着火性を向上させるために、ミルにより微粉度200メッシュ スルー90%まで粉砕する。

ボイラー1缶につき約30トン/時のミル2台を設置する。コークスは硬い(ハードグロブ指数が約30)ので、ミルの摩滅対策を施す。

Fig. 1.5に生成コークスを約10日分、微粉コークスを2,000トン貯蔵するためフローを示す。生成コークスは、送風機でサイクロンセパレーターへ輸送され、ここでコークスは空気と分離され、コークサイロに貯蔵される。

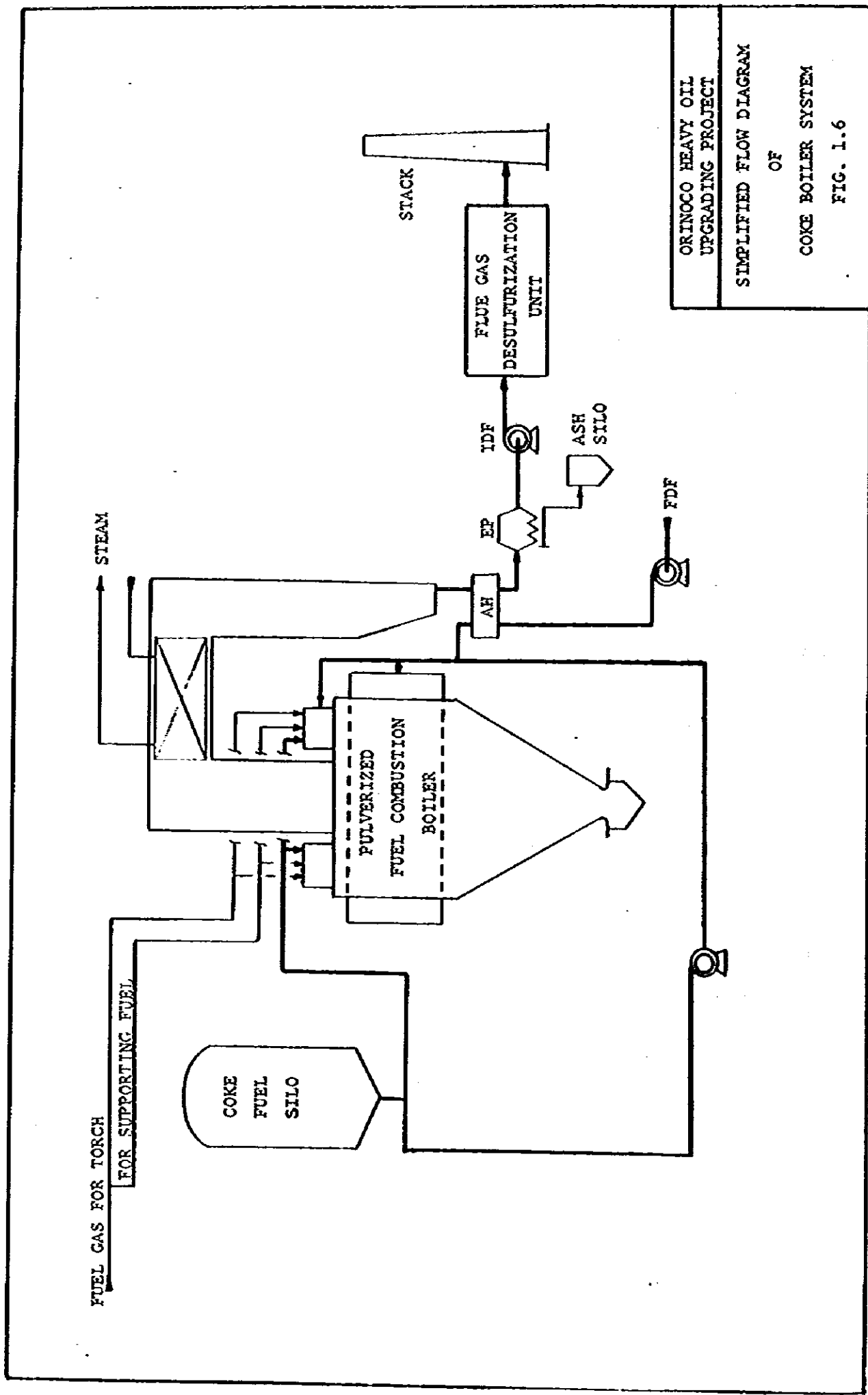
コークサイロのコークスは、コンベヤー、バケット型エレベーターで空気分離器に送られた後、ミルで粉砕調整され燃料サイロに運ばれる。燃料サイロに設置されている自動供給機によりコークスは、定量コントロールされ、1次空気でボイラーに供給される。

#### (2) コークボイラー

Fig. 1.6にボイラーシステムのフローを示す。

コークスは自動供給機により一定量抽出され、予熱された1次空気でボイラーに送られる。





ORINOCO HEAVY OIL  
UPGRADING PROJECT  
SIMPLIFIED FLOW DIAGRAM  
OF  
COKE BOILER SYSTEM  
FIG. 1.6

排ガスは集じん機に送られ、粉じんが回収される。

ボイラー計画に際しては、次の考慮を行う。

(a) 安定着火と安定燃焼

- パーティカルUフレーム燃焼方式とする。
- ボイラー入熱の10%相当の補助燃料を使用する。
- 空気温度をなるべく高く(350℃)する。
- 燃焼制御の向上をはかるため1次空気を出来るだけ少くし、3次空気て燃焼させる。

(b) 火 炉

- 水冷壁構造とし、バーナーゾーンは着火と燃焼の助長をはかるため耐火材によるライニングを施す。
- 炉底部に溶融灰がたまつた場合、抜出しを可能とするためホッパーを設ける。

(c) 集 じ ん

排ガス中に粉じんが飛散してくるので、集じん機を設置する。

(d) 高温腐食対策

水酸化マグネシウム系の添加剤の注入を行う。

一般に添加剤は、灰の融点を高める効果があり、金属材料の高温腐食を軽減する効果がある。更に副次的にSO<sub>3</sub>の発生も抑制することが期待されるため、低温腐食対策としても効果的と考えられる。

添加量はMg/Vを目安として設定されるのが一般的であるが、燃料量の1/2000~1/6000程度の注入が普通である。

(e) 低温腐食対策

燃料の硫黄分が5.8%であり、燃焼ガス中のSO<sub>x</sub>は約3,500 ppmと推定される。SO<sub>2</sub>の約5%がSO<sub>3</sub>に転換するとすれば、ボイラー出口のSO<sub>3</sub>は170~180 ppmに達することも考えられる。

このため硫酸の露点が上昇するので、次の配慮を行う。

節炭器入口給水温度  $\geq 190^{\circ}\text{C}$

空気予熱器出口排ガス温度  $\geq 180^{\circ}\text{C}$

### 1.3.3 経 済 諸 元

(i) ボイラーデータ

蒸気条件

蒸 発 量	500 ton/h
蒸 気 圧 力	100 kg/cm <sup>2</sup>
・ 温 度	500 ℃

燃料消費量	40,100 kg/H
補助燃料量	4,460 kg/H
燃焼用空気量	682,000 kg/H
燃焼室出口ガス量	726,560 kg/H
空気予熱器出口ガス温度	190 °C
補助動力	8,300 KW
冷却水量	約 80 m <sup>3</sup> /H
制御用空気量	約 5 Nm <sup>3</sup> /min

## (2) 建設費

次の設備を含む500トン/時 × 2缶のボイラープラントの建設費は140億円である。

ただし建設場所は千葉地区とし、1980年中旬現在ベースの推定値である。

コーク輸送貯蔵設備

燃焼設備（粉砕機、コーク供給機、バーナーを含む）

ボイラー設備

通風装置

電気式集じん機

給水設備

スチーム・給水管

計測・制御装置

上記設備の設計費・現場工事費

## (3) プラント敷地面積

コーカー及びコーク取扱い設備の所要面積は130m × 150mである。

主な槽類の大きさは下記である。

スタートアップ・シャットダウン用コークサイロ	15mφ × 22mH
コークサイロ	22mφ × 33mH × 5
微粉コークサイロ	13mφ × 20mH

また、微粉燃焼方式の500トン/時のボイラー本体の寸法は約11.5m × 14m × 36mHである。

## 第 2 章



## 第2章 ユリカプロセス個有事項の内容 ( 呉羽化学工業株式会社作成 )

### 2.1 軽質化プロセス個有の技術

#### 2.1.1 はじめに

重質原油を軽質化する際の最も重要な要求は、

- (1) 出来るだけ油の収率が高く得られること
- (2) 得られた油が通常の処理方法で、出来るだけ広い範囲の有益な石油製品に転換出来る性状を持っていること
- (3) 副生がさげられない残渣分が有効に利用出来ること

である。

これらの要求を満し、かつ生産された合成原油のコストが、既存の油田から得られる原油に対抗出来るものでなければならぬ。

重質油を軽質化するプロセスにはいろいろなプロセスがあるが、基本的には

- (1) 物理的に炭素物を除去する方法 ( solvent extraction )
- (2) 水素で水素化する方法 ( hydrogen addition )
- (3) 熱エネルギーを加えて余分なカーボンを除去する方法 ( carbon rejection )

の3つに分類される。

ユリカプロセスは、上記(3)に属する熱分解プロセスである。

一般に熱分解プロセスでは炭素は一さい使用していないので、重質油中の炭素物に対する制限がなく、重金属や重質成分による炭素被毒やコーキングによる炭素交換の問題はないのが特徴である。

ユリカプロセスは、スチームを使用する熱分解プロセスであり、他のプロセスに比べて非常に大きな違いがある。

ユリカプロセスの他のプロセスと異なる大きな特徴は、高収率で分解油が得られることである。そして分解油の中でも軽油留分の収率が特に高いことは更に処理をすることにより、ガソリン、ジェット又は灯油、ディーゼル油等の広い範囲の価値ある石油製品に転換出来る可能性を有している。

又、副生する残渣物質は高芳香族性の重縮合物質で非常に安定で均質のピッチである。

このピッチは、鉄鋼用コークス製造の際の粘結材として用いられる他、広い範囲にわたる高度な利用が考えられる。

尚、このピッチは常温に於ては石炭によく似た固体であるが、プロセス内では液状として取扱いことが出来、プロセス内でめんどろな固体を取り扱う必要がないので、プラントを簡潔に保つ

ことが出来る。

この様に炭素除去プロセスでありながら価値あるピッチを生産し、重質油を軽質化することが出来るのがユリカプロセスである。

ユリカプロセスの最初の商業プラント(能力約20,000BPSD)は1976年2月に稼動開始以来、4年間余り順調な操業が続けられている。

処理した原油の種類は主に中東系原油で30種類以上にわたり、又最近では、ヴェネズエラの重質原油も処理している。

重質油処理は、一面ではプラントのコーキングとの戦いともいえる。ユリカプロセスでは十分に配慮されたコーキング対策が施こされており、これらの有効性は4年間にわたる実運転で完全に証明されたといえよう。

この重質油を高収率で軽質油に転換し、かつ価値のあるピッチを生産するというユリカプロセスの特徴に最近注目が集まっており、いろいろな油についてテストが行なわれている。

カナダのオイルサンドピチュメンや他の重質油もユリカプロセスの原料として使用可能なことが確認されている。

又、中国の勝利原油の減圧残油は二番目の商業プラントの原料として中国南京の石油化学コンビナートにおいて使用され、分解油はエチレンプラントの原料に使用される。このプラントは、1982年に稼動の予定である。

このように実プラントでの実績からみても、ユリカプロセスは重質油の軽質化プロセスとしても最速なプロセスである。

## 2.1.2 プロセス開発の背景を経緯

高圧のスチームを用いた熱分解技術であるユリカプロセスは呉羽化学におけるアセチレン製造のための一連の熱分解技術開発の延長として完成されたものである。

まず呉羽化学は、ナフサの熱分解による塩化ビニールの製造技術を完成させ、1964年に最初の商業プラントを稼動させた。

この技術はその後、日本以外にも輸出され、現在世界で5つのプラントがある。

その後、呉羽は将来の石油化学原料の重質化を見越し、ナフサより重質な原料油の熱分解の研究に着手し、1970年には原油の高圧スチームを用いた熱分解の商業プラントを稼動させた。

このような熱分解技術の蓄積を背景に1970年から減圧残油を熱分解し、脱炭の容易な分解油と芳香族性の高いピッチを製造するEureka Process技術の開発が開始され、1972年には千代田化工建設㈱の協力を得て45BPSDのパイロットプラントを完成させた。

当時日本には、2つの社会的な背景があった。

その一つは、公害対策としての燃料の低硫黄化と輸入原油の重質化に伴う余剰減圧残油の有効利用の問題であり、他の一つは製鉄業における良質原料炭の不足、高磷の問題であった。

後者の問題について住友金属工業㈱は、呉羽化学と共同してユリカプロセスから副生する芳香族性の高いピッチを粘結材 (Special Additives)として用い、高価な強粘炭の使用を節減し、安価な非粘結炭を大量に使って良質なコークスを製造する技術の開発を行ない、実用化した。

一方、中東のカフジにおいて高硫黄で重質な原油を生産しているアラビア石油㈱とそのカフジ原油を購入原価の一部としている富士石油㈱は、ユリカプロセスによる残渣油の軽質化に大きな関心を示し、呉羽化学、住友金属、アラビア石油の4社合弁によるユリカ工業㈱が設立された。そして、1976年2月には富士石油の減圧残渣を処理する能力約20,000BPSDの最初の商業プラントが、東京湾岸、袖ヶ浦の富士石油の隣接地に完成し、現在順調な稼働が続けられている。

さらにユリカプロセスの2番目の商業プラントが、中国・南京に建設されることとなり、現在、千代田化工建設の手で設計作業が進行中である。

このプラントは、中国・勝利の減圧残渣を処理する20,000BPSDの能力を有するもので、1982年の夏に稼働を開始する予定である。

呉羽化学における熱分解関連技術の開発の経緯は以下のように要約される。

1964年	ナフサ分解による混合ガス法塩ビプロセスの商業プラント稼働開始
1967年	原油分解のパイロットプラント
1968年	カーボンファイバー製造のパイロットプラント
1970年	原油分解商業プラント稼働開始 カーボンファイバー製造プラント稼働開始 活性炭製造パイロットプラント
1971年	減圧残渣分解のパイロットプラント 富士石油、アラビア石油、住友金属、呉羽の4社の合弁会社“ユリカ工業㈱”設立
1972年	活性炭製造の商業プラント稼働開始
1973年	UCC、千代田化工とオレフィン製造用原油分解の共同研究開始
1976年	20,000BPSDの減圧残渣の分解商業プラント稼働開始

### 2.1.3 プロセスの説明

Fig. 21に簡単なプロセスフローシートを示す。

ユリカプロセスは次のセクションより、構成されている。

- (1) 加熱炉セクション
- (2) 分解反応セクション
- (3) 分解油、ガス分離セクション
- (4) 分解ガス脱硫セクション
- (5) ピッチフレーカーセクション



## (6) 廃水処理セクション

多くの石油の減圧残油は複雑な hidrocarbon の混合物であり、その分子構造については不明な部分が多い。

従って、熱分解反応の反応機構を正確にとらえ、説明するのは困難である。

しかしながら、基本的な化学反応は次のように考えられている。

(a) 分子量の大きなアスファルテンの、主として側鎖の部分の熱分解により、分子量の小さいパラフィニックな油と少量のガス状炭化水素を生成する。

(b) 脱アルキルしたアスファルテンの核の部分の重縮合により、芳香族性に富んだ高分子のアロマトニックピッチを生成する。

これらの反応は、反応器に於て同時に進行する。

原料は予熱炉に送られ、ここで約 340°C に予熱される。それから蒸留塔の底部に送られ、ここでリサイクル油と混合される。原料と循環油の混合比、すなわち循環比は原料油の性状と分解油の蒸留終点のとり方により決まってくる。蒸留塔を出た塔底油は原料加熱炉で分解温度まで加熱された後、切り換えバルブを経て反応器に供給される。

反応器は 2 基で 1 対をなしており、これはデイレイドコーカープロセスのコークドラムと同じ様に交互に張り込みが切り換えられる。反応器では液相内で分解反応と重縮合反応が同時に進行する。

分解反応に必要な熱量は原料加熱炉通過油により持ち込まれる熱および反応器に吹き込まれる過熱スチーム (SHS) より供給される。同時に SHS は液相中の分解した油を直ちに反応系外に追い出す役割をはたす。

熱分解反応はセミバッチ形式で行なわれ、運転は 1 サイクル 4 時間を標準とする。

次に 1 サイクル 4 時間の工程を表示する。

(a) 原料供給	2 時間
(b) ソーキング	1 "
(c) 冷却、抜き出しおよび待機	1 "

分解生成物の分解油とガスはスチームと共に反応器上部より蒸留塔へ導入される。

極少量の同伴されたピッチは、蒸留塔の下部で洗浄される。蒸留塔の上部は通常の蒸留塔である。

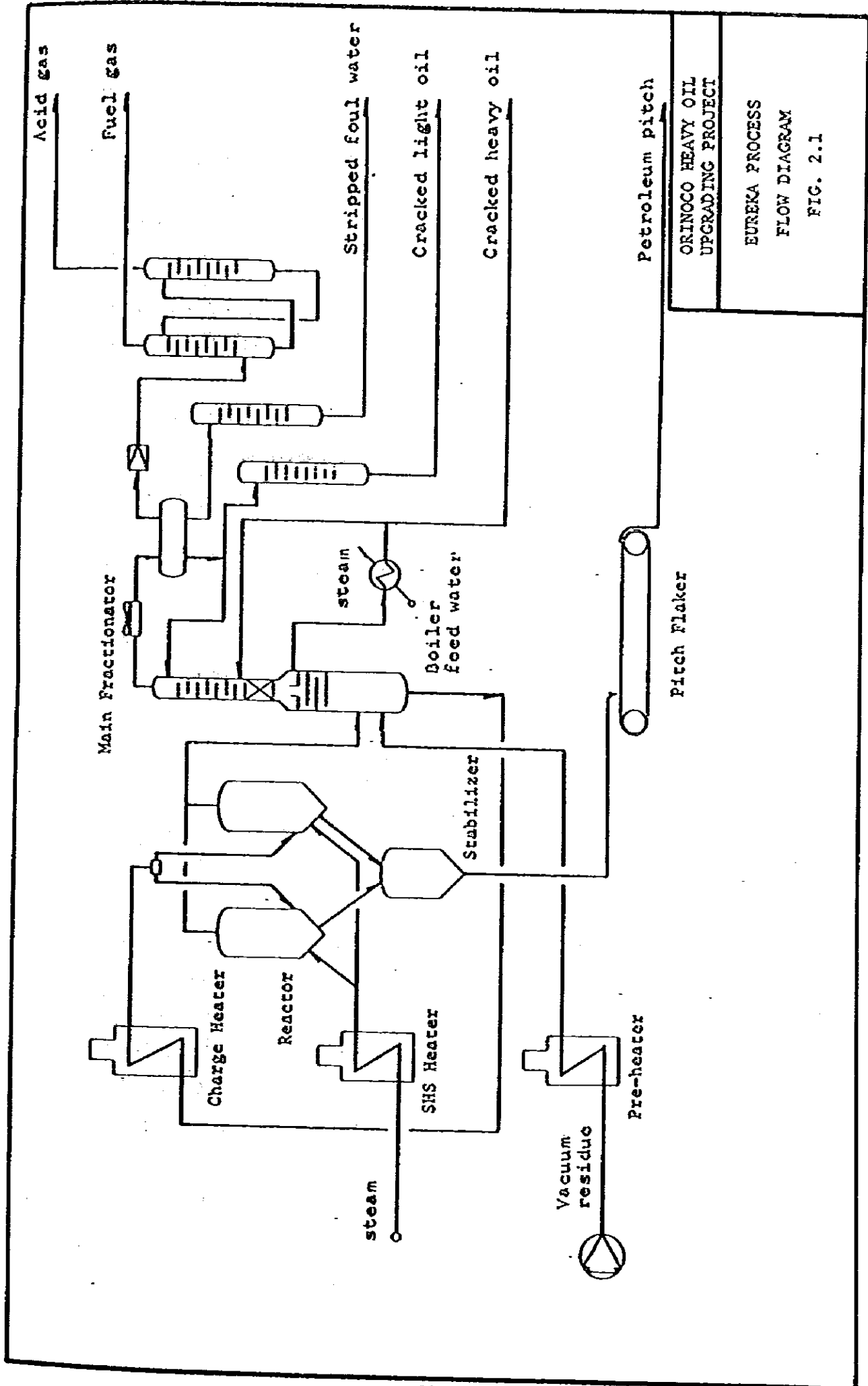
反応器内の液状物の粘度は重縮合反応の結果、次第に上昇してくる。

反応の進行度合は、液状物の軟化点 (SP) によって便宜的に測ることが出来る。

この液状物がピッチと呼ばれる生成物である。

SP があらかじめ決められた値に達したら、ピッチはクエンチされ、スタビライザーと称する槽へ抜き出される。ピッチは槽中では液体であり、ポンプで連続的にフレイカーに送られる。

フレイカーに於てピッチは、スチールベルトの表面に均一にうすくひろげられ、冷却されること



ORINOCO HEAVY OIL  
UPGRADING PROJECT

EUREKA PROCESS  
FLOW DIAGRAM

FIG. 2.1

とによって、フレーク状のピッチとなる。

分解ガスは硫化水素等を除去した後、プロセス内の燃料として使用される。分解油は2種の留分：分解軽質油(CLO)と分解重質油(CHO)に分離される。

CHOの持っている熱は、効率的にスチームとして回収される。回収されたスチームは、本プロセス内の反応部におけるスチーム消費をほぼまかなうことが出来る。

#### 2.1.4 プロセスの特徴

ユリカプロセスの反応条件は、ディレイドコーカーの反応条件よりマイルドで、反応器での反応温度は410~430℃で常圧下で行われる。反応器は2基で1対を構成し、反応はセミバッチで行われるが、フィードは連続である。

今、反応器内で重質油が分解温度である時間保持されたとすると全く正反対の反応、つまり、重縮合反応が同時に進行する。一般的に熱分解では重い油を軽い油に転換する場合には必然的に重縮合物質の生成をさけることが出来ない。重縮合物質としては、タール、ピッチ、コークス等が生成する。

ここに熱分解プロセスに於ける重縮合物質の副生という問題が存在する。残油の熱分解プロセスは副生する物質の状態によって3つの部類に分類される。

- (1) 固 体 …… コーカー(ディレイドコーキング、フルードコーキングプロセス)
- (2) 液 …… 均質なピッチ(ユリカプロセス)
- (3) ガ ス …… 燃料ガス(フレキシコーキングプロセス)

第3のプロセスは、もしコークのガス化部分を除けば、フルードコーカーと基本的に同じである。

もし(1)のプロセスの反応をコークになる途中で止めたとすると、液状の物質が得られるであろうが、この場合ピッチは均質でない。その結果反応器はひどいコーキングにみまわれ、安定連続運転は不可能となるであろう。

この点からいって(2)のケースは非常にユニークで、他の2つのケースとは大きく異なっている。反応機構については後述するが、ユリカプロセスの特徴は次の様である。

- (a) 分解油が高収率で得られる。
- (b) 副生するピッチは液状で取扱うことが出来るのでプラントの運転は容易であり、又コークスの切り出しなどの取扱いがないため、プラントヤードは清潔で環境上の問題がない。
- (c) 生成するピッチは非常に安定な、しかも均質な物質で、このピッチの有効な利用として、その特徴を生かしたいくつかの利用法が考えられる。その一つとして非粘炭を用いて高品質のコークスを製造することを可能にする有用な添加物としての利用法がすでに実用化されている。

ガス化原料、燃料としての利用も注目されている。

**Table 2.1 Feed & Product Properties and Product Yields**

Crude Source		Arabian Light	Arabian Heavy	Iranian Heavy	North Slope	Shengji
<b>Feed</b>						
Nominal Cut Point	(°F)	1,000+	930+	1,020+	1,000+	950+
Gravity	(°API)	8.0	5.9	6.3	8.5	14.3
CCR	(WT%)	20.5	21.2	20.9	15.1	13.5
Sulfur	(WT%)	4.2	5.19	3.37	1.93	1.32
Metals V/Ni	(PPM)	66/24	131/45	429/121	63/33	3.5/50
<b>Product Yield</b>						
Cracked Gas (C1-C4)	(WT%)	5.2	4.9	4.9	5.3	5.5
CLO	(WT%)	11.3	14.1	14.2	12.9	12.3
CHO	(WT%)	53.4	50.3	50.6	58.9	57.2
Pitch	(WT%)	30.1	30.7	30.3	22.9	25.0
Total	(WT%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
<b>Product Properties</b>						
<b>CLO</b>						
Nominal Cut Point	(°F)	C5-460	C5-460	C5-460	C5-450	C5-450
Gravity	(°API)	51.8	51.8	51.8	52.0	54.2
Sulfur	(WT%)	1.5	1.6	1.1	0.8	1.23
Bromine No.		89	89	89	89	66
<b>CHO</b>						
Nominal Cut Point	(°F)	460-1,000	460-1,000	460-1,000	460-990	450-930
Gravity	(°API)	21.5	21.5	21.5	20.7	28.4
Sulfur	(WT%)	2.7	3.7	2.6	1.5	0.99
Bromine No.	(WT%)	35	35	35	35	30
<b>Pitch</b>						
Softening Point*	(°F)	360	360	360	420	270
Sulfur	(WT%)	6.9	7.95	4.7	2.9	1.3

\* By Kureka Testing Method

(d) 分解ガスの収率は低く4～5%である。しかもこの量はプロセスに必要な燃料量にほぼ見合う量である。

Table 21には、ユリカプロセスにおける代表的な製品の収率性状を示した。

### 2.1.5 原料油種について

商業プラントやパイロット運転から得られた収率と製品性状をTable 21にまとめた。

収率は原料油の性状によって異なるが、製品の性状は中東系のカフジ、クエート、アラビアンライト、イラニアンヘビー、マーバンについては硫黄分以外についてはほとんど変わらない。

Table 22には商業プラントやテストプラントで分解テストした原油の種類を示す。

Table 2.2 Vacuum Residue Experienced in Eureka Test Plant

Oil sand bitumen	Arabian light	
Lloydminster	Iranian light	
Bow river	Kuwait	
Orinoco heavy oil (Cerro Negro)	Ummshaif	
Bachaquero		
Arabian Heavy	Murban	
Khafji	Oman	
Iranian Heavy	Zakum	
Gach Saran		
Hout		
Basrah Heavy	Shengli	Others

### 2.1.6 プロセスの応用と分解油の利用

Fig. 22にユリカプロセスの適用例を示した。

これは日本で現実に運転されている例であり、分解油は低硫黄燃料油として使用されている。その外に、ユリカプロセスは比較的軽質軽油留分の収率が高いので、他の処理装置と組合せることにより、市場の要求に対応した種々のパターン石油製品を製造することが可能である。

Fig. 23, Fig. 24, Fig. 25にそれらのスキームの例を示す。これらは分解油からガソリン、ディーゼル油留分等の軽質分を最大に得ることを目的としている。

Fig. 25は、処理された分解油がエチレンプラントのフィード原料として使用される例である。ユリカプロセスの分解油は後処理プロセスと組合せる場合の特徴として、次のような点がある。

### (1) C<sub>5</sub>/180℃ 留分ガソリン

C<sub>5</sub>/180℃ ナフサ留分のオクタン価は比較的 low、硫黄含有量も多いのでそのままではガソリン用混合基材としては使いにくい。

しかしながら、もし水添処理やキャタリティックリフォーマーで処理されれば、高オクタンガソリン原料に転換することが出来る。この場合、C<sub>5</sub>/180℃ 留分の硫黄は水添処理でほとんど 0 に下げることが出来る。

### (2) 180/360℃ 留分ディーゼル油

180/360℃ 留分は良好な比重、蒸留性状、ディーゼル油のセタン価の値を有している。しかしながら、硫黄分とオレフィン含有量は少し多い。この留分は水素化処理後、ディーゼル油混合基材として利用出来る。

### (3) 360/500℃ 留分流動接触分解 (FCC)、水素化分解の原料

360/500℃ 留分は FCC 又は水素化分解等で処理することにより、種々の石油製品に転換出来る。

もし、この留分を FCC にフィードする場合、硫黄や残留炭素を除去するために水添処理で前処理すれば、FCC は比較的 to 温やかな条件で運転出来、ガソリン収率も高くなる。

## 2.2 軽質化プロセス利用による改質原油の製造

### 2.2.1 はじめに

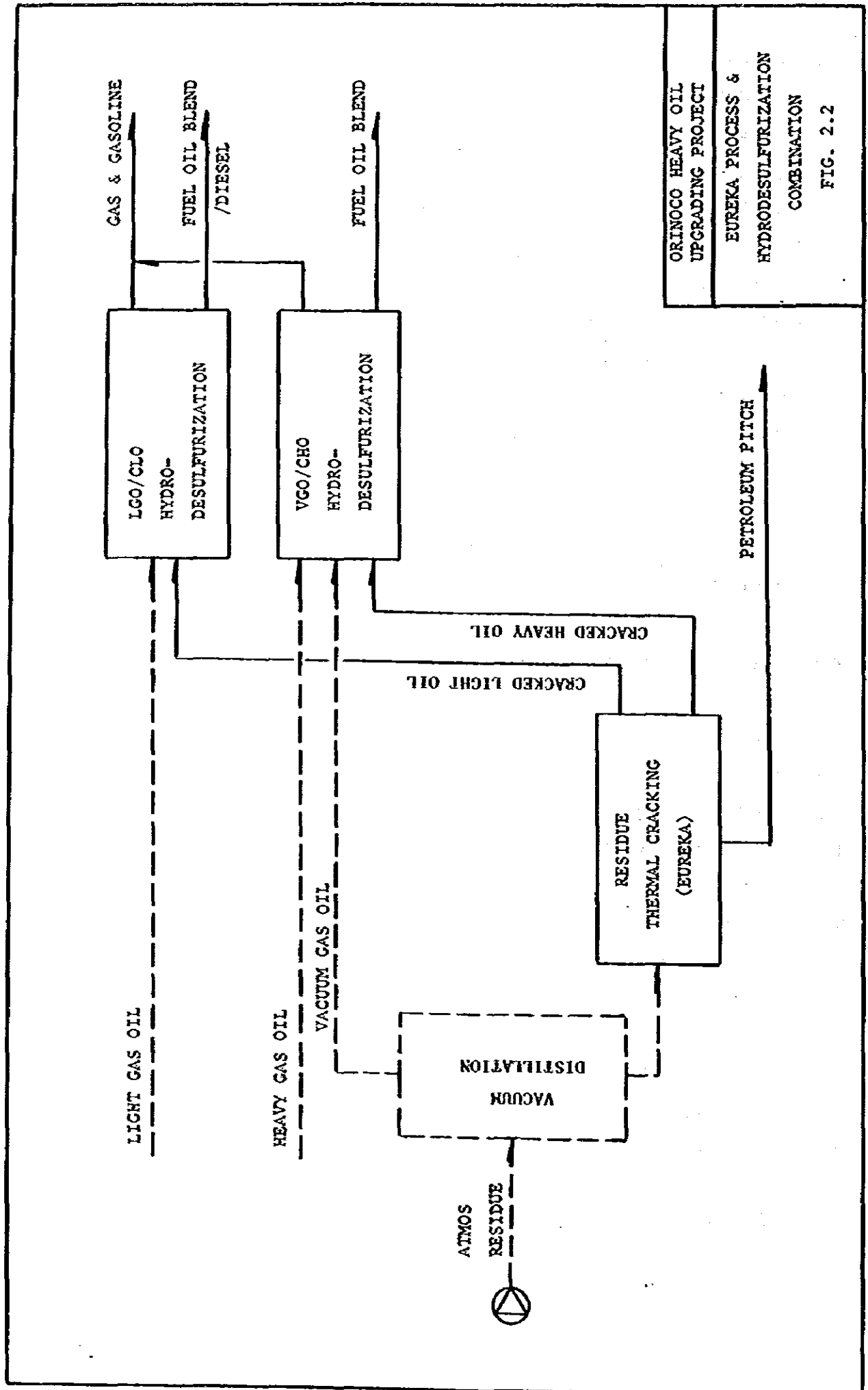
JICA を経由し、ヴェネズエラより提供されたサンプルによるユリカプロセスの実験室スケールおよびベンチスケールでの熱分解テストが、福島県いわき市の貝羽化学工業㈱の研究所において 1980 年 3 月 1 日から 3 月 31 日の間に実施された。

実際の実験に使用されたサンプルは、ヴェネズエラより提供されたオリノコ重質原油 (Cerro Negro) を JICA が前処理し、減圧残渣としたもので、約 100 ㏄ が貝羽化学に支給された。

このサンプルは比較的熱分解をうけやすいことおよび前処理装置の装置上の制約から、本スタディの条件として設定されたカットポイント (995℃) より大巾に低いカットポイントのものであった。

また、今回提供されたサンプルは、本スタディのベースとして採用することとした Lagoven の原油分析値に示された性状と比べ、コンラドソンカーボン残渣の値がやや大きく、若干油の質が異なるものと考えられる。

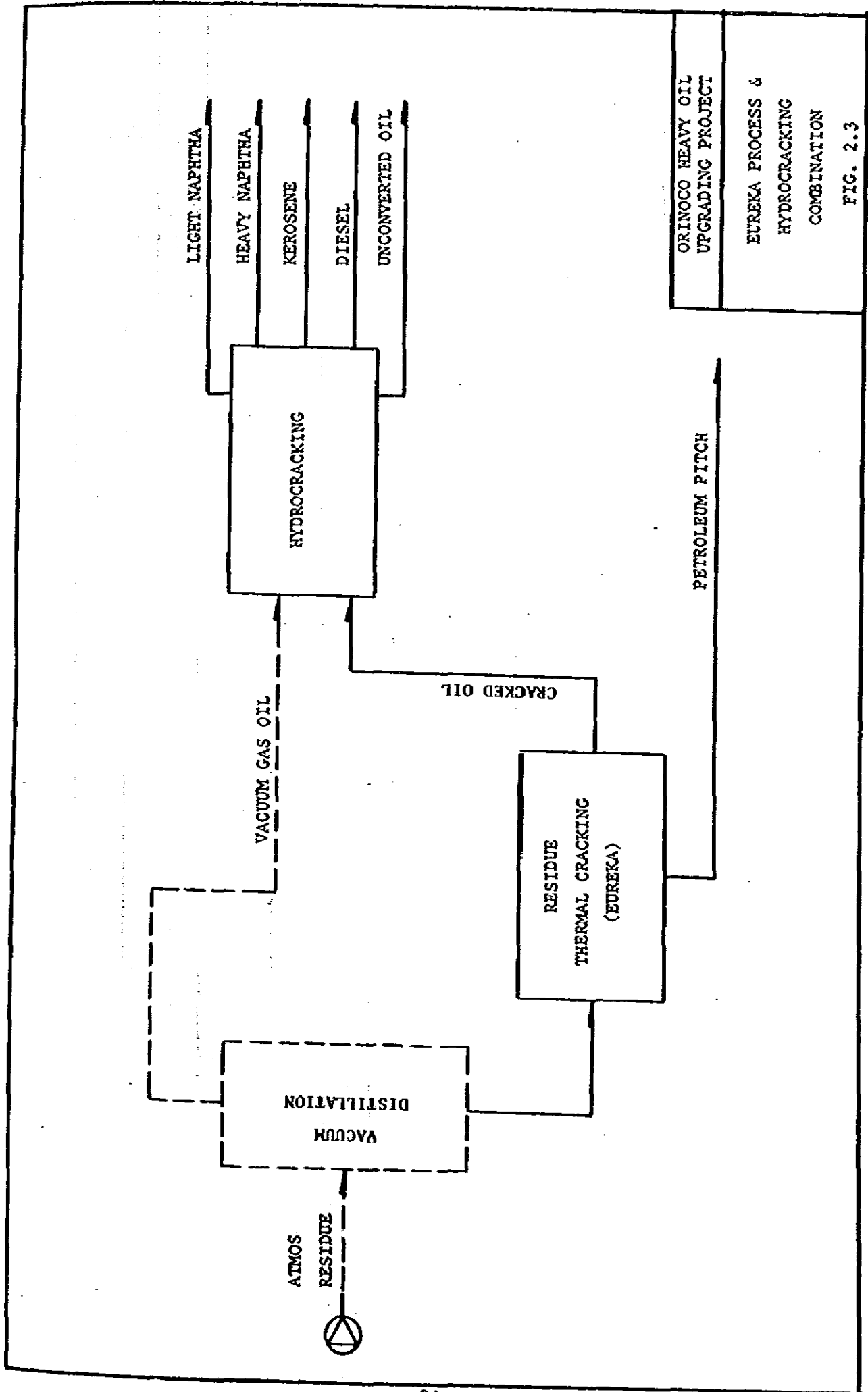
このため、以下に記述する諸データは全て実験結果をスタディベースである Lagoven 原油分析値中の 995°F + 減圧残渣を原料とした場合に、推定による補正を行なったものである。



ORINOCO HEAVY OIL  
UPGRADING PROJECT

EUREKA PROCESS &  
HYDRODESULFURIZATION  
COMBINATION

FIG. 2.2

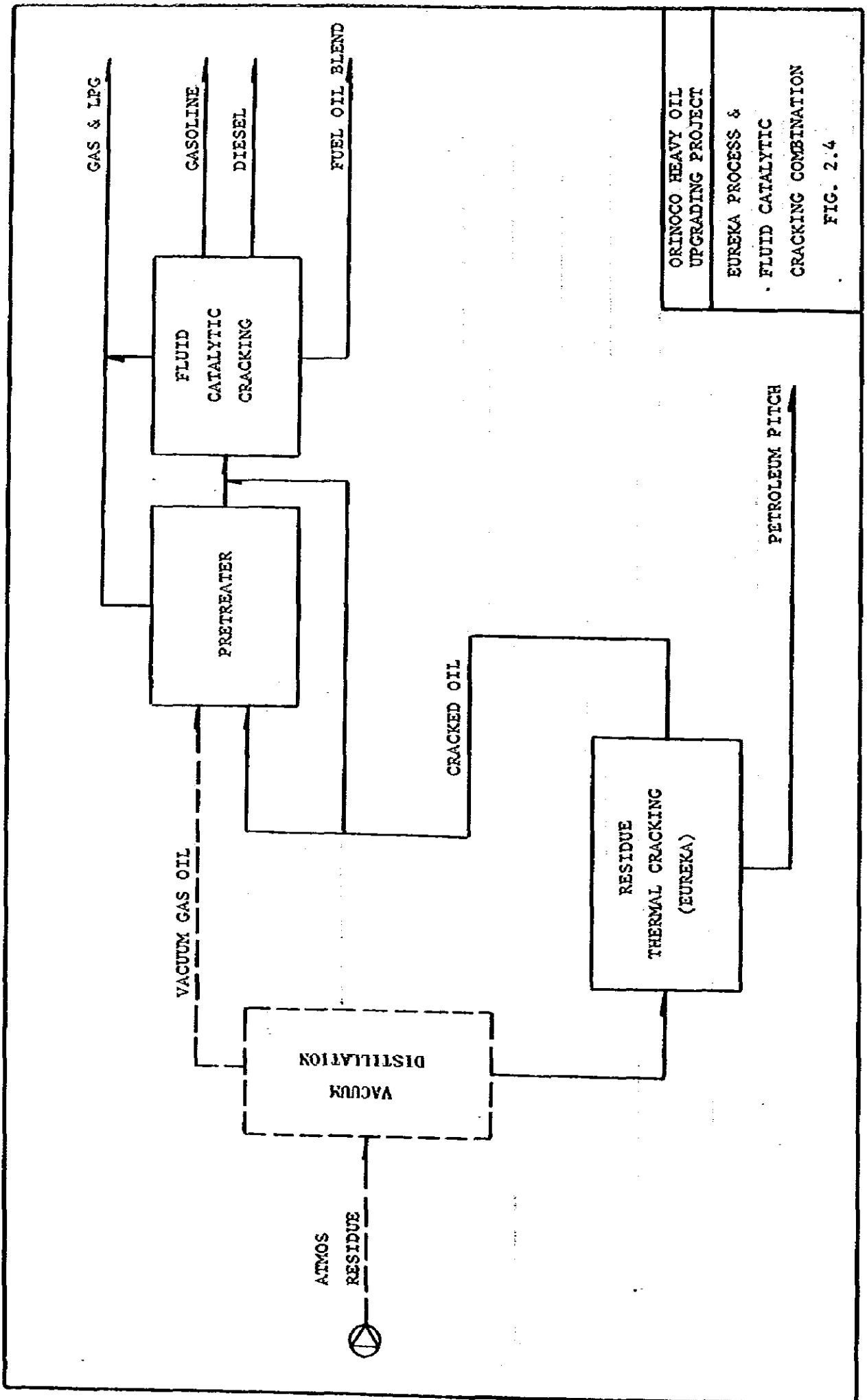


ORINOCO HEAVY OIL  
UPGRADING PROJECT

EUREKA PROCESS &  
HYDROCRACKING  
COMBINATION

FIG. 2.3

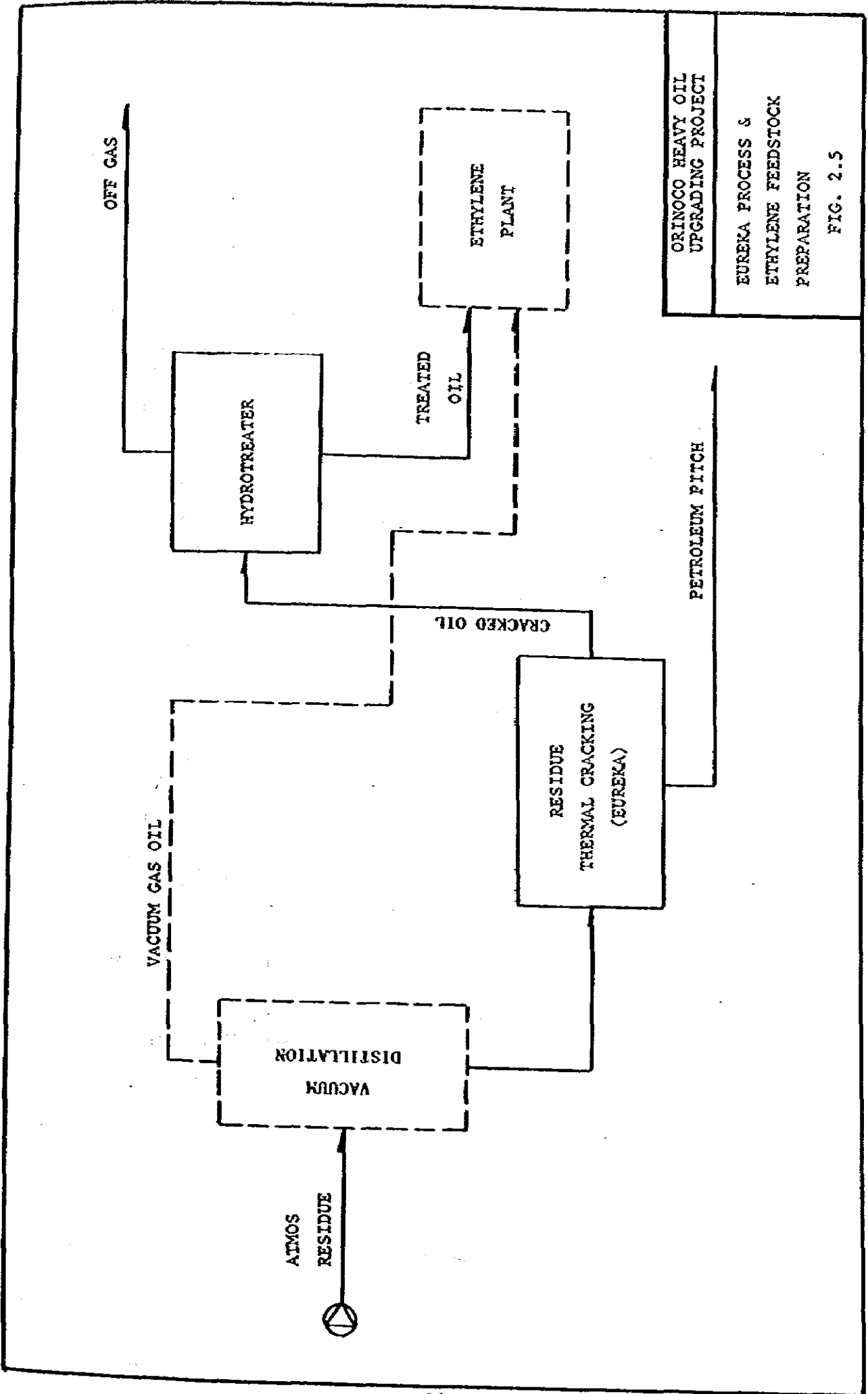




ORINOCO HEAVY OIL  
UPGRADING PROJECT

EUREKA PROCESS &  
FLUID CATALYTIC  
CRACKING COMBINATION

FIG. 2.4



ORINOCO HEAVY OIL  
UPGRADING PROJECT

EUREKA PROCESS &  
ETHYLENE FEEDSTOCK  
PREPARATION

FIG. 2.5

## 2.2.2 実験装置と分解テスト

### (i) 実験装置および方法の概要

実験はフラスコスケール装置による基礎的検討およびベンチスケール装置による実際のマテリアルバランス等の採取の組合せにより行なわれた。

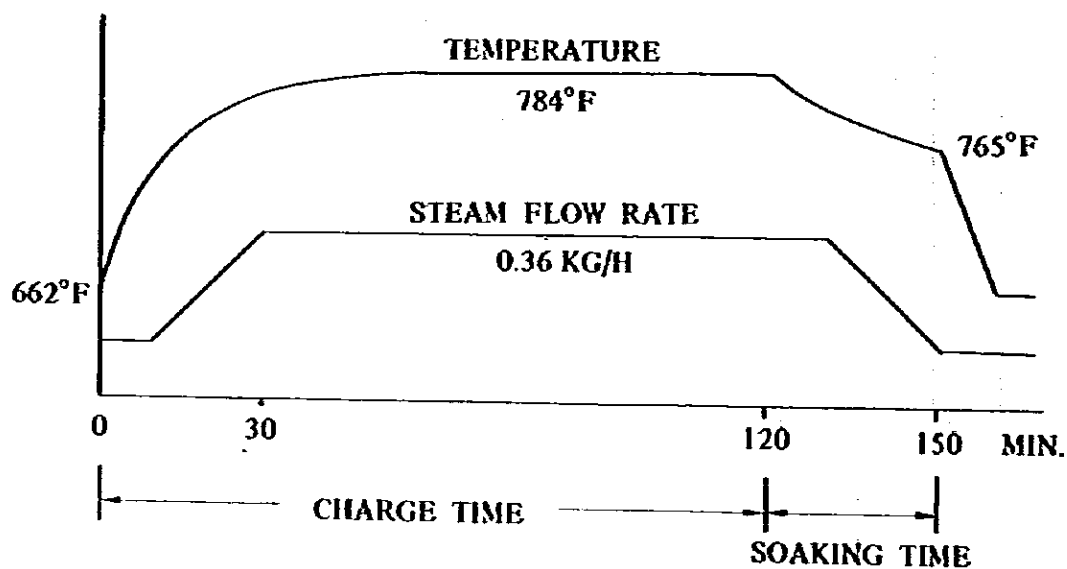
Fig. 2.6 にベンチスケール装置の概要を示す。

Table 2.3 にベンチスケールテストにおける代表的な実験条件の例を示す。

Table 2.3 Experimental Conditions

Feed Rate	Kg/H	2.4
Recycle Ratio	-	0.21
Tube Heater Cond'ns		
Outlet Temperature	°F	842
Outlet Pressure	PSIG	286

Reactor cond'ns are shown below.



Reactor Pressure : Atmospheric

分解テストに使用されたサンプルおよび本スタディのベースである Lagoven 原油分析値の性状を Table 24 に示す。

熱分解テストの結果、このオリノコ重質原油の減圧残渣は現在、実際の高業プラントで使用されている中東系原油からの減圧残渣と比較すると次の様な特徴が明らかになった。

(a) 反応速度が大きい。すなわち反応温度を低く出来る。

(b) 反応器内のコーキングが少ない。

これらの特徴から、この原料のユリカプロセスでの処理は、中東系原油からの減圧残渣よりも容易であると考えられ、ユリカプロセスでの処理に適したものといえる。

### 2.2.3 分解生成物の収率と性状

#### (1) 収 率

実験結果を補正して得た本スタディのベースとなるユリカプロセスでの製品収率 (Overall material balance) を Fig. 27 に示す。

この実験ではピッチの軟化点を、現在高業プラントで生産されているものと同じとしたが、実験の結果得られたピッチの性状から軟化点はさらに高いものを生産することが可能と考えられ、その場合には、Fig. 27 に示す値よりもさらにピッチ収率を下げ、分解油収率を上げることが出来ると思われる。

#### (2) 性 状

##### (a) Cracked gas composition

Table 25 に実験結果を補正して得たガス組成を示す。

中東系原油からの減圧残渣を原料とした場合に比べ、若干、CO, CO<sub>2</sub> の値が大きい、これは原料に含まれる酸素化合物の量の差によるものと思われる。

##### (b) Cracked oil properties

Table 26 に実験結果を補正して得た分解油の性状を示す。

原料中の重金属が高いにもかかわらず、それらの分解油への移行は極めて少なく、分解油中の重金属含有量は、中東系の原料の場合と同等である。

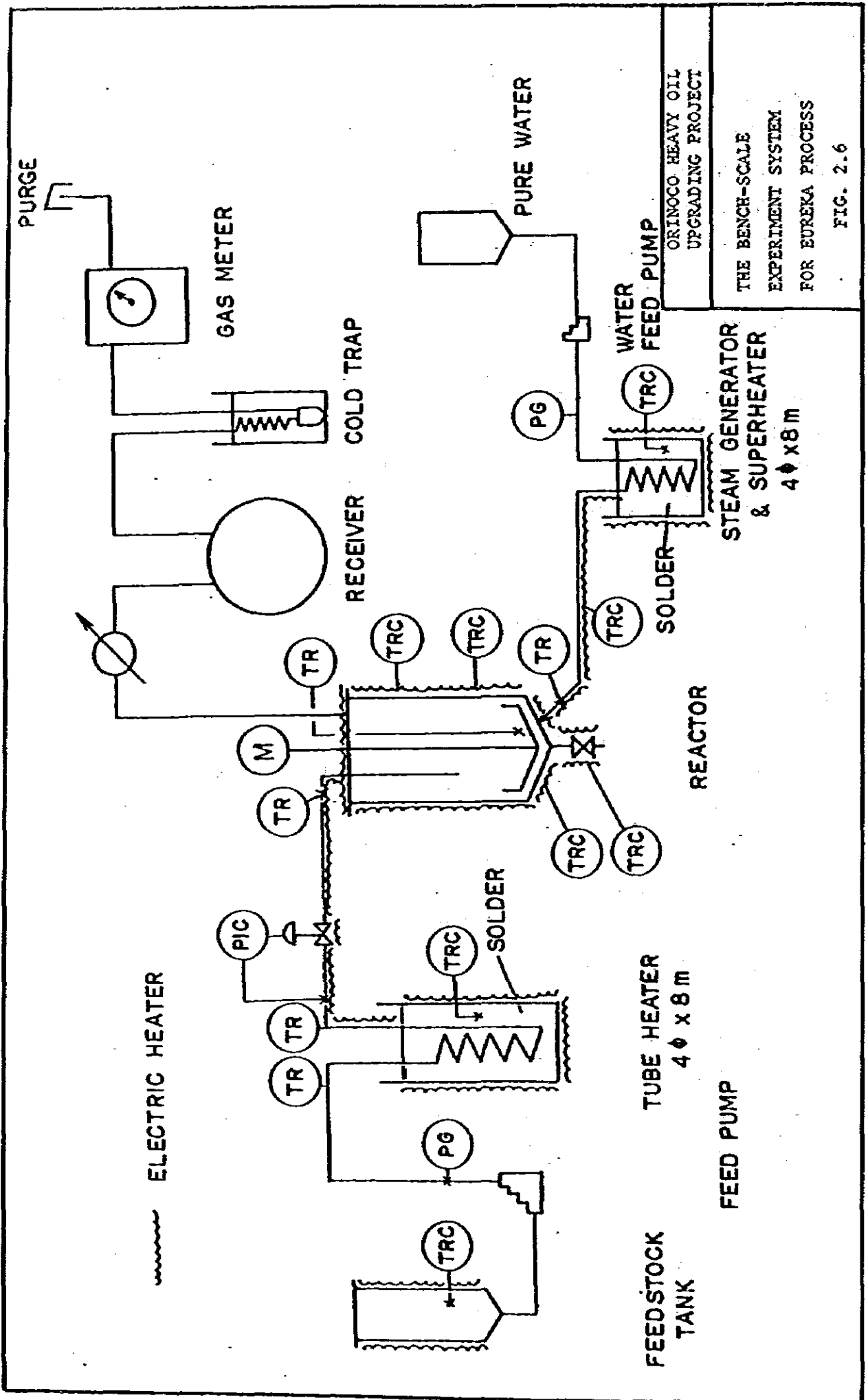
##### (c) Pitch properties

実験結果を補正して得られたピッチの性状を Table 27 に示す。

中東系の原料に比べ、原料中の硫黄分が分解生成物 (ガスおよび油) の方にも移行しやすく、ピッチ中の硫黄分が低い。

また、製品のピッチは極めて均質で、キノリン不溶分が少ない。

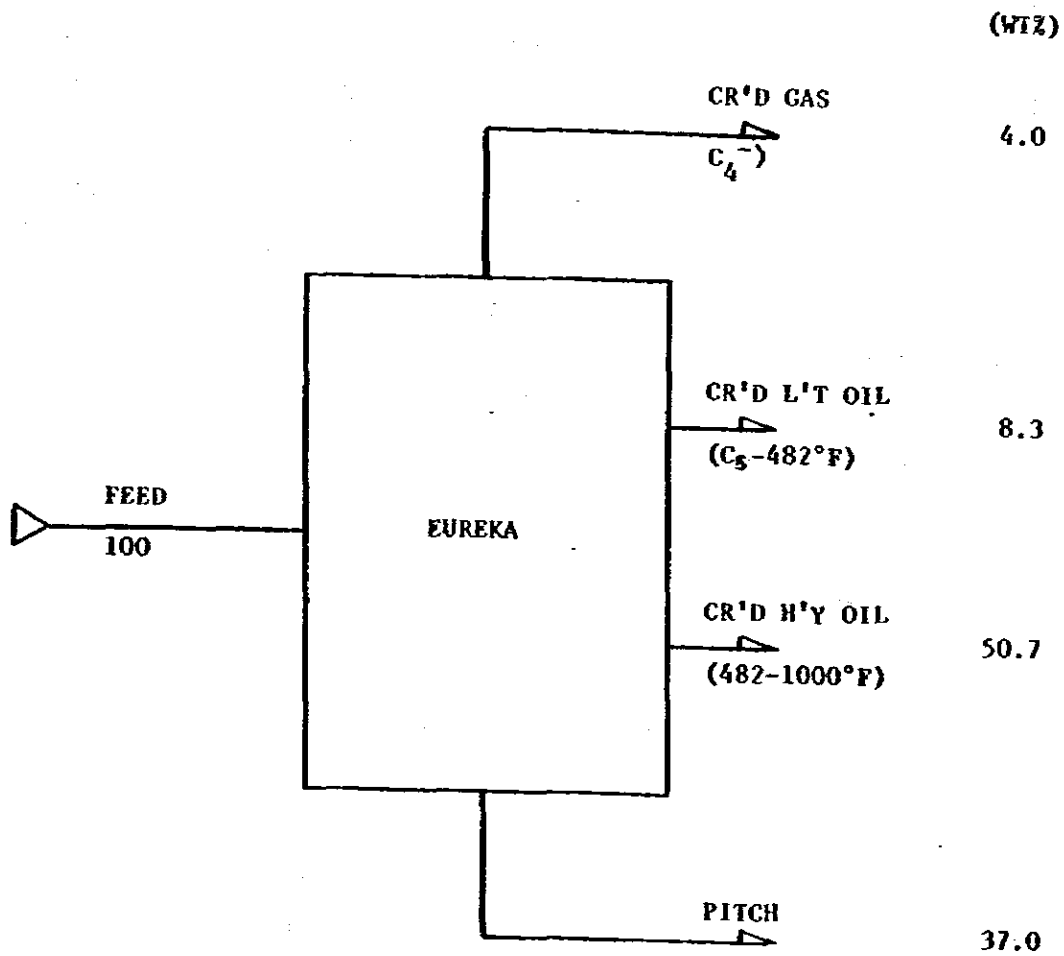
また、ピッチが均質であることから、中東系原料からのピッチよりも高温の液状での取り扱いが容易であると推定され、このことはユリカプロセスの運転性が、より容易であると考えられると同時に、ピッチの有効利用を考える上でも有利な点となる。



ORINOCO HEAVY OIL  
UPGRADING PROJECT

THE BENCH-SCALE  
EXPERIMENT SYSTEM  
FOR EUREKA PROCESS

FIG. 2.6



ORINOCO HEAVY OIL  
UPGRADING PROJECT

OVERALL  
MATERIAL BALANCE

FIG. 2.7

Table 2.4 Properties of Cogollar IX/Cerro Negro Vac. Residue

	(A)	(B)	Reference
Nominal Cut Point, °F	830	995	932
API Gravity	3.9	1.8	7.4
Sulfur, wt%	4.1	4.3	3.9
Nitrogen, "	0.83	0.82	0.51
C.C.R., "	22.8	25.7	20.0
Vanadium, ppm	559	654	202
Nickel, "	148	162	136

(A): The sample for the test, prepared by JICA

(B): The study basis, taken from the Crude Assay

Reference - Typical feedstock of Sodegaura Plant  
(Mid. - East mixtures)

なお、ピッチ中の灰分含有量については、原料の粗原油の脱塩処理後の灰分量が不明なため、本スタディは考慮外とした。

Table 2.5 Cracked Gas Composition

	vol. %
H <sub>2</sub>	3.54
CH <sub>4</sub>	35.42
CO	1.73
CO <sub>2</sub>	1.39
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.07
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	15.16
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	8.75
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4.62
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.87
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4.82
1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	0.01
H <sub>2</sub> S	17.59
Mercaptanes	0.3

**Table 2.6 Cracked Oil Properties**

		CLO	CHO
Nominal Cut Point	°F	C <sub>5</sub> – 482	482 – 1,000
API Gravity	–	50.6	16.8
Sulfur	wt%	0.6	3.6
Nitrogen	"	–	0.3
Vanadium	ppm	–	<0.1
Nickel	"	–	<0.1
Bromine No.	–	84.9	42.3
Diene Value	–	4.9	4.5
Total Acidity	–	<0.1	1.46
ASTM Distill			
IBP	°F	109	426
10 vol%	"	205	576
50 "	"	324	788
90 "	"	442	928
97 "	"	486	995

**Table 2.7 Pitch Properties**

			Reference
Softening Point	°F	428	439
Volatile Matter	wt%	45.3	39.7
C	"	86.1	85.8
H	"	6.1	6.0
S	"	4.4	5.7
N	"	1.7	1.2
H/C	–	0.85	0.83
Vanadium	ppm	1,598	688
Nickel	"	400	487
Heptane Insol.	wt%	72.1	80.4
Benzene Insol.	"	49.5	51.5
Quinoline Insol.	"	10.5	17.8

Reference – Typical pitch properties of Sodegaura Plant (Mid.–East mixture)



## 2.2.4 改質原油製造システムの検討

### (I) フロースキームの選定

定められた性状(25~30° API, 硫黄分 max. 1 wt%)の改質原油を製造する軽質化のスキームを前項の分解テストの結果を基に検討した。(Fig. 28 参照)

このスキームは次のプロセスユニットから成り立っている。

- 常圧蒸留装置
- 減圧蒸留装置
- ユリカプロセス
- 第1水素化処理装置
- 第2
- 水素発生装置
- 酸性ガス回収装置
- 硫黄回収装置

この外に、混合システムとユリカプロセスからのピッチを燃料とするボイラー設備を備えている。

このプロセス構成は出来るだけ少ない粗原油から定められた性状を満足する 125,000 BPSD の改質原油を製造するものとして選定された。

この選定の考え方は次の通りである。

- (a) ユリカプロセスの原料としては、粗原油や常圧残渣油を直接使用することも可能であるが、システム全体としての経済性の配慮から、常圧蒸留装置と減圧蒸留装置を設け、通常の方法で留出させ得る軽質留分を先ず分離した後、減圧残渣油をユリカプロセスへの原料とすることとした。
- (b) 脱硫設備の持ち方や運転条件(圧力、温度、殻煤の種類と量、水素消費量など)については、原料油の性状や製品油の要求性状により大きく異なる。

しかし、改質原油の製品仕様として与えられた比重(25~32° API)および硫黄含有量(max. 1 wt%)に注目した場合、直留軽質分(ナフサ、直留軽油)を脱硫することなく、脱硫された他の留分(減圧軽油、分解油)と混合するだけでも、上記性状は満足出来る。

しかしながら、本検討においては改質原油の性状を目標性状として示された留分別の収率に出来るだけ近づけるために、脱硫条件を勘案し、軽質油(直留軽油、軽質分解油)の脱硫装置と重質油(減圧軽油、重質分解油)の脱硫装置を各々、別々に設備することとした。ここで直留ナフサは、量も少なく硫黄含有量も少ないので、これ自身を脱硫することなく、脱硫油と混合することで、十分に改質原油の製品仕様を満足出来る。

なお、このプロセススキームおよび各々の運転条件では、改質原油の目標性状の内、 $C_4$ ~375°Fおよび650~1000°Fの留分の収率が達成されていないが、これは本提案のスキ



ーム内の脱硫装置を軽い水素化分解タイプのものであることにより、充分達成可能である。しかしながら、特に 650~1000°F の留分は、改質原油の需要者において FCC などの装置で処理することにより、市場の変化に応じた需要者の望むパターンの石油製品に容易に転換が可能であり、改質原油の段階で軽質化してしまうことが良いとは限らない。

この様な観点から、本提案スキームでは水素化分解装置を採用していない。

(c) 軽質化システム内の燃料系統に関しては、まずシステム内で発生するガスは量も少なく、また水素製造装置の燃料としても適当であるところから、全量をシステム内で使用することとし、不足分は減圧残渣油の一部を燃料油として使用することとし、次の様に選定した。

— ユリカプロセスでの必要燃料は通常、プロセス内で発生する分解ガスのみでまかなうことが出来るが、本システムでは分解ガスの一部を水素製造装置の燃料ガスとして利用し、ユリカプロセスでは不足分に燃料油を使用することとした。

— スチームリフォーミングによる水素製造装置の使用燃料の種類はリフォーマーの型式により異なるが、一般的にはガスまたはナフサが使用される。そこで本システムでは全必要量をシステム内で発生するガスを使用することとした。

— 常圧蒸留装置、減圧蒸留装置および脱硫装置の必要燃料は全て燃料油を使用するものとした。

(d) ユリカプロセスの副製品であるピッチは全量をボイラー用燃料として使用し、発電用スチーム発生のために使用される。

## (2) マテリアルバランス

Fig. 28 のフロースキームにマテリアルバランスを記入してある。

又、製品の API と硫黄含有量について記した。

## (3) 改質原油の性状

製品改質原油の性状は、Table 2.8 に示す通りである。

Table 2.8 Properties of Improved Crude Oil

Fraction	Yield (vol %)	Gravity (°API)	Sulfur Content (wt%)
Whole	100	25	0.41
C <sub>5</sub> - 375°F	7.3	49.8	0.09 (max.)
375 - 650°F	32.4	31.4	0.1 (max.)
650 - 1,000°F	60.3	19.3	0.6 (max.)
1,000°F+	0	—	—

#### (4) 経済諸言

##### (a) 建設費

Table 2.9 に次の前提条件の下に推定されるプロセス装置の建設費を示す。

- 建設場所は、千葉地区と想定する。
- 1980 年中間時点の資機材費、人件費を基礎とする“現在価格ベース”で推定し、将来の価格変動は考慮しない。
- 建設費には、資材費、労務費、設計エンジニアリング費、建設業者経費が含まれる。

Table 2.9 Construction Costs of Process Units

Process Unit	Capacity	No.s	Construction Cost (10 <sup>6</sup> Japanese Yen)
Atm. Distillation	103,162 BPSD	2	9,292
Vacuum Flashing	67,373 BPSD	2	6,640
No. 1 Hydrotreating	16,070 BPSD	2	3,607
No. 2 Hydrotreating	45,836 BPSD	2	14,599
Eureka	42,328 BPSD	2	24,944
Hydrogen Plant	1.08 MM Nm <sup>3</sup> /SD as H <sub>2</sub>	2	9,508
Acid Gas Removal	315 Ton/SD as H <sub>2</sub> S	2	2,384
Sulfur Recovery and Solidification	285 Ton/SD as S	2	3,265
Total			74,239

#### Note:

- (1) Location: Chiba, Japan
- (2) As of mid. 1980 and no escalation included.

##### (b) ユーティリティー消費量

Table 2.10 および 2.11 に各プロセスユニットのユーティリティー消費量をまとめる。

##### (c) 船煤、薬品

初期船煤・薬品必要量および年間の船煤・薬品使用量を Table 2.12 に示す。

##### (d) プロセス敷地面積

改質製油所の中心となるユリカプロセス、 $\#1$ 水素化精製プロセス、 $\#2$ 水素化精製プロセスの所要面積は、それぞれ 50,000 m<sup>2</sup>、12,000 m<sup>2</sup>、24,000 m<sup>2</sup>である。

Table 2.10 Estimated Utility Requirements (1/2)

(Eureka Case)

Process Unit	Capacity	Elec.	Steam Ton/H			Water Ton/H					Fuel				
			BPSD	KW	49KG	15KG	3.5KG	BFW	Cond.	Process water	Foul water	Loss water	Cooling water	Gas	Oil
					400°C	270°C	sat.								
Atm. Distillation	206,323	1,734	21.2	20.7	-21.2		68.4	-89.1				(4) 27 727		109.4	
Vacuum Flashing	134,745	1,644	6.9		-6.9		50.3	-50.3				(4) 22 4,266		109.3	
Eureka	84,656	10,000		73.0		177.8		-250.8				(5) 8,466	135.3	69.9	
No. 1 Hydrotreating	32,139	3,105		7.8	-3.4	19.6		-9.5				(5) 555		23.1	
No. 2 Hydrotreating	91,671	11,049		30.6	-4.6	105.6		-55.0				(5) 2,437		95.6	
Hydrogen Plant	(1) 2,160	2,149		-22.5		138.7		-73.4				(4) 22 571	171.3		
Acid Gas Removal	(2) 630	644		5.6	95.2							(4) 8 1,637			
Sulfur Recovery	(3) 599	2,246			-59.9	83.9						(4) 24			
<b>Total</b>		<b>32,571</b>	<b>28.1</b>	<b>115.2</b>	<b>-0.8</b>	<b>575.9</b>	<b>68.4</b>	<b>-528.1</b>	<b>-187.6</b>	<b>-71.1</b>	<b>18,762</b>	<b>306.6</b>	<b>407.3</b>		

Note: Negative figures indicate quantity made.

(1)  $\times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{D}$  as  $\text{H}_2$

(2) Ton/D as  $\text{H}_2\text{S}$

(3) Ton/D as sulfur

(4) Mechanical cooling

(5) Including mechanical cooling

(c) 所要運転委員

各プロセスユニット1直当りの必要運転人員は、下記の通りである。

Process Unit	Capacity	No. of Operator (per shift)
EUREKA Process	84,656 BPSD	13 persons
#1 HTR	32,139 BPSD	7 persons
#2 HTR	91,671 BPSD	10 persons

(5) 中間タンクリスト

ユリカプロセス, #1, #2水素化処理装置に必要な中間タンクは、下記とする。

Name of Tank	Capacity	No. of Requirement
EUREKA Feed	1 day 13,500 kl	2 units
CLO	2 days 3,400 kl	1 unit
CHO	2 days 15,500 kl	1 unit
VGO	2 days 14,000 kl	1 unit
LGO	2 days 3,000 kl	1 unit
HGC	2 days 6,000 kl	1 unit

(6) プロセス廃水

Table 2.13 にプロセス廃水量とその性状を示す。

Table 2.11 Estimated Utility Requirement (2/2)

	Unit	(Nm <sup>3</sup> /H)	
		Instrument Air	N <sub>2</sub>
EUREKA	84,656 BPSD	180	—
#1 HTR	32,139 BPSD	600	—
#2 HTR	91,671 BPSD	800	1620

Table 2.12 Catalyst and Chemical Costs

Process Unit	Total Capacity	Initial Cost (10 <sup>6</sup> ¥)	Operating Cost (10 <sup>6</sup> ¥/Y)
No. 1 Hydrotreating	32,140 BPSD	128	32.0
No. 2 Hydrotreating	91,672 BPSD	627	313.5
Eureka	84,656 BPSD	6.9	67.6
Hydrogen Plant	2.16 MM Nm <sup>3</sup> /SD as H <sub>2</sub>	297.2	97.6
Acid Gas Removal	630 Ton/SD as H <sub>2</sub> S	22.5	-
Sulfur Recovery	570 Ton/SD as S	36.8	8.8
Total		1,118.4	519.5

## 2.3 副製品の利用

### 2.3.1 ボイラー用燃料としての利用

#### (1) 一般

ユリカプロセスから副生するピッチは外観上石炭と極めてよく似たもので、その取り扱いもほとんど石炭と同様に扱えるが、その燃料としての性状を比べると、ピッチは発熱量が大きく(≒ 9,000 kcal/kg)灰分が少なく、また粉砕性もハードグロブインデックスが高く、より容易である。しかもピッチは常温では固体であるが、その軟化点以上に保持することにより、液体として取り扱うことも可能である。

以上の性質の示すように、ピッチを燃料として使用する場合、次の2つの方法が考えられる。

#### (a) 液状燃焼方式

#### (b) 微粉燃焼方式

これらの方法については、ボイラーメーカーによりすでに基礎的な燃焼テストが実施され、満足すべき結果が得られている。

上記2つの方法はいずれも技術的には可能であるが、本スタディにおいては主としてピッチの移送および貯蔵上の理由から微粉燃焼方式を採用することがより实际的であると判断される。

この微粉燃焼方式によるボイラーシステムは一般の石炭の微粉燃焼ボイラーとほとんど同じである。

また、ボイラーシステムのもち方は本来スチームのユーザー側の条件、立地条件などを考慮して定めるべきものであり、以下に示すものは、一般的と考えられる一例である。

#### (2) ボイラーシステムの概要

##### (a) ボイラーシステムの構成

Table 2.13 Process Waste Water

Plant Name	Atm. Crude Distillation	Vac. Flashing	H <sub>2</sub> Plant	#1		#2	
				Eureka Process	#1 HTR	#2 HTR	#2 HTR
Plant Capacity (BPSD)	206,323	134,745	80.51 MMSCFD	84,656	32,139	91,671	
Waste Water	Desalt. Water	O.H. Cond.					
Quantity	Ton/hr			250.8	9.5	55	
Property							
pH							
COD	mg/L			342			
Oil							
H <sub>2</sub> S				9		80,000	
NH <sub>3</sub>				46		40,000	
Phenol							

Note: \*1 with Foul Water Stripping section.  
 \*2 without Foul Water Stripping section.



まず、ボイラーシステムは、次の設定された条件に合わせるものとする。

— 燃 料

リファイナリー内のユリカプロセスで生産されるピッチ全量

ユリカピッチ産出量 : 5,269 T/SD = 220 T/H (7,080 H/Y)

2,635 T/SD = 110 T/H (1,680 H/Y)

ボイラーフィード量 : 220 T/H (7,080 H/Y)

110 T/H (1,680 H/Y)

— スチーム発生量 (ボイラー発生量)

100 kg/cm<sup>2</sup>G 500℃ 2,640 T/H (7,080 H/Y)

1,320 T/H (1,680 H/Y)

— ボイラー缶数および能力

100 kg/cm<sup>2</sup> 500℃ 660 T/H 4缶

— ボイラーシステムの稼働率

リファイナリーの稼働率を330日/年として、リファイナリーは2 Trainで設計されている。

現在のところ、リファイナリーの所要電力、スチーム、供給量も不明であるので、取敢えず生産ピッチの全量をボイラー燃料に振向ける。

尚、リファイナリーの補修期間中はボイラー設備も50%稼働とする。

リファイナリー2系列稼働時 : 100%稼働 295 D/Y (7,080 H/Y)

リファイナリー1系列稼働時 : 50% 70 D/Y (1,680 H/Y)

ボイラーシステムは次の設備により構成される。

— ピッチ搬送設備

— ピッチ貯蔵ヤード

— 粉砕供給設備

— ボイラー設備

(6) 各設備の概要

— ピッチ搬送設備

ピッチはユリカプロセスのピッチフレーターより粗粒状で連続的に出るので、これをコンベアーベルトで各 Boiler unit 毎に設置されるピッチパンカーに直送する。

コンベアーの能力はピッチの生産量に合せ220 T/Hとする。

— ピッチ貯蔵ヤード

ピッチ貯蔵ヤードは本来、フィールド、リファイナリー、ボイラーの負荷変動や非常停止に対する考え方で、そのもち方を決定するもので、本検討で与えられている条件だけでは正しい設定が困難であるが、暫定的にボイラー、リファイナリーの非常停止、負荷変動

に対応するものとして、約40,000t(ボイラー1缶30日分相当)の容量の貯蔵ヤードを設定した。ユリカプロセスからのピッチは、ボイラーの負荷変動や停止時等には、貯蔵ヤードへの搬入コンベアで搬送され、ヤードに山積みされる。

ユリカプロセスで生産されるピッチは軟化点が高く、また石炭よりも自然酸化しにくく自然蓄熱、発火の恐れが少ないので、屋外撒積み方式とすることが出来る。貯蔵操作は、搬入コンベア、トリッパー、ブルドーザーで構成し、山積みする。貯蔵ヤードからの回収は日動作業により、バケットローダーで集合ピットに集め、ボイラーのピッチバンカーにチャージする。

#### — 粉砕、供給設備

ピッチの粉砕、供給設備は、各々のボイラー設備に対応して個々に設置することとし、そのシステムはボイラーの負荷変動は少ないものとして、出来るだけ簡素にするため、粉砕された微粉ピッチを直接バーナーに送る所謂直接燃焼方式とする。

直接燃焼方式によるピッチの粉砕、供給システムは石炭の場合と同様、粉砕と乾燥を組合せたものとなる。

粉砕供給設備の概要は、次の通りである。

ピッチバンカー：ピッチフレーカーから搬送されてきたピッチを受け、一時貯蔵するバンカーのキャパシティはボイラーの負荷変動を考慮し、これらのギャップを充分補える大きさのものとする。

給炭機：計量および燃料中の異物を除去する機能をもつとともに、ボイラーの燃焼負荷の条件に応じて、ピッチの燃焼量を自動的にコントロールする。

粉砕機：エコマイザーからの加熱一次空気を利用し、ピッチの表面水分の乾燥と同時にピッチを燃焼に適した粒径に粉砕し、バーナーに圧送する。

#### — ボイラー設備

本体形式は自然循環単筒放射型水管ボイラーとし、660 T/H $\times$ 4缶を設置する。

メンテナンスはリファイナリ割の定期補修期間に合わせ、4缶を2系列に分けて行なうこととする。

ボイラーの設計に際しては、ピッチの特性を充分考慮した燃焼技術に基づくものとする。中でもピッチ中の不純物に起因する高温腐食及び低温腐食の問題に対しては、管材料、管群内ガス流速を始め、空気ヒーター出口温度の設定に充分配慮する。

又、ボイラー構造においても火炎及び熱負荷等ピッチの燃焼特性に即した設計に基づくものとする。

#### — 燃料燃焼設備

微粉燃料設備はボイラー設備ごとに設けるものとし、微粉砕されたピッチを直接バーナーに供給する直接燃焼方式を採用する。

重油、軽油等の補助燃料燃焼設備についてはボイラーの負荷変動がほとんどなく、一定の負荷率が保たれるものとし、最少限の設備を備えるものとする。

— 給水設備

給水ポンプ(BFP)はタービンに対応して設ける。BFPの所要動力の50%を電動機式残り50%を復水式蒸気タービン方式とする。

なお、ボイラーの給水処理設備(補給水処理装置及び水質調整装置)の共通設備に含むものとする。

— 通風設備

通風設備はボイラー設備ごとに設けるものとし、その燃焼システムは押込み通風機(FDP)と誘引通風機(IDF)を備えた平衡通風型とする。

— 空気予熱器

空気予熱器(AH)は、再生式及び蒸気式から成り、蒸気式(SAH)の所要スチームは、低圧タービン抽気により賄われるものとする。

なお燃焼排ガスのAH出口温度を約150℃程度とする。

— 電気集塵器

電気集塵器(EP)は、ボイラー設備ごとに設ける。

集塵効果を高めるためにアンモニアガスを注入することとし、必要量のアンモニアが支給されるものとする。

— 制御装置

ボイラー廻りの燃焼自動制御装置及びベルトコンベアーの運搬、貯炭自動管理装置等を設け、これらの制御が中央制御室で集中監視できるようにする。

— 灰処理装置

節炭器(ELO)、空気予熱器(AH)、電気集塵器(EP)等、各ホッパーから排出する灰は、それぞれ圧送方式によりAsh siloへ移送し、以後は定期的にダンプトラックで灰捨て場へ運ばれ、投棄されるものとする。

(3) 経済諸元

(a) プラントコスト

— 見積範囲

運炭、貯炭設備(バンカーへの搬入コンベアー800m、貯炭ヤード搬入及び搬出コンベアー500m

ピッチバンカー

粉砕・搬送設備

ボイラー設備

灰処理設備

付 属 機 器 ( 押 込 み フ ァ ン , 誘 引 フ ァ ン , 電 気 集 塵 器 )

上 記 範 囲 の 設 計 費

・ 現 場 工 事 費

— 除 外 範 囲

純 水 装 置

排 煙 処 理 装 置

煙 突

タ ー ビ ン

復 水 設 備

送 変 電 設 備

タ ー ビ ン 室 建 屋

そ の 他 共 通 設 備

— プ ラ ン ト コ ス ト

660 T/HR × 4 缶 の 推 定 建 設 費 は 350 億 円 で あ る 。

但 し , 建 設 場 所 は 千 葉 地 区 と し , 1980 年 1 月 時 点 で 設 計 が 開 始 さ れ た ベ ー ス で の 推 定 見 積 額 で あ る 。

(b) ユーティリティ消費量

ボイラー給給水 15 T/HR

冷 却 水 40 T/HR

電 力 40,000 KW

( BFP の 50 % は ス チ ー ム タ ー ビ ン 駆 動 と す る )

(c) プラント運転要員

下 記 の 設 備 関 係 の 運 転 要 員 を , 下 記 に 示 す 。

- ・ ボイラー廻り関係
- ・ 計測, 制御関係
- ・ 運炭, 貯炭関係
- ・ 灰 処 理 関 係
- ・ そ の 他 工 務 関 係

日 勤 15 名 交 替 4 名 / 直

(d) プラント敷地面積

ボイラー廻り所要面積は, 次の設備を含むが, 排ガス処理, 煙突は含まない。

- ・ パ ン カ ー 室
- ・ ボ イ ラ ー 室
- ・ 電 気 集 塵 器

## ・誘引通風器

### 面 積

$$\text{ボイラーヤード} = 200 \text{ m} \times 80 \text{ m} = 16,000 \text{ m}^2$$

$$\text{ストレージヤード} = 100 \text{ m} \times 150 \text{ m} = 15,000 \text{ m}^2$$

### 2.3.2 ボイラー用燃料以外のピッチ利用

ユリカプロセスで生産されるピッチは、単にボイラー用燃料として利用するばかりではなく、その特徴を生かした各種粘結材、ガス化原料、その他の利用法があるが、その代表的なものとして、鉄鋼用コークス製造の際の特殊粘結材 (Special additives for metallurgical coke production) としての利用法がある。

この場合のピッチは単なる燃料としてではなく、更に高い評価が可能であり、この分野へピッチの利用を計ることにより Eureka process の経済性は他の重質油分解プロセスと比べ、より有利なものとなり得る。

特に熱分解テストで生産されたオリノコ重質原油を原料とするピッチは、中東系重質原油を原料とするピッチと比べて、硫黄分、キノリン不溶分が少ないなどの特長がある。

Table 214 粘結炭中の粘結成分とユリカプロセスで生産されるピッチの性状を示す。

これらの点からオリノコ重質原油軽質化の際に副生するピッチは、粘結材として使用可能と考えられ、この分野への利用を推進することが望ましいと考える。

以下に、この製鉄用コークス製造の際に使用される粘結材への利用についての概要を述べる。

#### (i) ユリカピッチの特徴と利用法

ユリカプロセスで生産されるピッチは、SDA プロセスで得られる残渣に比べると極めて芳香族性が高く、また通常の石炭系ピッチと比べても軟化度が高く、揮発分が少ないなどの特徴がある。

これらの特徴を有するユリカピッチは、高炉法製鉄用コークスの製造 (Manufacturing metallurgical coke for blast furnace) の際に、粘結材として、

(a) 通常の配合炭に添加することにより、製品コークスの性状 (コークス強度) を向上させることが出来る。

(b) このままではコークス製造用として利用が困難な安価な非粘結炭 (Non coking coal) の利用を可能にし、高価な強粘結炭の利用を節減することが出来る。

などの効果を生む。

このピッチの使用技術については、住友金属工業㈱と呉羽化学の共同で開発が進められ、スミコールシステムの重要な一部として実用化されている。

このユリカピッチを利用するシステムの特徴は、次のように要約できる。

Table 2.14 Comparison of the Quality of the Pitch with that of Caking Component in Caking Coal

Sample	Vitrinite of Caking Coal				Pitch		
	A	B	C	A	B	C*	
Proximate	1.7	1.7	2.1	-	-	-	
Inherent Moisture							
Analysis (%)							
Ash	3.6	1.4	2.3	0.1	0.1		
Volatile Matter	42.7	36.1	28.1	42.8	43.8	45.3	
Fixed Carbon	52.0	60.8	67.5	57.1	56.1	53.4	
Ultimate							
C	84.5	86.6	87.6	85.3	84.0	86.1	
Analysis (%)							
H	6.1	5.8	5.3	6.1	6.1	6.1	
N	1.2	1.6	1.7	1.8	1.0	1.7	
S	1.1	0.7	0.3	4.5	7.3	4.4	
O	7.1	5.3	5.1	1.7	1.6		
H/C	0.864	0.799	0.720	0.852	0.866	0.85	
Softening Temperature (°C)	355	374	391	200	180	180	
Fusion Temperature (°C)	403	402	421				
Temperature of Maximum Fluidity (°C)	438	438	449				
Solidification Temperature (°C)	473	472	478	Approx.	500		
Maximum Fluidity (D.P.M.)	22,000	13,000	427	5 x 10 <sup>4</sup>	5 x 10 <sup>4</sup>		
Plastic Temperature Range (°C)	118	98	87				
Aromatic Factor	0.74	0.79	0.85	0.79	0.78		
Specific Gravity	1.26	1.25-1.30	1.30	1.22	1.21		

C\* is the pitch produced from Cogollar IX / Corro Negro

- ピッチを添加剤として用いることにより、より安価な非粘結炭あるいは弱粘結炭 (poor coking coal) で高価な強粘結炭 (hard coking coal) を置き換えることが出来る。
- 原料炭として製鉄用コークス製造に使用出来る石炭資源の選択範囲を拡大出来る。
- 若干のピッチブレンディングの装置を付け加えるだけで、既存のコークオープンシステムのまま、ピッチを利用出来る。

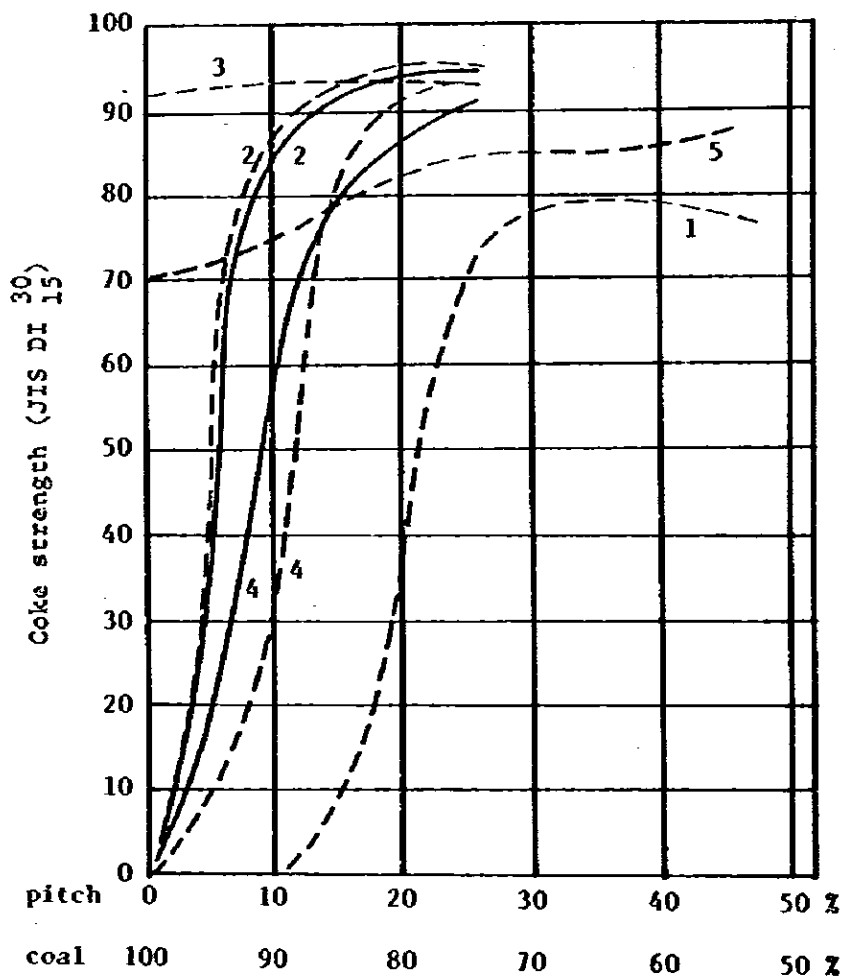
Fig. 29 および Table 2.15 にピッチの使用効果の例を示す。

## (2) 実 績

千葉県袖ヶ浦町に建設されたユリカプロセスの最初の商業プラントは、1976年2月の完成以来順調な操業が続けられており、そこで生産されるピッチ(年間約25万t)は全量、住友金属工業の和歌山および鹿島のコークスプラントで使用されている。

そして年間約100万tの非粘結炭が実際に製鉄用コークスの製造に利用されている。

No	Coal
1	Anthracite
2	Semi-anthracite
3	Medium high-volatile cooking coal
4	High-Volatile non-coking coal
5	High-volatile cooking coal



ORINOCO HEAVY OIL  
UPGRADING PROJECT

BLENDING EFFECT  
OF  
PITCH TO VARIOUS COALS  
FIG. 2.9



**Table 2.15 Operation Data of Coke Plant by Simple Blending Method**

	Standard	Operation A	Operation B	Operation C
<b>Coal blend (wt%)</b>				
Low volatile coking coal	6	0	6	0
Medium-volatile coking coal	10	10	0	10
Medium, high-volatile coking coal	63	63	63	53
High-volatile coking coal	21	21	21	21
Semi-anthracite (311)	0	4	0	0
High-volatile non-coking coal (711)	0	0	7	7
Pitch	0	2	3	3
<b>Coal charge analysis (wt%)</b>				
Total moisture	8.5	8.4	8.8	8.7
Ash	9.2	9.3	9.5	9.5
Volatile matter	26.7	27.6	28.5	28.1
Fixed carbon	64.1	63.1	62.3	62.8
Total sulfur	0.57	0.59	0.70	0.70
<b>Coke analysis (wt%)</b>				
Ash	12.4	12.6	12.5	12.4
Total sulfur	0.55	0.58	0.59	0.59
<b>Coke strength</b>				
DI <sub>15</sub> <sup>30</sup> *	92.2	92.3	92.2	92.6

\* JIS K 2151



## 第 3 章



## 第3章 M-DSプロセス個有事項の内容 (丸善石油株式会社作成)

### 3.1 軽質化プロセス個有の技術

#### 3.1.1 はじめに (Preface)

溶剤脱歴法は石油工業において50年以上にわたり、基本的な精製技術の1つとして重要な地位を占めている。

溶剤脱歴法の主たる対象は潤滑油精製であるが、接触分解、水素化分解および脱炭原料の残渣油からの調整法としても大きな関心をもたれている。溶剤脱歴法では極性、多環縮合芳香族化合物をアスファルトとして選択的に除去し、アスファルテンを含ませ、重金属含有量の少ない油が得られる。触媒を用いるプロセスの経済性は原料油中の有害物質の含有量が増加すると著しく悪化し、遂には実施不能となる。この様な場合、すなわちオリノコ重質油の残渣油の様な原料油を溶剤脱歴法によって前処理することにより、触媒を使用するプロセスを用いて改質することが可能となる。

重質油改質に対し溶剤脱歴法を含むスキームが成立するためには、2つの解決を要する問題点がある。その第1は除去されたアスファルトの用途と有効利用技術の開発である。オリノコ重質油生産用スチームの製造は、アスファルトの主用途たり得るものである。高軟化点アスファルトの取扱ならびに効果的に燃焼させる技術開発の結果、アスファルト燃焼ボイラーにより蒸気生産が可能となった。

第2は、ややもすれば高価につく脱歴コストを低減することである。特別に設計した溶剤脱歴塔と操作条件の選定によって溶剤比を最低限に留めることが可能となったが、これは溶剤脱歴直接費の直接的な低減につながるものである。また、この新設計の溶剤脱歴塔は、高軟化点アスファルトを除去する場合にも安定した運転が可能である。

上述の2問題の解決が、我々の溶剤脱歴スキームをオリノコ重質油の軽質化に適用可能ならしめているのである。

以上の様に、溶剤脱歴プロセスは脱炭・水素化分解、FCC等の各種プロセスと適宜組み合わせることによって、重質油を所期の水準まで軽質化することができるが、この溶剤脱歴を含む軽質化スキームを成立させるのは、経済的な溶剤脱歴技術の開発に負うところが極めて大きい。そのため本節では個有技術として溶剤脱歴プロセスに限定して記述を進めることとしたい。

#### 3.1.2 プロセスの特長 (Features)

M-DSプロセスは他の類似法に比較し、次の様な利点を有している。

- (1) 改質油収率が高いこと

高性能の溶剤脱歴塔の開発により、低溶剤比、低脱歴温度、比較的分子量の大きい溶剤の使用の下で優れた性能を発揮することが可能で、高収率の脱歴油が得られる。

(2) プラント建設費、運転費が安い

高性能脱歴塔開発およびプラント最適化の成果として、運転費の低減に成功した。

(3) 脱金属選択性の良好であること

パイロットプラント長期運転試験により、M-DS プロセスの脱金属選択性が良好で、極度の低溶剤比運転においてもアスファルト粒子による汚染は発生しない。

(4) 運転特性および信頼性の優れていること

長期間のパイロットプラント運転試験の結果、運転は容易、かつ定常的であることが確認された。このことは、実装置においても高ストリームファクターを約束するものである。

### 3.1.3 プロセス開発経過 (Process Development)

丸善石油がM-DS プロセスの研究開発に着手したのは1970年代初期である。1972年には約2年間の基礎研究にもとづき、大型パイロットプラントを建設した。以来あらゆるプロセス変数について、パイロットプラントを用いる試験運転研究を実施した。

溶剤脱歴の基礎研究では、原料油の性状、脱歴油の性状、溶剤種、溶剤比、脱歴温度、その他の運転条件等々のプロセス変数間の相関データを得ることに最大の努力を払った。パイロットプラント試験の最大の目的は、低溶剤比運転において性能の発揮できる抽出塔を開発することであるが、同時に基礎研究結果の確認をおこなった。

丸善石油は数次にわたる改造ならびにその性能評価試験の結果、1974年に特別の設計にもとづく抽出塔の開発に成功した。他方、溶剤脱歴パイロット試験運転と平行して一連の脱歴油水素化脱炭パイロットプラント試験が実施された。両パイロットプラント試験を通じ、M-DSプロセス最遠設計に必要な技術的相関データの蓄積をおこなった。

開発研究の成功に続いて、丸善石油は東京郊外の千葉製油所に最初の商業プラントを1976年に設置する計画にもとづき、基本設計作業を完了した。しかしながら、石油危機以降の急激な国際石油市場の変化と、国内重油需要の停滞にもとづき、本計画の実現は延期されている。

### 3.1.4 プロセス特許権 (Patents Holder)

M-DS 法基本特許として下記を申請中である。

特開昭 52-30802

### 3.1.5 原料油 (Feedstock)

残渣成分を含む重質油であれば、種類を問わず溶剤脱歴により品質の改善された脱歴油を得ることができる。しかし、溶剤脱歴法が前処理として効果の大きいのは重金属、アスファルテン含

有量の高い残渣に対してである。溶剤脱歴には普通なるべくショートな減圧残油が原料として使用されるが、M-DS法では改質精製度に応じ、原料油として常圧残油と減圧残油の何れかを選択する。

M-DS法の処理対象として詳細な評価を実施したのは、主として中東系各種原油の常・減圧残油であるが、ヴェネズエラ重質原油についても Boscan, Orinoco PAO 両原油残油の評価を実施し、本法適用の有効性を確認している。

### 3.1.6 原 理 (Reactions)

溶剤脱歴は原理的には前処理技術に属し、アスファルトを除去することによって原料油の改質をおこなうものであり、潤滑油精製、水素化分解、接触分解プロセスの原料油調製法として広く採用されている。更に、本技術はカフジ原油に代表される様なタフな原料油(残渣油)を水素化脱硫する場合の前処理法としても注目されている。それは世界的に、特に日本では常圧残油の脱硫が石油精製業にとっての緊急課題となりつつあるからである。本 F/S では溶剤脱歴は重質留分脱硫の前処理に適用し、重質原油軽質化スキームで主要な役割を果たしている。

概して、脱硫触媒に極めて有害な高度縮合炭化水素および、あるいは金属化合物は大部分がいわゆるアスファルト中に分布している。原油中の硫黄や窒素原子の大部分はその重質留分全体に広く分布していることは一般に知られているが、大部分のバナジウムやニッケル原子は、ポルフィリン錯体や高分子量のアスファルテン中に集中している。このことは、原料油中のバナジウムやニッケルは溶剤脱歴によって容易に除去されるが、硫黄窒素原子は脱歴油中に比較的高い比率で残留することを意味している。

従って、溶剤脱歴の目的は、これらの有害物質を原料油からアスファルトと共に除くことにある。溶剤脱歴は、溶剤の溶解力がアスファルテンとオイル留分に対し異なっているために、原料からアスファルテンが分離されると云う原理にもとづいている。触媒核毒物質は、オイル留分と分子量、相対揮発度もほぼ等しく、したがって、蒸留によっては分離することは困難である。

大部分の低分子量パラフィン系炭化水素は、溶剤脱歴の溶剤としての機能を有しているが、工業的に使用されているのはプロパンからペンタンにいたる軽質パラフィン系炭化水素である。

エタンおよびヘキサン以上の高沸点パラフィン系は、前者ではオイル留分に対する溶解力過少のため、後者は、溶解力過大のため、いずれも溶剤脱歴には使用されていない。

1例として、ブタンとヘプタンの核毒物質に対する溶解特性を比較して示すと、ブタンはポルフィリンや重金属化合物、多環縮合芳香族に対し、溶解度が低いので、ブタンで脱歴した脱歴油には比較的少量の核毒物質しか含まれない。他方、*n*-ヘプタンはアスファルテンを選択的に除去するが、重金属化合物や、多環縮合芳香族化合物等々に対し溶解力が大きい。従って、*n*-ヘプタンは核毒物質除去の目的、特にオリノコ重質原油の溶剤脱歴には適していない。

溶剤脱歴装置運転では、脱歴操作成績を左右する因子としては、溶剤種、溶剤比、運転温度、

圧力、原料油の性質等々があげられる。換言すれば、原料油と溶剤混合相の平衡は、上述の因子によって支配されることを意味している。

常圧残油の溶剤脱歴では、溶剤比1：1の点で相形成が始まり、本溶剤比よりも溶剤が増量されると、オイル相とアスファルト相の2相が明瞭に形成される様になる。溶剤比が除去アスファルトの性質や収率に及ぼす影響は溶剤種、原料油性状および操作条件によって相当変る。

減圧残油をプロパン脱歴する場合には、臨界温度より15～20℃下の温度が一般に実用されているが、この場合には溶剤比が増加するに伴い、脱歴油の品質は僅かながら悪化する傾向を示す。

他方、同じ原料油をペンタンで脱歴する場合には、溶剤比を低下させるに従い脱歴油の品質は悪化し、アスファルトの収率も減少する。然しながら、充分高い溶剤比の領域では、アスファルトの収率は一定値に収斂するか、もしくはゆるやかな山形の曲線を描いて僅かに減少の傾向を辿る。脱歴油の品質は概して溶剤比が高くなると改善されるが、操作温度が臨界温度に達するまで高くすると、溶剤比とアスファルト収率の関係はプロパン脱歴の場合に類似してくる。従って、溶剤脱歴操作における溶剤比の影響は極めて複雑で、温度、溶剤種、原料油の物性、組成等の他の因子と相互に関係し合っている。

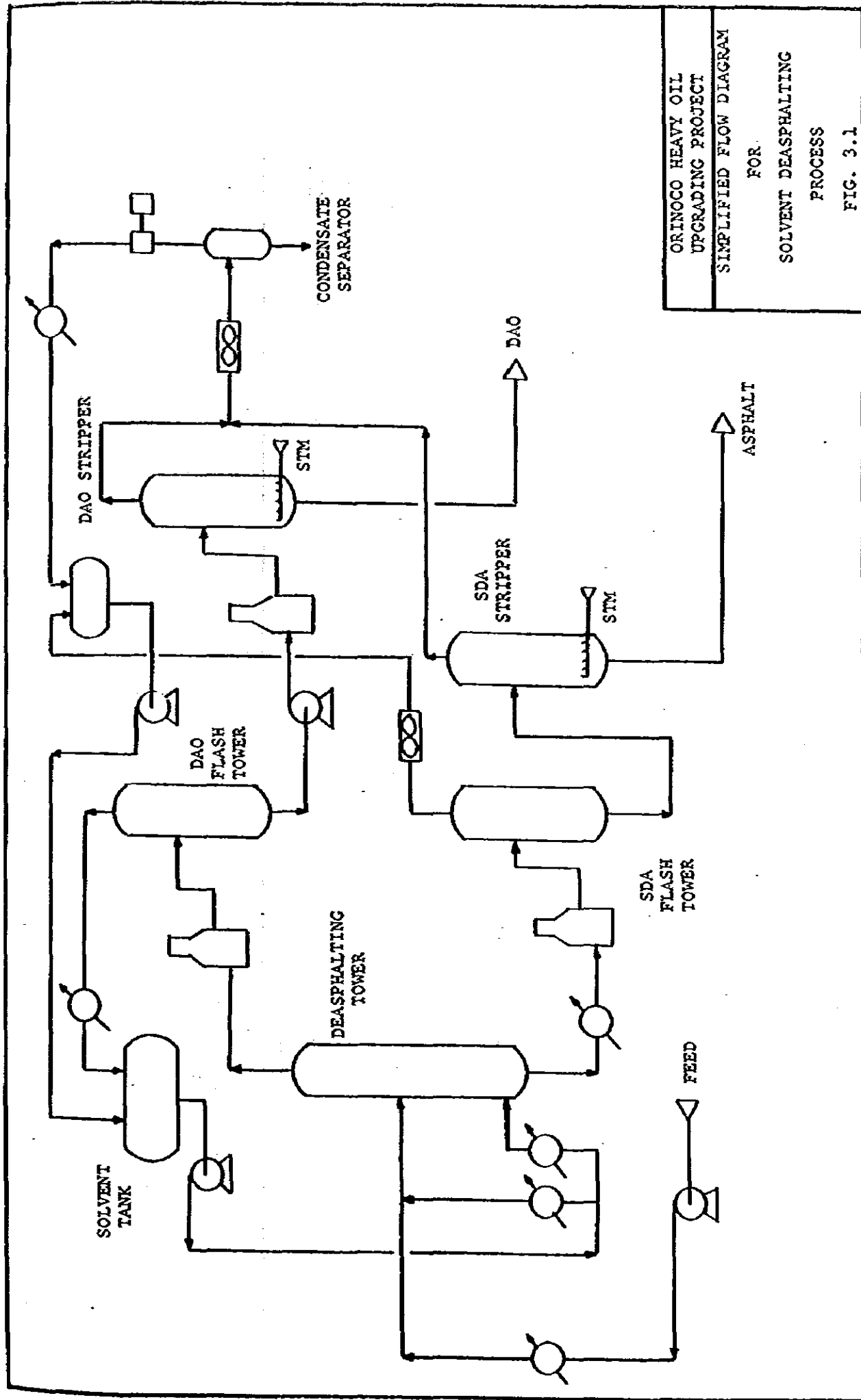
上述の様に、脱歴油の品質は概して溶剤比を高くすることによって改善されるが、溶剤比は溶剤脱歴と脱歴油の水素化脱炭の総合的経済性を考慮して決定することが重要である。

### 3.1.7 プロセス工程図およびプロセス内容説明 ( Process Description )

Fig. 3.1は本法のプロセスフローである。本法は、脱歴-抽出部門、脱歴油回収部門、アスファルト回収部門、溶剤回収部門より構成されている。本法は各種原油の常圧残油から減圧残油にわたる広範囲の原料油を処理対象としており、溶剤も原料油、精製目的によって変化するので、溶剤回収系統も夫々若干異なる。Fig. 3.1に示したのは、中東系常圧残油を対象とするプロセスフローである。

- (1) 脱歴-抽出部門 : 原料油と溶剤は夫々温度を調節されてから混合され、脱歴塔に供給される。塔内上半部では、アスファルトの分離が進行し、アスファルトを除去された脱歴油-溶剤混合物が塔頂から流出する。分離したアスファルトは塔底から供給された溶剤と向流接触し、含有する油分を抽出されてから塔底に滞留し、抜き出される。
- (2) 脱歴油回収部門 : 溶剤を含有する脱歴油は加熱炉で加熱した後、フラッシュ塔で加圧下に大部分の溶剤を分離し、更に少量残留する溶剤は再加熱後ストリッパーにより水蒸気を吹き込みストリップングして完全に除去され、製品脱歴油が得られる。
- (3) アスファルト回収部門 : 抽出塔、塔底から抜き出されるアスファルトには少量の溶剤が含有されているので、加熱炉で加熱後フラッシュ塔に供給し、大部分の溶剤を除去後、更にアスファルトストリッパーで水蒸気を吹き込み、完全に溶剤を除去し、製品アスファルトとする。





ORINOCO HEAVY OIL  
UPGRADING PROJECT  
SIMPLIFIED FLOW DIAGRAM  
FOR  
SOLVENT DEASPHALTING  
PROCESS  
FIG. 3.1

Table 3.1 Typical Yield and Product Properties of Low Solvent Ratio  
Deasphalting (Reduced Crude Feed)

Crude	Iranian Heavy			Kuwait			Khafji		
	Vol.%	wt%	wt%	Vol.%	wt%	wt%	Vol.%	wt%	wt%
DAO	93.4	92.0	92.6	93.8	92.6	85.0	82.6		
SDA	6.6	8.0	7.4	6.2	7.4	15.0	17.4		
Properties	FEED	DAO	SDA	FEED	DAO	FEED	DAO	SDA	SDA
Sp. Gr. 15/4°C	0.953	0.940	1.147	0.957	0.945	0.986	0.956	1.135	1.140
Vis.@°C. cst	195	119	-	114	139	1190	297	-	-
R & B Soft. pt. °C	-	-	153	-	-	-	-	137	139
Sulfur wt%	2.66	2.44	5.37	3.71	3.50	4.27	3.72	7.2	7.21
Con. C.R. wt%	9.1	5.9	-	9.4	6.9	13	7.0	-	-
V ppm	130	53	1010	48	18	96	27	425	425
Ni ppm	40	18	320	14	6.1	28	7.8	113	124

(4) 溶剤回収部門：脱歴油およびアスファルトフラッシュ塔からの溶剤は冷却凝縮し、溶剤貯槽に送られる。ストリップング水蒸気を含む脱歴油、アスファルトストリッパーからの溶剤蒸気は冷却し、水分を除去してから圧縮機で圧縮後冷却液化し、溶剤貯槽に送られ、循環使用する。

### 3.1.8 プロセス収率および製品品質 (Process Yield and Product Properties)

Table 3.1 は大型溶剤脱歴パイロットプラントを使用して、中東系常圧残油の低溶剤比脱歴運転を実施した結果の教例である。いづれも、溶剤脱歴を脱硫の前処理操作として使用し、1%級直脱 (Kuwait Reduced Crude を硫黄分1%まで脱硫し得る能力を有する直脱装置) で硫黄分0.1~0.3%の低硫黄重油を経済的に製造することに重点を置いた運転例である。そのため溶剤比は2前後の極めて低い水準に設定してある。

本表に見られる様に、アスファルトの収率は Iranian Heavy, Kuwait の2例では対原料油10%以下 (対原油約3%) と極度に低いにもかかわらず、金属除去率は約60%に達し、本表には記載されていないが脱硫反応速度は、原料油の約25倍に向上し、溶剤脱歴処理による顕著な効果が確認されている。

### 3.1.9 触媒および薬品 (Catalyst & Chemicals)

溶剤脱歴プロセスで本項目の対象になるのは、溶剤損失のみである。溶剤損失は原料油に対し0.2wt%程度である。

### 3.1.10 用役 (Utilities Consumption) および経済諸元 (Economic Data)

本法を中東系常圧残油の低溶剤比脱歴に適用した場合の用役使用量の1例を Table 3.2 に示した。

Table 3.2 Utilities Requirements

Basis: 33,000 BPSD Middle East Reduced Crude feed.

Utilities:

Electricity	kW/hr.	3,600
Steam, HP	tons/hr.	3.08
" MP	tons/hr.	18.15
Cooling water	tons/hr.	900
Fuel	MMKcal/hr.	14.6
Solvent	tons/hr.	0.37

中東系常圧残油の低溶剤比脱歴 33,000 BPSD 装置の建設費は、 $5,000 \times 10^6$  円 (July 1980, Chiba Japan) と推定される。

### 3.1.11 運転条件 (Operating Conditions)

M-DS プロセスの主要部分は、残渣原料油から溶剤を用いてアスファルトを除去する抽出部分である。抽出塔では溶剤であるブタン、ペンタン等の低分子量パラフィンを単体もしくは混合し、液体状態で原料油に作用させる。抽出塔の運転条件はすでに述べたように、原料油、溶剤種により運転目的に適合するように選定されるが、大きくみれば溶剤炭化水素の気液平衡ダイアグラム内の液相領域の温度・圧力関係によって規定される。もっとも操作温度は抽出塔内で、アスファルト-溶剤混合物の流動性が維持されるように、アスファルトの性状に応じ操作最低許容温度以上に保持される必要がある。したがって抽出塔運転条件の範囲は概略次のとおりである。

温度： 100~180℃

圧力： 15~28 kg/cm<sup>2</sup> (溶剤飽和蒸気圧より 2 kg/cm<sup>2</sup> 加圧)

系内循環溶剤量は脱歴装置建設費、運転費に直接影響を与える重要な運転条件であり、M-DS 法では類似プロセスより低水準に維持される。原料油および精製目的により原料油に対し普通容量比 4 以下にいたる範囲で使用される。概して常圧残油脱歴の溶剤比は、減圧残油に対するよりも低く設定される。

### 3.1.12 実績 (Commercial Experience)

M-DS プロセスは約 50 年にわたり潤滑油精製の基本プロセスとして全世界的に実施されているプロパン脱歴法を、重質油改質精製に適合する様に技術的改良を施したものである。したがって、溶剤脱歴法の 1 変型である M-DS プロセスの基本的要素は、石油精製諸プロセスの中でも最も長く、豊富な工業化実績に裏付けられていると云える。M-DS プロセスの他の溶剤脱歴プロセスとの重要な相違点は、低溶剤比脱歴運転と、それを安定的に実施可能とする抽出塔の設計である。本誌開発経緯にも述べたように、研究開発の重点を抽出塔の設計とパイロットプラント運転による性能確認におき、長期連続運転を含む長年の研究開発により技術確立をおこなった。既述の理由により実施は保留されているが、すでに 1976 年には本技術により中東系残渣油処理 33,000 BPSD 装置の基本設計が完成している。

### 3.1.13 プロセスの適用 (Process Applications)

溶剤脱歴法は重質潤滑油基油の製造、残渣油からの FCC、水素化分解原料油の調製および M-DS 法の様低質原油の残渣からの低硫黄重油製造原料前処理にいたる種々の適用が実施され、あるいは検討されている。これらの溶剤脱歴法を脱歴油の精製度の面から眺めると、潤滑油基油製造に対しては最も高度の精製が要求され、そのため溶剤も C<sub>3</sub>~C<sub>4</sub> の比較的低分子量で、かつ溶剤

比も最も高い。FCO, 水素化分解原料調製は  $C_1 \sim C_3$  溶剤が使用されるが, 重金属の除去を高度におこなうため高溶剤比が採用されている。一方M-DS法では原料油により  $C_3 \sim C_5$  溶剤を低溶剤比で使用することにより, 脱歴処理費用の低減をはかると共に, 低質原油の残渣脱負荷を低減し, 総合的な経済性の発揮を意図したものである。したがって, M-DS脱歴油はそのままではFCO, 水素化分解原料あるいは潤滑油基油製造原料油に適用することは, 金属含有量あるいは残留炭素分 (carbon residue content) が多いため必ずしも適しているとは言い難い。しかし, この様な性状の欠点は水素化脱硫処理によって殆ど解決されるので, 低溶剤比脱歴と水素化脱硫を組合わせたM-DSプロセスとしては, FCO, 水素化分解および重質潤滑油基油製造等にも適用可能である。

したがって溶剤脱歴は脱歴油の脱硫と組合わすことによって, 残渣油までを軽質油および低硫黄重油に転化する精製スキームの中心的な役割を果たすことができる。一方, 溶剤脱歴の他の製品である脱歴アスファルトの利用の詳細は3.1.15節に述べるが, 脱歴油の精製と関連する重要な用途は, 部分酸化法による水素の製造と排煙処理装置を付設したボイラ燃焼による精製用電力発電と用役スチームの製造である。

したがって, 処理原油の種類, 必要とされる軽質化度によっては脱歴アスファルトからの水素, 電力, スチームを用いて, 脱歴油の水素化分解, 水素化脱硫工程を含む製油所用役必要量を充足させ得るシステムを組み立て得ることも可能である。

### 3.1.14 プロセスの利点と問題点 (Process Advantage & Disadvantage)

オリノコ重質油の脱金属軽質化に現時点で適用可能なプロセスを技術経済的な見地から眺めると, 下記の3プロセスに限定されると考えられる。

- 溶 剤 脱 歴
- コ ー キ ン グ
- 水 素 化 分 解

脱金属改質油の品質, 収率はプロセス毎に相当に異なるが, 共通して量の多少はあっても, 残渣成分を副生する点は共通している。残念ながら, 現時点で副生残渣成分を工業的に大規模利用する方法としてはガス化かボイラ燃焼以外は困難であろうと考えられる。

従って, 脱金属プロセスの評価には重質副生物の取扱法を考慮に入れなければならない。副生物は本スタディーではアスファルトであるが, M-DSプロセスに限らず, 他のプロセスでも副生物を生じることには変わらない。

#### (1) 溶 剤 脱 歴

一般に溶剤脱歴は高価なため, 水素化脱硫プロセスの原料油前処理には不相当とされていた。M-DSプロセスに組み込まれる溶剤脱歴プロセスは従来の溶剤脱歴プロセス (Conventional

SDA Process)とは、次の様な諸点で改善が施されている。すなわち、Conventional SDA ProcessはC<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>およびこれらの混合溶剤を原料油に対し5～8倍の範囲で使用されているが、本法ではConventional SDA Processに比較してはるかに低い(1/2～1/3)溶剤比を用いて脱歴を行うところに特色がある。しかも、SDA Asphaltの収率はConventional SDAと同じに取ることができる。その結果、同一Asphalt収率を得る際のSDA Process建設費、運転費はConventional SDAに比し低くできることは当然である。例えば、本法のUtilities Costは1979年2nd Quarterにおける日本でのUtility単価を基準に試算すると、極端な場合には、Conventional SDAの1/2に留まる場合もある。(但し、本F/Sではアスファルトの性状、DAOの性状に対する考慮から極端な低溶剤比は採用していない。)一方、DAOの性状は同一Asphalt収率基準で比較すると、比重、硫黄分等は殆ど差がないが、金属含有量が多くなる傾向がある。

溶剤脱歴法はM-DS法の指向する様にUtilities消費を減少しようとする傾向が認められるが、Rose法(Kerr McGee社)は溶剤回収をSuper critical condition下でおこなうことによつて、溶剤回収エネルギーの大巾減少を達成し、注目されている。

Conventional SDA及びM-DS法では溶剤回収は蒸発-凝縮によつて行っているが、原料の数倍にも及ぶ大量の溶剤を使用するため、溶剤回収系がプロセス全体に占める比重は極めて大きく、SDAプロセスのコストダウンはいかにして溶剤回収系を合理化するかにかかっていると云つても過言ではない。M-DS法は、このため溶剤使用量そのものを著しく低くする事によつて合理化に成功したが、ROSE法は溶剤の蒸発回収工程を省くことによつて合理化を達成した訳である。その結果、ROSE法のUtilities使用量は金額表示でconventional SDAの40%位ですむ例を発表している(1976年NPRA Annual Meeting in Texas.)。M-DS法とROSE法のUtilities消費量を同一条件で比較する事は無理であるが、M-DS法の低溶剤比操作のUtilities使用量を上記発表と同一基準で金額表示すると、ROSE法の発表値よりも低くなる場合もあり得ることが判明している。

前述した様にM-DSプロセスは、競合する溶剤脱歴プロセス中で最も経済性に富み、かつ運転のフレキシビリティに富む利点を備えている。その反面、脱歴油はコーキング法の留出油に比較し、金属含有量の高い欠点をもっている。しかし、その欠点も製品硫黄分が同一水準に設定されるならば、これに続く水素化脱硫プロセスでの水素消費量が少いことで埋め合はされる。したがって、溶剤脱歴はオリノコ重質原油に対する魅力的な脱金属改質法と考えられる。

## (2) コーキング

コーキング法はオリノコ重質原油に対する最も魅力的な改質法の1つであろう。

工業化されているコーキング法は一般に、ディレード法とフルード法に分類されている。フルードコーキングはオリノコ重質原油改質に対しては、ディレードコーキング法よりも経済的であると考えられるので、更に詳細な評価をおこなうこととした。

両コーキングプロセスのコークプラスガス収率は次の式により表示される。

$$W_0 = 5.5 + 1.76K \quad (\text{ディレードコーキング})$$

$$W_1 = 5.0 + 1.30K \quad (\text{フルードコーキング})$$

ここで  $W_0$  = ディレードコークプラスガスwt%、 $W_1$  = フルードコークプラスガスwt%、 $K$  = 原料油のコンラドソンカーボン。コンラドソン残炭 13.3% のオリノコモノネグロ原油については、 $W_0$  と  $W_1$  は夫々 28.9 wt% と 22.3 wt% となる。

従って、ディレードコーキングとフルードコーキングのコークプラスガス収率は、M-DS 税歴プロセスで副生するアスファルトの収率とほぼ同等か高いものと推定される。ディレードコーキング、フルードコーキング共副生コークの取扱について解決すべき問題を内蔵している。

この意味で、BRE が開発し、日本に最初の工業化装置が設けられたフレキシコカーは、フルードコカーとガシファイアから構成されているので、コーク取扱の問題はない。

ディレードコーキングプロセスにコーク燃焼プラントを組合わせたスキームとガシファイヤを組合わすスキームを比較したところ、後者の方が総合的に経済性が優れている。

オリノコ重質原油は、コーキングと水素化脱硫プロセスとの組み合わせにより代表的中東原油の水準まで軽質化することができる。然し、コーキングルートは建設費と運転費は一般に税歴ルートより高いが、結論を下すには両ルートの詳細な比較検討が必要である。

### (3) ハイドロクラッキング

目下のところ、オリノコ重質原油を軽質化し得る水素化分解プロセスは H-Oil プロセスのみである。本法によっても、定常的な運転状態を維持し、触媒活性を保持するためには相当量の軽油等の稀釈剤を原料油に加える必要がある。その結果プラントの大きさは増大し、経済性を悪化させる。オリノコ重質原油の性状、就中重金属とアスファルテン含有量を考慮すると、水素化分解ルートは多くの技術的問題を内蔵しているものと考えられる。

特に、原料油の 20~30% の高粘度、残油が水素化分解ルートによっても副生することに留意する必要がある。更に、オリノコ重質原油の様に、高金属、高硫黄分原料油の水素化分解は高プラントコスト、高運転費のため本来非経済的と判断される。

以上の結論として、経済性とフレキシビリティと信頼性の見地から溶剤税歴とコーキングの両ルート共、軽質化プロセスとして有望と見なされる。

特に、M-DS で代表される改良された溶剤税歴法は、オリノコ重質原油軽質化法として最も経済的なものと判断される。

### 3.1.15 副製品の利用 ( By-Product Utilization )

溶剤脱歴により副生するアスファルトの有効利用法としては、比較的小規模の多様な特殊製品の開発も考えることができるが、量的面に重点を置き、主要な用途とその利用にあたっての問題点を概観することとする。

#### (1) ボイラ燃料

ボイラ燃料用途は副生アスファルトの最も現実的な主要な利用法と考えられ、本スタディーの主要課題となっている。したがって、本用途利用の方法および問題点については他節で詳細に述べられるので、本項では触れない。

#### (2) 水素製造原料

副生アスファルトの部分酸化法による水素の製造は、脱歴油の水素化分解、水素化脱炭との組合せによって重質油の完全利用がはかれるので、多くの関心を集めている。

また、オリノコ重質油の様にアスファルト副生量の多い場合は部分酸化生成ガスとして用い、メタノール、アンモニア合成原料として利用することも興味深い応用である。

部分酸化法は、重質油から残粉炭にいたるまでの原料について工業的実績があり、少なくとも液体として取扱い得る程度の軟化点をもつアスファルトはガス化原料に供することができる。なお、オリノコ重質原油の様に高金属の原料油処理に際しては、V, Ni の回収も経済的に可能である。本件に関して、我々は何時でもその技術を提供できる用意がある。

#### (3) 道路舗装用アスファルト

プロパン脱歴アスファルトの道路舗装用アスファルトの混合使用は広く実施されており、M-DS法の副生アスファルトも同様な利用は可能である。その反面、本用途に利用するためには、比較的低粘度の混合基材を用意する必要があり、その結果、溶剤脱歴の効果が減少する。

#### (4) 製鉄コークス用バインダー

アスファルトあるいは改質アスファルトを弱粘結炭に配合コークス化することによって、製鉄用コークス製造に必要な高粘結炭の使用比率を低下させる技術は各国で広く関心を集めている。アスファルト併用コークス製造工程は多岐にわたり、アスファルトに対する要求性状も異なっているが、揮発分の少いアスファルテン含有量の高い脱歴アスファルトはストレートアスファルトよりも適した素材とみなすことができる。本用途は、実用化されれば巨大な消費が見込める興味のある分野である。

### 3.1.16 運 転 性 ( Operability )

溶剤脱歴プロセスは、混合、抽出、蒸発、ストリップング、熱交換など総て物理的操作のみから成り立っていて、複雑な化学変化を含まない。

また、プロセスの操作範囲は温度に関しては 350℃以下、圧力に関しては 35 kg/cm<sup>2</sup>以下の操作の組合せより成り立っていて、難かしい高温・高圧部分を含まない。



更に、脱歴プロセスの運転は DAO 性状、あるいはアスファルト性状をチェックしながら、主として抽出塔の操作温度を微調整することで事足りる。

溶剤回収系などの Work up Section は、一度設定するとあまり大きな変動は生じない。などの理由から SDA プロセスは極めて安定した運転の容易なプロセスの一つであると言う事ができよう。従って年間稼働率として 90% 以上は容易に得る事ができる。

ただし、運転初期には不慣れによるトラブルがいくつか考えられる。先ず、SDA アスファルト系の閉塞によるトラブルと、アスファルトストリッパにおける発泡による溶剤ペーパーラインの閉塞、アスファルトのコーキングによる加熱炉等の閉塞およびアスファルトの固化による機器やラインの閉塞が起こりうる。

アスファルトの処理温度を規定値よりあげすぎるとコーキングが発生し、下げすぎると発泡が発生するので、指定された軟化点のアスファルトを規定の温度で取り扱う事が大切である。

また、アスファルトを取扱うラインの保温・加熱が不十分な場合にはアスファルトが固化するので配慮が必要であるが、いずれも原因と対策が確立されている事項ばかりであり、十分な配慮によって殆どのトラブルを回避し得る。

更に抽出塔ではアスファルトがフラッシングを発生する可能性もあるが、規定の流量を維持し、規定温度で運転する限り殆ど完全に防止し得る。

### 3.1.17 プロセスの採用 (Process Scheme Variation)

3.1.13 項では、溶剤脱歴プロセスと他のプロセスの組合せにより多様な精製形態に発展させ得る可能性について、一般的に述べた。本節ではオリノコ重質油を対象として、溶剤脱歴を経由するいくつかの軽質化スキームの可能性を紹介することとする。

溶剤脱歴と組み合わせることのできる軽質化プロセスは、熱分解 (例、GO Thermal cracking) や接触分解の可能性も否定できないが、ここでは水素化脱硫との組み合わせを基本とし、水素化分解との組み合わせまで限定することとした。一方、溶剤脱歴においては、溶剤回収に支障のない様に軽質留分を除去した原油から常圧残油、減圧残油にいたる残渣油を処理原料油として選択できる。しかし、原料油中に軽質留分が過剰に存在すると低下させ得る溶剤比に限界がある上に、脱金属選択性も低下するので、我々は常圧残油から減圧残油を現実的な脱歴原料油として選択することとする。

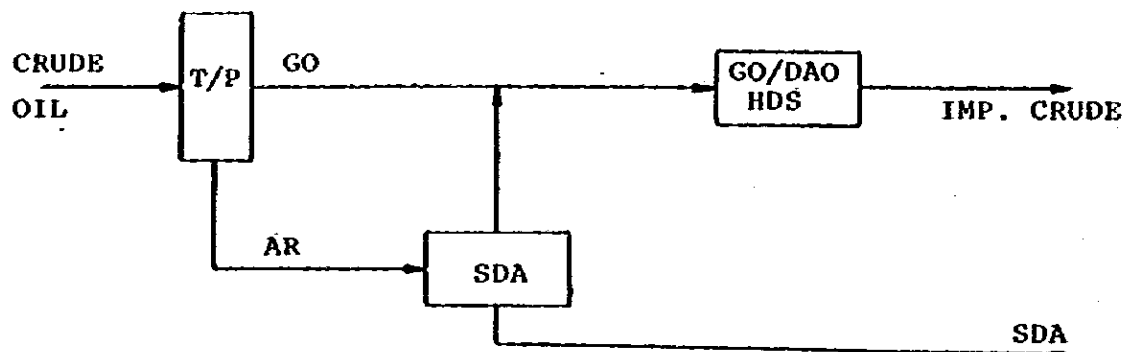
したがって、溶剤脱歴の原料油選択と水素化脱硫および水素化分解の組合せによっていくつかの軽質化、スキームが構成される。

主要な軽質化スキーム 3 種類とその特徴は、次のとおりである。( Fig. 3.2 を参照されたい)

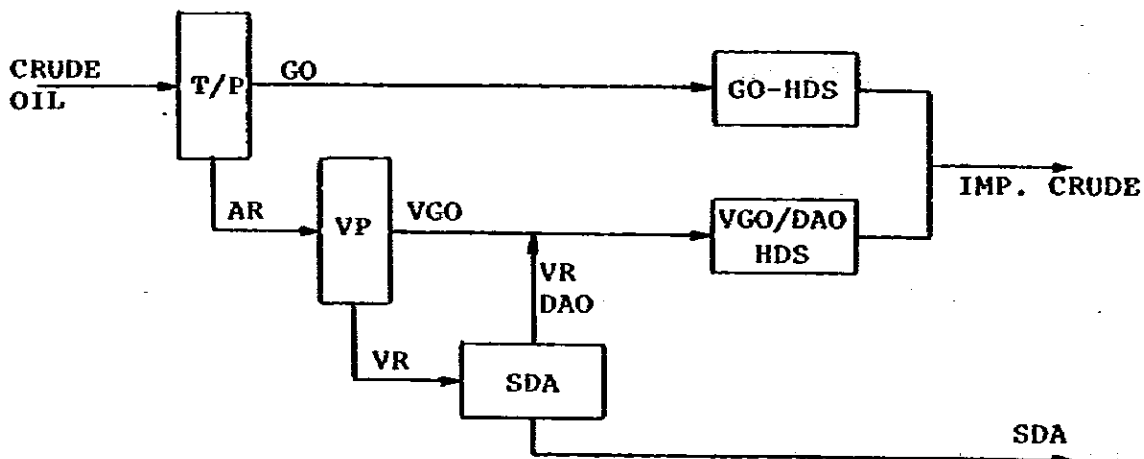
#### (1) 常圧残油脱歴-水素化脱硫スキーム

最も単純な軽質化スキームである。常圧残油 DAO の品質は、減圧残油/DAO/VGO 混合油より劣るため、高度の精製を必要とする場合には HDS にかかる負担が大きくなり、経済性が

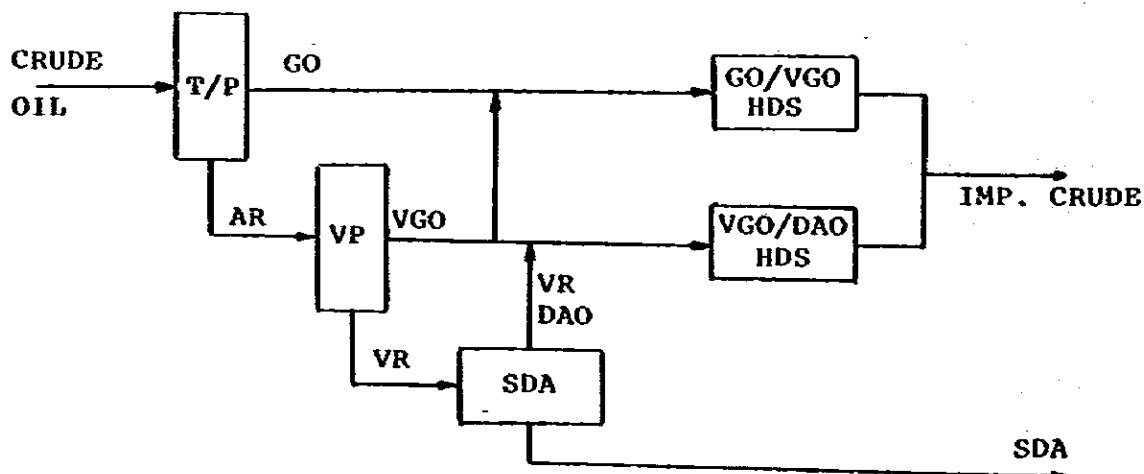
(1) AR SDA-HDS Scheme



(2) VR SDA-HDS Scheme



(3) VR SDA-HDS/HC Scheme



T/P: Atmospheric Distillation Unit

VP : Vacuum Flashing Unit

SDA: Solvent Deasphalting Unit

HDS: Hydrodesulfurization Unit

ORINOCO HEAVY OIL  
UPGRADING PROJECT

TYPICAL UPGRADING

SCHEME

BY SDA ROUTE

FIG. 3.2

損はれるので、比較的軽度の精製でよい場合に達している。本スキームの経済性、製品品質に関しては次節に代替案として取りあげることにする。

本スキームのバリエーションとして軽油の単独 HDS 処理、あるいは、軽油/常圧残油/DAO/HDS 製品の 1 部を更に水素化分解するケースも考えられる。

### (2) 減圧残油脱歴-水素化脱硫スキーム

溶剤脱歴による軽質化スキームとしては最も標準的な方法であり、VGO/DAO 混合油は低硫黄化 HDS に適した性状を有している。本スキームの詳細は次章にベースケースとして詳細に紹介した。

プロセス的には軽油を VGO/DAO HDS にて同時処理するスキームはより単純であるが、高度に脱硫する場合には個別処理が経済的に有利である。

### (3) 減圧残油脱歴-水素化脱硫-水素化分解スキーム

本スキームは前二者よりも遙かに複雑であるが、同時に製品収率品質のフレキシビリティに富んでいる。本スキームは石油製品の消費に直結した消費地精製型製油所において採用すべきスキームと考えられる。

## 3.1.18 技術の開発展望 (Future Development View of Technology)

我々の開発した低溶剤比脱歴技術は、すでに従来の脱歴法よりも隔段の経済性の改善を達成していることについては、すでに何度か述べたとおりである。しかし現時点で、我々は本技術を経済性、精製度の両面から更に大巾に向上させ得る可能性のあることを見出し、再度研究開発に取り組むこととなった。

すなわち、日本政府は各種の Substitute Petroleum 製造技術を、1980~1986 年の 7 年間の計画で、民間会社に補助金を支給して研究開発させることになった。

丸善石油はすでに開発した溶剤脱歴技術を背景にこの国家プロジェクトに参加し、重質原油 (Orinoco Heavy Oil や Tar Sand Oil) の upgrading 技術の開発を担当することになっている。

我々の研究開発の対象は、

- (1) 前処理を含む改善された溶剤脱歴技術の確立
- (2) 脱歴油の水素化処理技術の確立
- (3) 脱歴アスファルトの利用技術の開発

と云う広範囲をカバーするものである。

巨大なオリノコオイルベルトの開発は長期的段階的に進められ、今回の F/S はその第 1 期計画に対するものと理解している。我々の今回の F/S レポートはすでに開発した M-DS プロセスの技術をもとに作成したが、前述した様に、我々は今後重質石油系資源の upgrading 技術に焦点をしぼり、M-DS 技術を更に飛躍的に向上すべく研究開発に着手することになった。したがって、

今後長期的なグエネズエラ政府のオリノコ重質油開発の諸段階において、より改善された新しい提案が出してゆけるものと考えている。

### 3.2 軽質化プロセス利用による改質原油製造

#### 3.2.1 はじめに (Introduction)

オリノコ重質原油は、低API、高沸点、高粘度であると共に重金属含有量、硫黄分含有量も多い特性を有している。重質原油の定義は必ずしも明確ではないが、1979年6月カナダで開催された国際重質油会議 (International Conference on the Future of Heavy Crude and Tar Sands) では 20° API 以下の原油を重質原油と呼称することにはほぼ一致している。

重質原油は、高粘度のためパイプラインによる長距離出荷輸送が極めて困難であると云う問題点に加え、原油蒸留性状が高沸点側に偏っているため、一般的に重質原油から得られる各種石油製品の得率は需要構造に合致しないし、かつ、多くの重質原油は硫黄分、重金属の含有量が高いので、標準的な精製設備をもつ製油所では精製自体が困難であると云う難点をかかえている。オリノコ重質原油は上記の諸点のいずれにも該当し、原油市場に流通させるためには、改質 (upgrading) をおこなう必要度が高いものと考えられる。オリノコ重質原油を改質するためには、幾つかのプロセスおよびその組合せによる方法が可能であるが、我々は既に固有技術の項で述べた溶剤脱歴を基本とするプロセス組合せによって改質するスキームについて検討を加えることとした。

我々の検討の基礎は、長年にわたる新規な経済性の優れた溶剤脱歴プロセスの開発研究と、脱歴油の水素化精製技術ならびに脱歴アスファルトのボイラ燃焼技術の開発研究に裏付けされている。

本 F/S では溶剤脱歴-脱硫スキームによって MEM から提示されている条件を満たすことを目的とした検討に最重点を置いた (Base Case) が、これとは別に、オリノコ重質原油改質の基本的必要条件をパイプライン輸送性、製油所における精製操作の容易化にほゞり、かつ、溶剤脱歴スキームにとって最も経済的と考えられる代替案 (Alternate Case) についても若干の検討を加え、両者を比較検討することを試みた。

#### 3.2.2 検討目的 (Objective)

溶剤脱歴と水素化脱硫の組合せプロセススキームによって、オリノコ重質原油から規定された性状の合成原油 125,000 BPSD を製造すると共に、原油生産用の電力を供給し、製油所運営に必要な用役を自給するアップグレーディング製油所の基本計画をベースケースとして策定する。

また、必ずしも合成原油の性状規定には厳密には適合しないが、より経済性に優れた溶剤脱歴-水素化脱硫組合せスキームについても検討を加える。

### 3.2.3 結 論 ( Summary )

溶剤脱歴と水素化脱硫、水素化分解の組合せによるオリノコ重質油 upgrading スキームを検討した。その結果、提示された製品規格を満足するスキームとして減圧残油の溶剤脱歴とVGO/DAOのDeep HDSによる方法をBase Caseとして提案することとする。

本法は比較的シンプルなスキームであると共に upgrading を分担するDeep HDSプロセスでは高度の脱硫がおこなわれるが、すでに主として日本で工業化実績のある0.3%級直接脱硫にほぼ相当するものである。

本法で得られる合成原油は、硫黄分、金属を殆ど含有しない高度精製油であり、何等の前処理を施すことなくFCCおよび水素化分解原料に供することができる。

125,000BPSDの合成原油を製造するために必要な粗原油量は151,055BPSDで、同時に $850 \times 10^3$  NM<sup>3</sup>/Dの天然ガスを必要とする。副生する脱歴アスファルトは25,543BPSD(4,763T/D)である。

Upgrading refineryのon site建設費は824.2億円と見積られる。

以上のBase Caseとは別に、全面的には合成原油規格を満足させないものゝ、合成原油の必要条件、すなわち低粘度化と必要とされる製品への精製の容易さを満たす、溶剤脱歴スキームとしては最もシンプルな精製形式をAlternate Caseとして補足的に検討した。Alternate Caseではupgradingに直接関与する精製設備は、常圧蒸留、溶剤脱歴、GO/DAO脱硫装置の3種類であり、Base Caseよりも更に単純である。Upgradingをおこなう脱硫設備は原料GO/DAO中の金属含有水準はやや高いが、脱硫負荷は1.0%直脱よりも軽度である。

本スキームの必要原油量はBase Caseより若干多いと推定されるが、これは主としてupgradingによる容積増加が少いことによるものである。副生アスファルト量も処理原油量の増加に対応して3%弱増加するものと推定される。その反面on site建設費は693.9億円と試算され、Base Caseより16%少なくてよく、また水素原料用天然ガスは同じくBase Caseの約40%、精製用エネルギーも概算値として72.5%でよいものと推定される。

### 3.2.4 検討ベース ( Bases of Study )

本F/S報告書作成のために設定された諸前提条件の詳細は本報告書第I編、第3章に記載されているのでここでは省略するが、原料油としてはCogollar IX-Cerro Negro混合原油を想定し、その分析性状は原料油の項に示した。

一方合成原油としては、提示されたSDAルートに対する合成原油性状目標として、硫黄分1% max. API° 25~28の2項目以外に、下記の留分得率、性状値を設定した。

Target Yields of Improved Crude Oil

Distill. Range, °F	Yield, Vol. %
C4/375	10~25
375/650	25 min.
650/1000	40 mix.
1000+	25 max.

Target Properties of Distilled Fractions

Distill. Range, °F	Qualities		
C4/375	S	wt%	0.05 max.
	N	ppm	2 max.
375/650	S	wt%	0.2 max.
	Celane No		40 min.
650/1000	S	wt%	0.5 max.
	N	wt%	0.10
	CCR	wt%	0.7
	Aniline pt.	°F	(to be estimated)
1000+	S	wt%	1.25 max.

なお、並行的に検討をおこなった代替案については、硫黄分（1% max）以外の項目には拘束されずに検討を試みられた。

### 3.2.5. 検討結果 (Results of Study)

本節においては、検討したベースケースと代替ケースの2例中ベースケースについてのみ触れることとし、代替ケースについては考察の項にてベースケースと対比し、検討結果を考察することとする。

#### (1) 原料 (Feed Stock)

本検討は粗原油 (Cogollar IX-Cerro Negro 原油) の性状分析データ (Table 3.3) に基づき実施した。

我々は長年の溶剤脱歴研究により広範囲の原料油に対し、原料油の性状と脱歴油、アスファルトの収率、性状間の相関関係、およびこれらと溶剤脱歴条件との相関関係を確立している。これらの Correlation の最も基本的な原料油物性は n-ヘプタンアスファルテン含有量であり、特に収率関係を決定する重要な因子である。しかし、検討のベースとして提供された粗原油分

Table 3.3 Properties of Crude Oil (Cogollar IX-Cerro Negro Crude Oil)

Properties	Crude Oil	Gas	Naphtha	Gas Oil	Reduced Crude	VGO	Vac. Residue
Yield							
on Crude	Vol.%	0.17	0.83	14.12	84.88	27.66	57.22
"	Wt.%	0.10	0.64	12.61	86.60	26.58	60.02
on Reduced	Vol.%	-	-	-	100	32.59	67.41
Crude	Wt.%	-	-	-	100	30.69	69.31
° API		8.5	36.9	24.9	5.4	14.2	1.8
Sp.Gr.	15/4°C	1.0101	0.8398	0.9042	1.0330	0.9706	1.0609
S	%	3.67	0.65	2.17	4.04	3.28	4.32
CCR	%	13.3			17.6	0.20	25.7
N	%	0.57		0.001	0.59	0.19	0.82
V	ppm	392			484	<0.9	654
Ni	ppm	84			120	<0.2	162
V+Ni	ppm	476			604	<1.1	818
Fe	ppm	9			12	<0.4	18
Viscosity							
@100°F	cst	(66,000)	1.39	5.65			
@210°F	cst	(230)	0.72	1.7	2,945	150	
@300°F	cst				164		2,891
Pour Point	°F	-90		-90	+120<		+120<
Asphaltene	%*						
(n-C <sub>7</sub> insol)		9.0			10.39		15.00

\* Estimation

Table 3.4 Crude Sample Analysis

Properties	Crude Oil	Naphtha	Gas Oil	Reduced Crude	Vac. Residue*
Cut Point °C		20 ~ 205	205 ~ 343	343+	
Yield Vol%	100.0	1.0	15.9	83.1	60.2
on Crude Wt%	100.0	0.8	14.2	85.0	63.3
Sp. Gr. 15/4°C	1.0199	0.8335	0.9080	1.0353	1.0514
S Wt%	3.87	0.56	2.25	4.12	4.26
CCR Wt%	16.9	-	-	20.4	24.5
N Wt%	0.48	-	0.065	0.56	0.76
V ppm	310	-	-	410	480
Ni ppm	120	-	-	130	170
N+Ni ppm	430	-	-	540	650
Fe	59	-	-	67	85
Na	1,100	-	-	1,000	1,500
Ash	0.246	-	-	0.264	0.357
Vis. cst @100°C	449.8	-	-	3,739	-
Anil. Pt °C	-	-	43.2	-	-
Asphaltene (n-C7) Wt%	11.9	-	-	13.3	16.7

\* Prepared by film evaporator under vacuum.



析性状には n-ヘプタンアスファルテン含有量が測定されていないので、次の方法により推定した n-ヘプタンアスファルテン値にもとづき Cogollar IX Cerro Negro 原油の溶剤脱歴成績の推定をおこなった。

すなわち、各種の原油の n-ヘプタンアスファルテンは概してコンラドソン残炭が多いほど増加する傾向を示す半定量的な関係を示すにすぎないが、類似した原油同志では近似的に残炭値と比例関係にあるとみなすことができるので、Cogollar IX Cerro Negro 原油の n-ヘプタンアスファルテン含有量に別途提供されたサンプル原油 (Table 3.4) と同じ n-ヘプタンアスファルテン-コンラドソン残炭比を示すものと仮定して推定した。Table 3.3 のアスファルテン含有量は上記の仮定による推定値である。

前述した様に、Cogollar IX Cerro Negro 原油の溶剤脱歴成績は n-ヘプタンアスファルテン含有量を基本因子とする Correlation にもとづいて推定をおこなったが、別途提供されたオリノコ重質原油サンプルから採取した残渣油を用いて、条件を種々変化させて溶剤脱歴をおこない、推定値を修正し精度を高めた。

Cogollar IX Cerro Negro 原油と提供されたサンプル原油は蒸留各留分得率および分析性状値共に極めて類似性が高いが、アスファルテン含有量には約 30% の相違が認められている。前述した様にアスファルテン含有量の変動は、脱歴成績に直接影響を及ぼすが、豊富なデータに裏づけられた相互関係により原油性状の変動に対する脱歴成績を容易に評価することができる。

## (2) プロセス計画 (Process Scheme)

ベースケースについての軽質化プロセススキームを Fig. 3.3 に示した。

原油稀釈用にリサイクルされる LGO を含有する原油は、先ず常圧蒸留装置により、ガス、ナフサ、LGO、HGO、常圧残渣に分留される。ガスは、GO HDS、VGO/DAO HDS オフガスと共に酸性ガス洗滌装置により精製され、 $H_2$  製造用リフォーマー燃料として使用される。ナフサは未処理のまま大部分が  $H_2$  リフォーマー燃料として使用されるが、残部は合成原油に混合される。

LGO 留分は大部分が原油稀釈用にリサイクルされるが、残部は HGO 留分と共に GO HDS により脱硫され、合成原油基材に使用される。

常圧残油は減圧フラッシュ塔により、VGO と減圧残油に分離される。減圧残油は精製プラント燃料として使用される一部分を除き、全量溶剤脱歴装置に供給される。溶剤脱歴装置で、生成する脱歴アスファルト (SDA Asphalt) の相当量は直接ボイラーに供給されるが、脱歴油は VGO と共に VGO/DAO HDS 装置によって高度に水素化脱硫されると共に軽質化され、合成原油基材となる。

合成原油は上述の VGO/DAO HDS、GO HDS 各脱硫油と少量の直留 (Straight run) ナフサから構成される。

(3) 全体の物質収支 (Overall Material Balance)

原料、製品、副製品の流量およびそれらの物性(API比重,硫黄含有率)を明らかにするとともに、燃料の自足状態に関して Fig. 3.3 Upgrading Process Scheme を示す。

本ケースにおける全体の物質収支並びに製品合成原油の推定性状は下記の通りである。

Overall Material Balance

<b>Raw material</b>	
Raw crude oil	151,055 BPSD
Natural gas	850,000 Nm <sup>3</sup> /SD
<b>Product</b>	
Improved crude oil	125,000 BPSD
<b>By-product</b>	
Sulfur	558 Ton/SD
Asphalt	4,763 Ton/SD

Estimated Properties of Improved Crude Oil

		Improved Crude Oil	Yield and Properties of Fractions			
			1	2	3	4
Boiling Point,	°F		C5/375	375/650	650/1000	1000+
Yield,	Vol.%	100.0	9.5	34.0	33.5	23.0
Gravity,	°API	26.1				
Sulfur,	Wt%	0.05	< 0.01	0.08	0.02	0.03
Nitrogen,	Wt%	0.08	< 1 ppm		0.003	
Cetane No.				45		
Con. Carbon,	Wt%	0.13			0.05	
Aniline Point,	°F				130	
Asphaltene,	Wt%	Nil				
Metal						
V/Ni/Fe,	Wppm	0.1/0.2/Nil				
Viscosity,						
@100°F	cst.	22.0				
@210°F,	cst.	4.0				

本ケースを構成するすべての装置の物質収支は、Fig. 3.3 に示す通りである。

更に、各装置の原料、製品の流量およびその物性の詳細を Table 3.5 ~ Table 3.9 に示す。



## 添付 Table List

### Feed and product Inspections of Process Unit

Table 3.5	Atmospheric Distillation Unit
Table 3.6	Vacuum Flashing Unit
Table 3.7	GO HDS Unit
Table 3.8	SDA Unit
Table 3.9	VGO/DAO HDS Unit

#### (4) プロセス説明 (Process Description)

本項では、本ケースの個有装置である(a)溶剤脱歴装置、(b)VGO/DAO水素化脱硫装置および(c)GO水素化脱硫装置の概要を説明する。

##### (a) 溶剤脱歴装置 (SDA Unit)

添付 Fig. 3.4 Process Flow Diagram of M-DS Process を参照。

原料油の減圧残渣油は SDA Feed Pump で昇圧され、Extractor 上部に供給される。一方溶剤は、 $\#1$  Solvent Drum より Solvent Charge Pump で昇圧後 Extractor 下部に供給される。

Extractor の塔底からはアスファルトと溶剤の混合液が抜き出される。一方塔頂からは脱歴油 (DAO) と溶剤の混合液が流出される。この DAO と溶剤の混合液は DAO Solution Heater で加熱され、部分フラッシュを行わしめ、更に液部を減圧し、先にフラッシュさせた溶剤ベーパーと熱交して、熱の有効利用をはかっている。溶剤ベーパーはここで凝縮され、 $\#1$  Solvent Drum に回収される。

LPLT DAO Soln Flash Drum の液は昇圧され、DAO Heater にてスチームにより更に加熱されて LPHT DAO Soln Flash Drum でフラッシュを行わしめ、溶剤の回収を行っている。

LPLT DAO Flash Drum からの溶剤ベーパーは凝縮され、 $\#2$  Solvent Drum に回収される。更に少量の溶剤を含んだ DAO は DAO Stripper へはいり、ここでスチーム・ストリップピングされる。溶剤を完全に除かれた DAO は、塔底より DAO Pump で送出される。

アスファルトと溶剤の混合液は、Asphalt Heater で加熱され、Asphalt Flash Drum へ振り込まれる。ここで殆どどの溶剤は回収され、少量の溶剤を含んだアスファルトは、Asphalt Stripper に振り込まれ、スチームでストリップピングされたのち SDA Asphalt pump で送出される。

DAO Stripper と Asphalt Stripper のそれぞれの塔頂からの溶剤とスチームは Solvent Gas Cooler でスチームを凝縮させ、凝縮液はそれぞれ Foul Water Pump と Slop Oil Pump で抜き出される。溶剤ベーパーは  $\#3$  Solvent Condenser により凝縮された後、

**Table 3.5 Feed and Product Inspection of Process Unit**

Process name : Atmospheric Distillation Unit  
 Basis : Cogollar IX/Cerro-Negro Crude Oil

**(1) Estimated Yield**

Feed				
	vol.%	EPSD	wt%	Ton/SD
Raw crude	100.0	151,055	100.00	24,302
LGO (Diluent)	30.0	45,317	25.66	6,233
<b>Total</b>	<b>130.0</b>	<b>196,372</b>	<b>125.66</b>	<b>30,535</b>

Products				
	vol.%	EPSD	wt%	Ton/SD
Off gas	0.20	302	0.16	38
Naphtha	0.75	1,133	0.62	151
LGO (net)	4.21	6,359	3.58	875
LGO (diluent)	30.00	45,317	25.66	6,233
HGO	9.94	15,015	9.02	2,187
Reduced Crude	84.90	128,246	86.62	21,051
<b>Total</b>	<b>130.00</b>	<b>196,372</b>	<b>125.66</b>	<b>30,535</b>

**(2) Estimated Properties**

		Raw Crude	Diluent LGO	Mixed Crude	Naphtha	LGO	HGO	R.C.
Gravity,	*API	8.5	32.0	13.3	37.2	32.0	23.0	5.6
Sulfur,	Wt%	3.67	1.16	3.16	0.65	1.16	2.43	4.0
Nitrogen,	"	0.57		0.45			0.002	0.59
CCR,	"	13.3		10.6				17.6
Metal,								
V,	Wppm	392		312				484
Ni,	"	84		67				120
Fe,	"	9		7				12
Pour Point,	*F	60	<-100			<-100	<-75	>120
Viscosity								
@100° F,	cst	66,000	2.25	1,450		2.25	8.00	
@210° F,	"	230	0.99	30		0.99	2.05	2,945
@300° F,	"							164
Nominal Cut.,	*F				C5/380	380/510	510/650	650+

**Table 3.6 Feed and Product Inspections of Process Unit**

Process Name : Vacuum Flashing Unit  
 Basis : Cogollar IX/Cerro-Negro Crude Oil  
 (650°P+ Reduced Crude)

**(1) Estimated Yield**

Feed				
	vol%	BPSD	wt%	Ton/SD
Reduced Crude	100	128,246	100.0	21,051
Product				
	vol%	BPSD	wt%	Ton/SD
LVGO	6.47	8,298	5.97	1,255
HVGO	26.12	33,499	24.72	5,199
Total VGO	32.59	41,797	30.69	6,454
Vac. Residue	67.41	86,449	69.31	14,597
<b>Total</b>	<b>100.00</b>	<b>128,246</b>	<b>100.0</b>	<b>21,051</b>

**(2) Estimated Properties**

		Reduced Crude	LVGO	HVGO	Total VGO	Vacuum Residue
Gravity,	°API	5.6	16.9	13.5	14.2	1.8
Sulfur,	wt%	4.0	3.24	3.29	3.28	4.32
Nitrogen,	"	0.59			0.19	0.82
CCR,	"	17.6	0.07	0.23	0.20	25.7
Metal						
V,	wtpm	484			<0.9	654
Ni,	"	120			<0.2	162
Fe,	"	12			<0.4	18
Pour Point,	°F	>120			20	>120
Viscosity						
@210°F,	est	2,945			15.0	
@300°F,	"	164				2,891
Nominal Cut,	°F	650+	650/720	720/995	650/995	995+

**Table 3.7 Feed and Product Inspections of Process Unit**

Process name : GO HDS Unit

Basis : Cogollar IX/Cerro-Negro Crude Oil  
(380-650° F S.R. Gas Oil)

**(1) Estimated Yields @MOR**

Feed				
	vol%	BPSD	wt%	Ton/SD
Feed Oil				
LGO	29.75	6,359	28.58	875
HGO	70.25	15,015	71.42	2,187
Total Gas Oil	100.00	21,374	100.00	3,062
Hydrogen (Chemical) (353 SCF/BBL)			0.62	19
<b>Total</b>	<b>100.00</b>	<b>21,374</b>	<b>100.62</b>	<b>3,081</b>
Product				
	vol%	BPSD	wt%	Ton/SD
H <sub>2</sub> S			2.04	62.5
C1			0.05	1.5
C2			0.16	4.9
C3			0.33	10.1
C4			0.52	16.0
C5 + Product	100.29	21,435	97.52	2,986
<b>Total</b>	<b>100.29</b>	<b>21,435</b>	<b>100.62</b>	<b>3,081</b>

**(2) Estimated Properties @MOR**

		LGO	HGO	Total Gas Oil	C5 + Liquid
Gravity,	°API	32.0	23.0	25.5	30.0
Sulfur,	wt%	1.16	1.43	2.06	0.15
Nitrogen,	"		0.002		
Pour Point,	°F	<-100	<-75		
Viscosity					
@100°F,	cs	2.25	8.00		
@210°F,	"	0.99	2.05		
Nominal Cut,	°F	380/510	510/650	380/650	C5+

**Table 3.8 Feed and Product Inspections of Process Unit**

Process Name : Solvent Deasphalting Unit  
 Basis : Cogollar IX/Cerro-Negro Crude Oil  
 (955°F+ Vacuum Residue)

**(1) Estimated Yields**

Feed				
	vol%	BPSD	wt%	Ton/SD
Vacuum Residue	100.0	81,283	100.0	13,721
Product				
	vol%	BPSD	wt%	Ton/SD
DAO	68.57	55,740	65.3	8,958
Asphalt	31.43	25,543	34.7	4,763
Total	100.00	81,283	100.0	13,721

**(2) Estimated Properties**

		Feed	pro Product	
		Vacuum Residue	DAO	Asphalt
Gravity	°API	1.8	8.5	-10.6
Sp. Gr. 15/14°C	—	1.062	1.0108	1.1706
Sulfur,	wt%	4.32	3.52	5.82
Nitrogen,	"	0.82	0.418	1.58
CCR,	"	25.7	9.07	57.0
Asphaltene,	"			43.3
Metal				
V,	w/ppm	654	107.9	1,683
Ni,	"	162	39.3	393
Fe,	"	18		
Pour Point,	°F	>120		
R & B Softening P't,	°C			162
Viscosity				
@210°F,	est		700	
@250°F,	"			4,000 cp. (250°C)
@300°F,	"	2,890	69	500 cp. (300°C)
Nominal Cut,	°F	995+		



**Table 3.9 Feed and Product Inspections of Process Unit**

Process Name : VGO/DAO HDS Unit  
 Basis : Cogollar IX/Cerro-Negro Crude Oil  
 (650-995°F SR VGO Plus Deasphalted Oil)

**(1) Estimated Yields @MDR**

Feed				
	Vol%	BPSD	wt%	Ton/SD
Feed Oil				
VGO	42.85	41,797	41.87	6,453
DAO	57.15	55,740	58.13	8,958
Total Feed Oil	100.00	97,537	100.00	15,411
Hydrogen (Chemical) (1,030 SCF/BBL)			1.66	225
<b>Total</b>	<b>100.00</b>	<b>97,537</b>	<b>101.66</b>	<b>15,666</b>

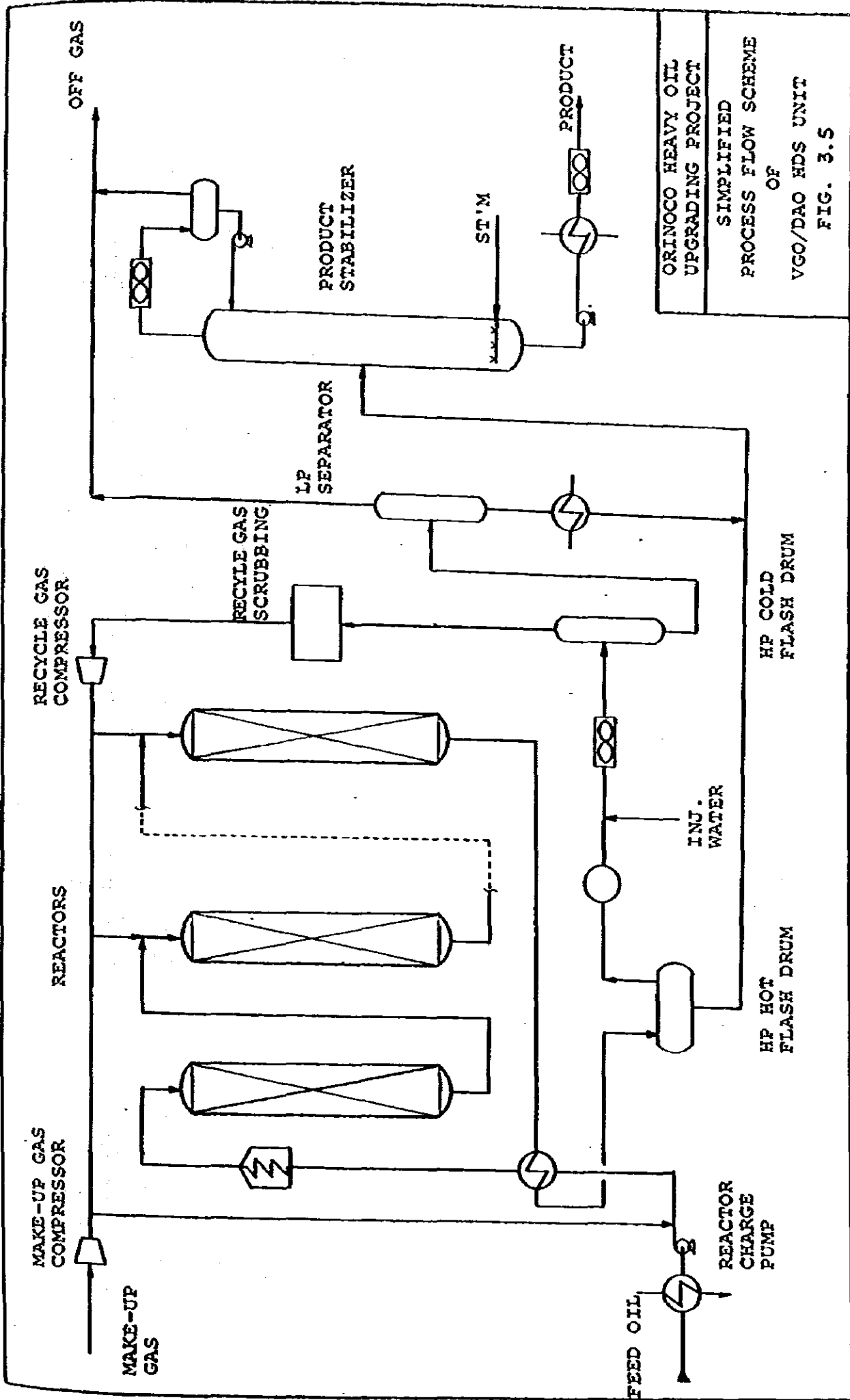
  

Product				
	Vol%	BPSD	wt%	Ton/SD
H <sub>2</sub> S			3.60	555
NH <sub>3</sub>			0.39	61
C1			0.26	41
C2			0.41	64
C3			0.37	58
C4			0.37	58
C5+ Product	105.92	103,308	96.26	14,829
<b>Total</b>	<b>105.92</b>	<b>103,308</b>	<b>101.66</b>	<b>15,666</b>

**(2) Estimated Properties @MOR**

		VGO	DAO	Total Feed	C5+Liquid
Gravity,	°API	14.2	8.5	10.8	25.0
Sulfur,	wt%	3.28	3.52	3.42	0.03
Nitrogen,	"	0.19	0.418	0.33	0.011
CCR,	"	0.20	9.07	5.49	0.16
Metal-V,	wtppm	<0.9	107.9	64.3	0.3
-Ni,	"	<0.2	39.3	23.4	0.1
-Fe,	"	<0.4			
Viscosity					
@100°F,	est			6,500	26.8
@210°F,	est	15.0	700	90	4.6
TBF Dist					
IBF/5,	°F			650/700	100/260
10/30,	"			740/905	375/590
50,	"				740
70/90,	"			/	975/
95/EP,	"			/	/





ORINOCO HEAVY OIL  
UPGRADING PROJECT  
SIMPLIFIED  
PROCESS FLOW SCHEME  
OF  
VGO/DAO HDS UNIT  
FIG. 3.5

系1 Solvent Circ. Pumpにより昇圧されて、系2 Solvent Drumに回収される。

#### (b) VGO/DAO水素化脱硫装置 (VGO/DAO HDS Unit)

添付 Fig. 3.5 Simplified Process Flow Scheme of VGO/DAO HDS Unitを参照。

原料油は Reactor Charge Pump により昇圧され、水素ガス流と合流し、熱交換器を経て昇温され、更に Reactor Charge Heater で所定温度迄昇温され Reactor に入る。

Reactor は固定床式で、複数の触媒層から成り、触媒層間にクエンチガスを導入し、Reactor の温度調節を図る。クエンチガスには、リサイクル・ガスの一部を使用する。

原料油が水素ガスとともに触媒層を流下する間に水素と反応し、原料油中の大部分の硫黄は硫化水素 ( $H_2S$ ) となり、窒素分は一部アンモニア ( $NH_3$ ) となり、それぞれ重質油分から脱除すると同時に分解反応により原料油は軽質化される。

Reactor より出たエフルエントは熱交換器で冷却され、HP Hot Flash Drum に入り気液に分離される。HP Hot Flash Drum からのガスは更に冷却され、重質炭化水素を凝縮したのち HP Cold Flash Drum に送られ気液に分離される。HP Cold Flash Drum からのガスは、Recycle Gas Scrubber でアミン溶液と向流接触を行ない、 $H_2S$  を微量しか含まぬガスとなる。そのうち Recycle Gas Compressor により昇圧され、反応により消費される水素を補給するため、Make-up Gas Compressor によって送られてくる水素ガスと合流する形で循環使用される。

なおリアクター・エフルエント中の水素化反応により生成された硫化水素 ( $H_2S$ ) とアンモニア ( $NH_3$ ) は冷却工程で互いに反応して水酸化アンモニウム ( $NH_4OH$ ) となって析出し、関連機器の汚れや閉塞などのトラブルをひき起こす恐れがある。これを防止するために凝縮器の入口部に注水し、水酸化アンモニウムの溶解除去を図る。

HP Cold Flash Drum からの液は、LP Separator に送られ液体に溶け込んでいるオフガスを分離してから、HP Hot Flash Drum からの液とともに Product Stabilizer に入る。Product Stabilizer では製品油の蒸気圧を整合する。その結果として生成される Product Stabilizer からのオフガスは、硫化水素を含むため、LP Separator からのオフガスとともに、Acid Gas Removal Unit に送られ脱硫後、 $H_2$  Plant の燃料の一部として使用される。

#### (c) GO水素化脱硫装置 (GO HDS Unit)

添付 Fig. 3.6 Simplified Process Flow Scheme of GO HDS Unit を参照。

原料油は Reactor Charge Pump により昇圧され、水素ガス流と合流したのち、Reactor からの高温液体と Reactor Charge Heater で所定温度まで昇温され Reactor に入る。

Reactor は固定床式で水素化脱硫触媒が充填されている。原料油は水素ガスとともに触媒層を流下する間に水素と反応し、原料油中の大部分の硫黄は硫化水素 ( $H_2S$ ) となり、窒素分はアンモニア ( $NH_3$ ) に転化してそれぞれ原料油から脱除される。

Table 3.10 Estimated Utility Requirements

(M.DS Case)

	Capacity	Elec.	Steam Ton/H			Water Ton/H					Fuel		
			40KG 400°C	15KG 270°C	3.5KG sat.	cond.	Process water	Foul water	Loss water	Cooling water	x10 <sup>6</sup> Gas	keal/H Oil	
Atm. Distillation	196,372	1,650	20.1	19.7	-20.1		65.1	-84.8		717			104.1
Vacuum Flashing	128,246	1,570	6.6		-6.6	47.9		-47.9		4,080			104.1
GO HDS	21,374	1,900		2.1		(6) 4.1		-5.3		680			15.4
M-DS	81,283	6,580	22.6	90.8	12.4			-12.4		260			19.0
VGO/DAO HDS	97,537	23,580		34.7	14.1	(6) 100.0		-117.7		4,350			99.0
Hydrogen Plant	(1) 3,820	3,510		-36.7		226.6		-120.0		880		(4) 229.9	(5) 50.0
Acid Gas Removal	(2) 618	630		5.5	93.4			-98.9		1,490			
Sulfur Recovery	(3) 558	2,100			-56.1	78.5		-22.4		20			
<b>Total</b>		<b>41,520</b>	<b>49.3</b>	<b>116.1</b>	<b>37.1</b>	<b>457.1</b>	<b>65.1</b>	<b>-388.1</b>	<b>-99.4</b>	<b>12,477</b>	<b>229.9</b>	<b>391.6</b>	

Note: Negative figures indicate quantity made.

(1) x10<sup>3</sup> Nm<sup>3</sup>/D as H<sub>2</sub>

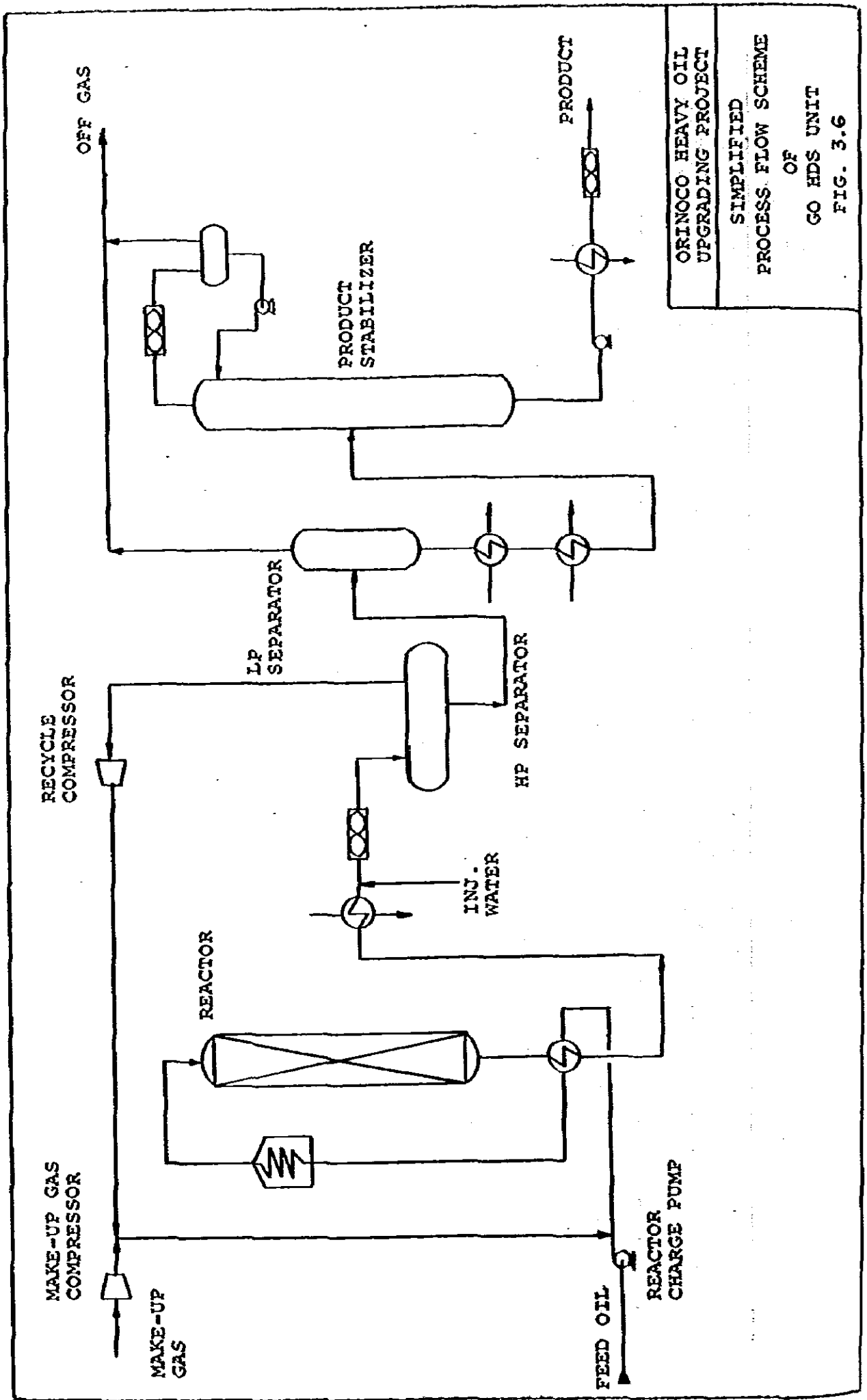
(2) Ton/D as H<sub>2</sub>S

(3) Ton/D as sulfur

(4) Refinery off gas shall be used as fuel gas

(5) S.R. Naphtha shall be used as fuel oil

(6) Stripped water which is treated by Foul Water Stripping  
Unit will be normally used instead of BFW



Reactor を出た流体は熱交換器で冷却され、さらに凝縮器により冷却されてから HP Separator に入り、気液に分離される。HP Separator からのガスは、Recycle Gas Compressor により昇圧され、反応により消費される水素を補給するため、Make-up Gas Compressor によって送られてくる水素ガスと合流する形で、循環使用される。

なおリアクター・エフルエント中の水素化反応により生成された硫化水素 ( $H_2S$ ) とアンモニア ( $NH_3$ ) は、冷却工程で互いに反応して水酸化アンモニウム ( $NH_4SH$ ) となって析出し、関連機器の汚れや閉塞などのトラブルをひき起こす汚れがある。これを防止するために凝縮器の入口部に注水し、水酸化アンモニウムの溶解除去を図る。

HP Separator からの液は、LP Separator に送られ、液体に溶け込んでいるオフ・ガスを分離してから熱交して Product Stabilizer に入り、Product Stabilizer で製品油の蒸気圧を整合する。その結果として生成される Product Stabilizer からのオフ・ガスは、硫化水素を含むため、LP Separator からのオフ・ガスとともに、酸性ガス除去装置に送られ、脱炭後  $H_2$  プラントの燃料の一部として使用される。

#### (5) 用役使用量 (Estimated Utility Requirement)

本ケースを構成する各プロセス装置毎及びプロセス装置全体の用役使用量を取り纏め、Table 3.10 に示す。

#### (6) 運転上必要なもの (Estimated Operating Requirements)

本ケースを構成する各プロセス装置毎の運転および保守に必要な運転要員、維持補修人件費、管理分析人件費および補修費用、諸消耗品費等に関しては運転費を算出する場合に算出される。

#### (7) 触媒・薬品

Table 3.11 に、触媒と薬品の初期費用と年間運転費用を示す。

Table 3.11 Catalyst and Chemical Costs

Process Unit	Total Capacity	Initial Cost 10 <sup>6</sup> Japanese Yen	Operating Cost 10 <sup>6</sup> Japanese Yen
No.1 Hydrotreating	21,350 BPSD	85.2	16.5
VGO/DAO Hydro-desulfurization	97,350 BPSD	4,861.1	4,704.5
M-DS	81,150 BPSD	192.0	108.6
H <sub>2</sub> -Plant	3.82 MM Nm <sup>3</sup> /D as H <sub>2</sub>	525.7	172.6
Acid Gas Removal	620 Ton/D as H <sub>2</sub> S	22.0	—
Sulfur Recovery	560 Ton/D as S	34.4	8.7
Total		5,720.4	5,010.9

Table 3.12 Process Waste Water

Process	Atmos. Dist. Unit	Vacuum Flash Unit	GO HDS Unit	SDA Unit	VGO/DAO HDS Unit	Total	H <sub>2</sub> Plant <sup>1)</sup>
Plant Capacity	196,372 BPSD	128,246 BPSD	21,374 BPSD	81,283 BPSD	97,537 BPSD		3,820 x 10 <sup>3</sup> Nm <sup>3</sup> /D
<u>Waste Water</u>	Desalt. Water						
Quantity, Ton/D	65.1	47.9	5.3	12.4	117.7	268.1	120.0
Properties	OH Cond.						
pH							
COD, mg/l	200	30					
Oil	100	20					
SS							
BOD							
H <sub>2</sub> S	400	150		38,000		19,400	
NH <sub>3</sub>	100	100		18,000		9,200	
Phenol	4	30					
Sulfide							
Other							

Note: 1) to be used as make-up water of cooling tower after degassing.



(8) プロセス廃棄物 (Process Waste)

本ケースを構成する各プロセス装置毎及びプロセス装置全体のプロセス廃水量並びにその性状を取り纏め、Table 3.12 Process Waste Waterとして添付する。

尚、GO HDS Unit, VGO/DAO HDS Unitの廃水はFoul Water Stripping Unitにて処理後、GO HDS Unit, VGO/DAO HDS Unitへの注入水として、104.1 Ton/Hr再使用可能である。

(9) プロセス敷地面積

改質製油所の中心となるM-DSプロセス、軽油水素化精製プロセス、減圧軽油/脱歴油水素化脱硫プロセスの所要面積は、それぞれ15,000 m<sup>2</sup>, 10,000 m<sup>2</sup>, 24,000 m<sup>2</sup>である。

(10) 主要機器リスト (Main Equipment List)

本ケースを構成する各プロセスに於て建設上、運搬上の問題を検討する資料として、反応器及び内径が4,000 mmを超える塔槽類の重量、サイズ、材質等を取り纏め、Table 3.13 Main Equipment Listとして添付する。

Table 3.13 Main Equipment Lists

Process	Service	Q'ty	Dimension (I.D. x T-T Length) mm	Material	Weight	
					Each Ton	Total Ton
GO HDS Unit	Reactor	2	2,600φ x 7,000H	Low-alloy Steel	79	158
VGO/DAO HDS Unit	Reactor	20	4,400φ x 14,000H	Low-alloy Steel	512	10,240
SDA Unit	Extractor	10	4,100φ x 23,000H	Carbon Steel	250	2,500
	Asphalt Stripper	2	4,500φ x 12,000H	Carbon Steel	61	122
	Solvent Drum	4	4,400φ x 11,000L	Carbon Steel	95	190
	Asphalt Flash Drum	2	5,000φ x 7,500H	Carbon Steel	100	200

(11) 建設費

Table 3.14 に次の前提条件の下に推定されるプロセス装置の建設費を示す。

- 建設場所は、東京湾岸と想定する。
- 1980年月中旬時点の資機材費、人件費を基礎とする“現在価格ベース”で推定し、将来の価格変動は考慮しない。
- 建設費には資材費、労務費、設計エンジニアリング費、建設業者経費が含まれる。

Table 3.14 Construction Costs of Process Units

Process Units	Capacity	No.s	Construction Cost (10 <sup>6</sup> Japanese Yen)
Atm. Distillation	98,186 BPSD	2	9,020
Vacuum Flashing	64,123 BPSD	2	6,444
GO Hydrotreating	10,687 BPSD	2	3,030
VGO/DAO Hydro- desulfurization	48,769 BPSD	2	42,000
M-DS	40,642 BPSD	2	12,500
Hydrogen Plant	1.91 MM Nm <sup>3</sup> /D as H <sub>2</sub>	2	13,388
Acid Gas Removal	309 Ton/D as H <sub>2</sub> S	2	2,364
Sulfur Recovery and Solidification	279 Ton/D as S	2	3,221
<b>Total</b>			<b>91,967</b>

## Note:

- (1) Location: Chiba, Japan
- (2) As of mid. 1980 and no escalation included.

## 3.2.6 考 察 ( Discussion )

オリノコ重質原油を減圧残油溶剤脱歴と脱歴油の高度水素化脱炭処理によって、品質の改善された合成原油を製造する製油所計画 (Base Case) について述べた。ここでは本計画設定の根拠について述べると共に、常圧残油脱歴-脱炭スキーム (Alternate Case) の詳細を説明することとする。

重質原油の upgrading においては合成原油収率の高いことは最も望ましい条件である。溶剤脱歴スキームでは合成原油の収率を決定する第1の要因は溶剤脱歴工程における脱歴油 (脱歴アスファルト) の収率である。コーキング等の熱分解前処理法と異なり、溶剤脱歴法は重質油中の不純成分を濃縮した reject (脱歴法ではアスファルト) の収率をかなり大巾に変化させることができる。しかし、脱歴油の収率を高くすると概して品質の低下をまねき、upgrading が困難となる。しかしより決定的な因子は副生アスファルトの流動性がアスファルトの収率の低下に伴い悪化することで、液状でのアスファルトの取扱いや利用を困難にし、ひいては溶剤脱歴塔の安定運転にも支障を来たすことになる。開発された溶剤脱歴装置は流動性の低いアスファルトと溶剤の混合物を円滑に処理し得る様な特別な設計となっているので、むしろ脱歴アスファルト取扱、

利用上の流動性の低下がアスファルトの収率を制約することになる。

高粘度液体の装置内高温配管輸送に関しては 250℃で工業的に実施されている例もあり、一方、250℃以下で管内流動可能な粘度をもつアスファルトは後述する様に、高温蒸気内部混気型バーナーによってボイラ燃焼可能と判断されるので、本 F/S では 250℃にて数千 CP 以下の粘度のアスファルト（軟化点約 170℃以下）を前提としてアスファルト収率を設定することとした。

脱圧油の軽質化と脱硫をおこなうプロセスとしては、重油脱硫プロセスを設定した。重油脱硫は 1967 年に第 1 号機が建設されて以来、日本国内にはすでに約 40 万 t/D が稼動中で、日本では基礎的な石油精製手段となっている。現在では性能的にもアラビアライト常圧残油を硫黄分 0.3% 至及 0.1% まで脱硫する操作が日常的に実施されている。したがって本 F/S でも upgrading 用の脱硫装置としては 0.3~0.1% 直脱（アラビアライト常圧残油処理基準）級の性能までをもつプロセスを想定することとした。

本 F/S では合成原油として硫黄分 1% 以下、API° 25 以上の性状規格が課せられている。溶剤脱圧によって API° は上昇するが、規定値まで向上させるには約 15° API の上昇（密度として約 0.1 の低下）を脱硫操作により達成する必要がある。この API° の上昇に対応する製品硫黄分は 0.05% 以下まで高度に脱硫する必要がある。脱圧油は脱硫の極めて困難なアスファルテン留分を含有しないので、脱硫反応速度は残渣油よりも遙かに大きく、特に、高度の脱硫操作をおこなう場合には差は顕著になる。しかし、脱硫原料中に含まれる金属の触媒上への堆積および高度脱硫に伴うコーク堆積による劣化を被ることは避け難い。少なくとも非再生触媒交換期間 11ヶ月の 0.3~0.1% 級直脱相当装置で上記の高度脱硫をおこなうには、脱圧油の金属含有量およびコーク生成傾向を限度以下に制約する必要がある。

ところで、脱圧油の品質は脱圧アスファルトの収率、原料油のカットポイント（常圧残油原料か減圧残油原料か）、溶剤脱圧条件（特に溶剤比）によって大きく影響される。脱圧アスファルトの収率は、脱圧油の品質に影響を及ぼすが、むしろ合成原油収率を通じプロジェクト全体の経済性に影響を及ぼすので、品質面に決定的な要素がなければ、前述した様にアスファルト取扱に障害を発生しない限り最少限に留めるべきである。

溶剤脱圧原料油のカットポイントの脱圧油品質に対する影響については、常圧残油と減圧残油の比較として Table 3.20 に示した。この結果には溶剤比の相違による影響も含まれているものの、脱圧油の品質は減圧残油脱圧の方が良好である。

再脱圧油を重油脱硫プロセスで規定された性状の Syn. Crude に upgrading することを検討したところ、減圧残油脱圧油ではほぼ 0.1% 級直脱で非再生触媒交換期間 11ヶ月の操業が可能であるが、常圧残油脱圧油では減圧残油脱圧油の数倍の触媒と反応塔を必要とすることが判明した。したがって、本 F/S の基本計画としては、減圧残油脱圧ルートを採用することとした。しかし、後述する様に必要な脱硫水準が低くてよい場合には両者の差は急速に小さくなるので、脱硫水準如何によっては常圧残油脱圧、脱硫ルートが総合的経済性が優れる場合もある。

脱歴油品質に対する溶剤比の影響も無視し得ない因子ではあるが、概して Table 3.8 に示した脱歴油が得られる条件よりも溶剤比を増加させると、脱歴コストは急激に大きくなるものゝ、品質の改善により低減し得る脱硫コストは僅かであり、脱歴-脱硫を組合せた総合経済性は必ずしも向上しない。

以上の検討によりオリノコ重質油の upgrading 基本計画 (Base Case) としては、減圧残油の溶剤脱歴と VGO/DAO の 0.1% 直脱級脱硫装置の組合せを採用することとした。

本スキームで得られる合成原油の品質は他のルートからの製品に比較し、いちじるしく良質である。それは、熱分解ルートの合成原油組成が苛酷な熱処理によって组成的に芳香族に富む傾向にあるのに対し、溶剤脱歴では溶剤のパラフィン系炭化水素選択性のため縮合多環芳香族が脱歴油中では減少することに加え、高度の水素化精製により、硫黄分、窒素分、重金属化合物が完全に分解、除去されると同時に脱歴油中に残存する多環芳香族も水素化され、ナフテンに転化する。そのため、合成原油は接触分解、水素化分解原料として極めて優れた特性をもつことになる。合成原油としての軽質留分含有量等の外観的特性では、溶剤脱歴スキームは他の分解スキームに及ばないものゝ、合成原油を更に製油所において個々の石油製品に精製する過程までを含めると脱歴スキームの優れた特性が発揮されることになる。

### 3.2.7 代 替 案

以上に述べた規格合格原油の製造計画とは別に Base Case よりも Simple な溶剤脱歴-脱硫スキームによりオリノコ重質油を upgrading する Alternate Case の検討をおこなった。

Alternate Case の検討の動機は、合成原油は更に製油所で最終需要構造、要求性状に合った石油製品に精製される粗原料に外ならず、Base Case で得られる様な高度の精製製品の必要はないのではないか？むしろ upgrading を、高粘度重質原油をパイプライン輸送し易い様に低粘度化し、高濃度に含有される不純物、特に重金属を少くとも一般的な製油所で処理可能な程度まで減少させ、同時に適度の低硫黄化をはかるに留めることが、溶剤脱歴スキームに適し、かつ、ヴェネズエラ共和国にとっても有利となるのではないかと考えられる。

Alternate Case として取り上げたのは、常圧残油の溶剤脱歴と比較的温和な GO-DAO 混合物の脱硫の組合せである。

常圧残油脱歴油は Table 3.15 に示すように、原料常圧残油から約 60% 以上の重金属が除去されてはいるが、依然として脱硫装置原料としては高水準の金属含有量を示している。しかし、脱硫反応速度を低下させ、また触媒上のコーク堆積劣化の原因となるアスファルテンを含有しないため、所謂 1% 直脱相当の脱硫装置により硫黄分 1% までの脱硫を非再生触媒交換期間 11 ヶ月にて実施可能である。(Table 3.16 参照)

Alternate Case の Block Flow と Material Balance を Fig. 3.7 に示した。本 Material Balance には H<sub>2</sub> プラント用燃料 (ナフサ及び副生ガス) を除き、プラント用燃料は考慮してい

**Table 3.15 Feed and Product Inspections of M-DS Unit (Alternate Case)**

Basis: Cogollar IX/Cerro Negro Crude Oil (Reduces Crude)

(1) Estimated Yields

Feed				
	vol%	BPSD	wt%	T/D
Reduced Crude	100.0	128,871	100.0	21,167
Product				
	vol%	BPSD	wt%	T/D
DAO	78.78	101,518	76.22	16,132
Asphalt	21.22	27,353	23.78	5,035
Total	100.0	128,871	100.0	21,167

(2) Estimated Properties

		Reduced Crude	DAO	Asphalt
Gravity	°API	5.1	10.0	
Sp. Gr. 15/4°C		1.0353	0.9994	1.1576
Sulfur	wt%	4.12	3.54	5.60
Nitrogen	"	0.56	0.375	1.28
CCR	"	20.4	6.36	53.5
Asphaltene	"	13.3	0.00	43.3
Metal				
V	ppm	410	142.8	1,578
Ni	"	130	50.5	343
Fe	"	67	—	
Pour Point	°F			
R & B Softening	Pt °F			323.6
Viscosity				
@300°F	cst		240	
@300°F	"	3,739 @100°C	32	
@250°C	cp		—	2,800
@300°C	"		—	380

**Table 3.16 Feed and Product Inspection of Process Unit**

Process Name: GO/AR DAO HDS Unit (Alternate Case)

**(1) Estimated Yields**

Feed				
	vol%	BPSD	wt%	T/D
GO	17.46	21,478	16.01	3,076
AR DAO	82.54	101,518	83.99	16,132
Hydrogen (chemical)	(390 SCF/BBL)		0.68	131
<b>Total</b>	<b>100.00</b>	<b>122,996</b>	<b>100.68</b>	<b>19,339</b>

Product				
	vol%	BPSD	wt%	T/D
H <sub>2</sub> S			2.49	478
NH <sub>3</sub>			0.12	23
C1			0.08	15
C2			0.13	25
C3			0.12	23
C4			0.12	23
C5 + Product	100.95	124,164	97.62	18,751
<b>Total</b>	<b>100.95</b>	<b>124,164</b>	<b>100.68</b>	<b>19,339</b>

**(2) Estimated Properties @MOR**

		GO	AR DAO	Total Feed	C5+ Liquid
Gravity	°API	24.9	10.0	15.2	17.1
Sulfur	"	2.17	3.54	3.32	1.00
Nitrogen	"	0.001	0.375	0.315	0.219
CCR	"		6.36	5.34	2.33
<b>Metal</b>					
V	ppm	—	142.8	119.9	10.2
Ni	"	—	50.5	42.4	5.0
Fe	"	—	—	—	—
<b>Viscosity</b>					
@100°F	cst	5.65	(50,000)	3,600	700
@210°F	"	1.70	240	67	29.1
<b>TBP Dist</b>					
TBP/S				407/504	100/430
10/30				572/785	515/637
50				982	930
70/90				—	—
95/EP				—	—



いので、Base Case との厳密な比較は困難であるが、両者の物質収支表と燃料油使用量を対比することによって、125,000 BPSDのSyn. Crudeを製造するために必要な原油量はAlternate Caseの方が若干多いものと推定される。その主たる原因はupgrading 工程でAlternate CaseのAPI<sup>o</sup>上昇が小さく、容積増加率が低いことに起因している。

一方、Alternate Caseのプロセス装置建設費(Table 3.17)をBase Caseと比較すると、総額で160億円(Base Caseの83%)少なくて済むものと推定される。両Caseの個別装置別建設費の対比から、常圧残油脱歴ルート採用にもとづく脱歴装置大型化の影響は、減圧残油脱歴ルートに不可欠の減圧フラッシュ装置の付加によりほぼ相殺され、結局両ルートの脱炭関連装置(GO HDS, VGO/DAO HDS, H<sub>2</sub>プラント)建設費の差が主として、両スキーム建設費の差を生じる主原因であることを示している。従って、脱歴スキームにおいてはupgrading 工程、すなわち、脱炭・軽質化工程の程度を如何に設定するか、装置建設費に大きく影響を及ぼす重要な因子であることが判る。

Table 3.17 Construction Costs of Process Units

Process Unit	Capacity	No.s	Construction Cost (10 <sup>6</sup> Japanese Yen)
Atm. Distillation	98,664 BPSD	2	9,046
M-DS Unit	64,436 BPSD	2	18,000
GO/DAO Hydro-desulfurization	61,498 GPSD	2	36,000
Hydrogen Plant	0.82 MM Nm <sup>3</sup> /D as H <sub>2</sub>	2	8,060
Acid Gas Removal	239 Ton/D as H <sub>2</sub> S	2	2,020
Sulfur Recovery and Solidification	216 Ton/D as S	2	2,763
Total			75,889

次にAlternate Caseの用役使用量(Table 3.18)をBase Caseと比較すると、燃料使用量は約60%に留まっていることが判る。この燃料消費減少量は燃料油換算3,800 BPSDに相当し、その内約2,500 BPSD相当分はナフサおよび燃料油の形で使用されているので、前述したAlternate Caseのupgrading 工程における容積増加の少い欠点を補い、必要原油量を低下させている。

Alternate Case燃料消費量減少の第1の要因は、減圧フラッシュ工程の省略にもとづくもので、消費量減少の約40%を占めている。第2の要素は水素化脱炭工程、特に水素製造装置規模の小さいことに起因し、燃料消費量減少の約60%を占めている。



Table 3.18 Estimated Utility Requirements

(M-DS Alternate Case)

Process Unit	Capacity BPSD	Elec. KW	Steam Ton/H			Water Ton/H					Fuel			
			49KG 400°C	15KG 270°C	3.5KG sat.	BFW	cond.	Process water	Foul water	Loss water	Cooling water	x10 <sup>6</sup> kcal/H Gas	Oil	
Atm. Distillation (6)	193,728	1,660	20.2	19.8	-20.2		65.4		-85.2		708			104.6
M-DS	128,871	8,260	24.1	101.0	19.6			-125.1			470			21.8
GO/DAO HDS	122,996 (1)	20,130		40.9	17.8	(7) 38.2		40.9			5,440			125.0
Hydrogen Plant	1,640 (2)	1,490		-15.5		96.0		3.0			370			(5) 17.2
Acid Gas Removal	478 (3)	490		4.3	72.2			-76.5			1,150			
Sulfur Recovery	432	1,630			-43.4	60.8					20			
Total		33,660	44.3	150.5	46.0	195.0	65.4	-157.7	-209.5	8,158	101.3	268.6		

Note: Negative figures indicate quantity made.

- (1) x10<sup>3</sup> Nm<sup>3</sup>/D as H<sub>2</sub>
- (2) Ton/D as H<sub>2</sub>S
- (3) Ton/D as sulfur
- (4) Refinery off gas shall be used as fuel gas
- (5) S.R. Naphtha shall be used as fuel oil
- (6) Initial chemical inventory  
Solvent (iC, 50 LV%/n-C, 50 LV%): 1800 Ton
- (7) Stripped water which is treated by Foul Water Stripping  
Unit will be normally used instead of BFW

**Table 3.19 Estimated Properties of Syn. Crude by  
Reduced Crude Deasphalting Route**

**(1) Estimated Yields**

	vol%	BPSD	wt%	T/D
Naphtha	0.7	835	0.6	112
CS+ Product	99.3	124,165	99.4	18,737
<b>Total</b>	<b>100.0</b>	<b>125,000</b>	<b>100.0</b>	<b>18,849</b>

**(2) Estimated Properties**

		Naphtha	CS+ Product	Syn.Crude
Gravity	°API	38.2	17.1	17.2
Sp. Gr. 15/4°C	wt%	0.8335	0.9517	0.9510
Sulfur	wt%	0.56	1.00	1.00
Nitrogen	"		0.219	0.217
CCR	"		2.33	2.30
Asphaltene	"		0.00	0.00
<b>Metals</b>				
V	ppm		10.2	10.2
Ni	"		5.0	5.0
<b>Viscosity</b>				
@100°F	ctst		700	660
@210°F	"		29.1	28
<b>Distil.</b>				
IBP/5%	°F		100/430	100/428
10/30	"		515/637	515/635
50	"		930	930
70/90	"		-/-	-/-
95/EP	"		-/-	-/-

**Table 3.20 Yield and Properties of DAO and Asphalt**

Case Feed Stock		Base Case Vac Resid.		Alternate Case Atmos. Resid.	
<b>Yield*</b>					
DAO	Vol.%	68.57	(39.24)	78.78	(66.87)
	Wt.%	65.33	(39.21)	76.22	(66.01)
Asphalt	Vol.%	31.43	(17.98)	21.22	(18.01)
	Wt.%	34.67	(20.81)	23.78	(20.59)
<b>DAO Properties</b>					
Sp. Gr.	15/4°C	1.0108		0.9994	
Vis @210°F	cst	700		240	
	@300°F	69		32	
Sulfur	W%	3.52		3.54	
Nitrogen	W%	0.418		0.375	
Nickel	ppm	39.3		50.5	
Vanadium	ppm	107.9		142.8	
Asphaltene	W%	0.00		0.00	
	(C7)				
Con. Carbon	W%	9.07		6.36	
<b>Asphalt Properties</b>					
Sp. Gr.	15/4°C	1.1706		1.1576	
R & B Soft. Pt	°C	162		162	
Sulfur	W%	5.82		5.60	
Nitrogen	W%	1.58		1.28	
Nickel	ppm	393		343	
Vanadium	ppm	1,683		1,578	
Asphaltene	W%	43.3		43.3	
	(C7)				
Con. Carbon	W%	57.0		53.5	
Vis. @250°C	cp	4,000		2,800	
	@300°C	500		380	

Note \* ( ) Crude Basis

したがって溶剤脱歴スキームによる重質油 upgrading においては、upgrading 程度の設定が、建設費、用役費に決定的な影響を及ぼす最重要因子であり、合成原油品質-価格関係を考慮し、決定されるべきであろうと考えられる。

Table 3.19 に Alternate Case から得られる合成原油の性状を示した。合成原油の硫黄分は 1.0% に設定したが、API° の上昇および軽質留分含有量も規定に達していない。しかし粘度は低減し、取扱性はいちじるしく改善されている。Alternate Case からの合成原油は、Base Case にみられる様な直接 FCC に供し得るほどの高品質ではないが、原油としては他に例をみないほど清浄で、Catalytic process による upgrading 精製の容易な共通特性を有している。

以上、溶剤脱歴スキームによるオリノコ重質油 upgrading スキームについて述べた。

要求製品性状に合致する合成原油を製造するスキームとしては Base Case を推薦するが、Alternate Case との対比からも明らかな様に、脱歴スキームによる upgrading コストは upgrading の程度によって大きく影響される。そのため、upgrading 度合は、精製コストとの関係および合成原油品質と価格の関係を充分詳細に検討して決定される必要があるものと考えられる。

### 3.3 副製品の利用 ( Utilization of By-products )

溶剤脱歴スキームによってオリノコ重質原油を軽質化する場合には、溶剤脱歴アスファルトが副製品として生産される。本プロジェクトでは、副製品は蒸気併給発電ボイラの燃料として使用することが指定されている。

溶剤脱歴アスファルトは、ボイラで常用されている燃料油よりもいちじるしく高粘度であり、また蒸気過熱器に悪影響を及ぼす重金属の含有量も極めて多い。したがって脱歴アスファルトを燃料とするボイラには、特別の配慮が必要とされる。

脱歴アスファルトボイラ燃焼に対する課題は高粘度燃料の高温取扱、特に微粒化に関連した事項であるが、基本的には下記の 4 方法による解決が可能である。

- (1) 流動床燃焼法
- (2) 微粉体燃焼法
- (3) 低粘度油カットバック法
- (4) 高温噴霧燃焼法

これら各種の代替燃焼法の利点・問題点を 3.3.10 節に比較考察したが、高温噴霧燃焼法が最も有利と結論され、本 F/S でもオリノコ重質油脱歴アスファルトのボイラ燃焼法として、高温噴霧燃焼法を提案することとする。

#### 3.3.1 副 製 品

本軽質化スキームから得られるオリノコ溶剤脱歴アスファルトの生産量および性状を Table 2.21 に示した。

### 3.3.2 輸 送 設 備

Table 3.21 に示された脱歴アスファルトは常温で固体である。液体として取扱うために必要な温度は、貯蔵 250℃以上 (5,000 cst 以下)、配管内流動約 300℃ (500 cst 以下)、噴霧霧化 360℃以上 (100 cst 以下) のいずれも通常の燃料油取扱に必要とされるよりもいちじるしい高温水準が必要である。

しかし、大型の燃料タンクを 250℃以上に維持することは、加熱の困難さはもとより、液面上の爆発混合物形成と云った安全性の面からも実現はかなり困難と考えられる。

一方、噴霧燃焼に必要な 360℃以上にアスファルトを加熱することは更に困難で、伝熱面が局部的加熱により酸化水素発生による腐食やコーキングが発生する。そのため通常のボイラ燃料系統に採用されている電気ヒーター等は採用できない。

以上の問題点を回避し、高粘度脱歴アスファルトを円滑に液体としてボイラで噴霧燃焼する燃料配管システムとして、次の方法を提案する。

- (1) 脱歴装置アスファルト溶剤ストリッパ塔底の高温 (約 340℃) アスファルトは、中間タンク、サービスタンを介さず、ホットオイルジャケット付配管により約 300℃を維持して、バーナーに直送する。
- (2) バーナーにおける良好な霧化を達成するために、間接加熱方式ではなく、ボイラで発生する 500℃の蒸気を内部混気型バーナーに供給し、蒸気の顕熱でアスファルトを霧化粘度となるまで直接加熱すると共に、蒸気により霧化促進をはかる。

脱歴装置とボイラを直結することによって、ボイラの稼働は脱歴装置の稼働状態に直接影響されることになる。したがって、脱歴装置整備時あるいはボイラ負荷に対しアスファルト生産量が不足する場合には、代替燃料として減圧残油 (または常圧残油) を充当し、即刻アスファルトの不足をバックアップする配管設計をとる。

したがって、脱歴アスファルトに対する中間タンクを設ける代わりに、代替ボイラ燃料である減圧残油 (常圧残油) のタンクによって、アスファルト生産量が蒸気必要発生量に不足する場合の調整機能を果たすようにする。

脱歴装置運転開始ならびに停止・操作等の非定常状態時に生産されるアスファルトはボイラに供給せず、脱歴油と混合し、減圧残油タンクに払出す。

脱歴アスファルト燃焼のため、霧化とバーナー内部でのアスファルト加熱に消費される 500℃蒸気の必要量は 15 T/Hr であり、これはボイラ燃料消費量の約 15% に相当する。通常ボイラの霧化用蒸気必要量は燃料消費量に対し約 10% (最新型ボイラでは約 5% の割合出ているが) であるので、本方式採用によって若干ボイラの熱効率は低下する。

なお、脱歴アスファルトの燃焼特性については、小型試験燃焼試験炉によるバーナー噴霧燃焼試験により、加熱により適切な霧化粘度まで低下させ、かつ火焔の選流混合が大きいバーナーを使用すれば、通常の燃料油と変らない燃焼状態が得られることを確認している。

Table 3.21 Quantities and Properties of SDA Asphalt  
Cogollar IX/Cerro Negro Crude Oil Syn. Crude 125,000 BPSD

		SDA Asphalt	
		Base Case (Vac. Residue Feed)	Alternate Case (Reduced Crude Feed)
SDA Asphalt			
BPSD		25,543	27,353
Ton/SD		4,763	5,035
Properties			
Sp. Gr.	15/4°C	1.1706	1.1576
Sulfur	wt%	5.82	5.60
Nitrogen	"	1.58	1.28
CCR	"	57.0	53.5
Asphaltene	"	43.3	43.3
V	ppm	1,683	1,578
Ni	ppm	393	343
R & B Softening	Pt°C	162	162
Viscosity			
250°C	cp	4,000	2,800
300°C	cp	500	380

### 3.3.3 ボイラー (Boiler Plant)

#### (1) 概 要

ボイラーは単弱式自然循環型で、火炉の水冷壁はメンブレン構造である。主燃料は軽質化プラントの副生アスファルトで火炉、前壁及び後壁に設けたバーナーにより噴霧燃焼させる。起動時又は非常用として軽質燃料をも燃焼できる設備を設けている。火炉の大きさは、高粘度油の燃焼およびバナジウムの含有量が多いという点を考慮して容積を十分大きくとり、火炉出口のガス温度が低くなるような設計としている。

過熱器は水平多曲管式で火炉の出口部に設置し、ドラムからの飽和蒸気を500℃まで過熱する。また過熱器は一次過熱器と二次過熱器とに分け、中間にスプレー式アテンベレータを置いて、蒸気温度を70~100%負荷に亘って一定となるよう制御する。

節炭器は水平多曲管式で、過熱器の後流側(ガス側からみて)に設置する。

空気予熱器は、ガス式と蒸気式を設けた。ガス式は回転再生式を採用し、伝熱エレメントは

高温と低温とに分け、低温部はバスケット形のエレメントを用いて交換が容易な構造とした。蒸気式は、押込通風機とガス式空気予熱器の中間に設置し、ガス式空気予熱器の低温部エレメントの金属表面温度を上昇させて腐食を防止する。

通風装置は、押込通風機2台と、誘引通風機2台を設ける。ボイラ全体は加圧方式で誘引通風機は後流の排煙脱酸等の必要圧力損失を補う能力とし、全体の補機動力の軽減を図った。

燃焼装置としては、軽質化プラントの副生アスファルトを主燃料とするバーナーを火炉水冷壁の前壁及び後壁に設置する。本バーナーは内部混合蒸気噴霧式を採用する。噴霧蒸気としては高温(500℃)蒸気を用い、噴霧と同時にアスファルトを加熱して粘度を下げる役目をする。バーナー用空気としては空気予熱器を出た高温空気を用い、各バーナーに設けたエアレジスタにより旋回を与えることにより、噴霧されたアスファルトとよく混合接触して、良好な燃焼が得られるようにする。

集じん装置としては、電気集じん機を設置し、ボイラ排ガス中のばいじんを捕集する計画である。

制御装置は、燃焼制御、給水制御、蒸気温度制御等、通常運転時は完全自動運転として計画した。

給水ポンプは50φ容量×3台とした。

## (2) ボイラ仕様

型 式	B & W 単胴式自然循環ボイラ
缶 数	3 缶
最大連続蒸発量	650 t/h (1缶)
蒸気条件	
主蒸気圧力	100 kg/cm <sup>2</sup> G
主蒸気温度	500℃
給水温度	190℃
通風方式	加 圧 方 式
構 造	図38に示す。

## (3) バーナー仕様

型 式	内部混合蒸気噴霧式
本 数	12本/1缶
設置場所	火炉前壁及び後壁

## (4) 通風機仕様

### (a) 押込通風機

型 式	ターボファン
台 数	2台/1缶

仕 様

7,000 m<sup>3</sup>/min × 725 mm Aq  
× 20℃

(b) 誘引通風機

型 式  
台 数  
仕 様

プレートファン  
2台/1缶  
12,000 m<sup>3</sup>/min × 500 mm Aq  
× 225℃

(5) 給水ポンプ仕様

型 式  
台 数  
仕 様

多段パーレル型  
3台/1缶  
340 t/h × 110 kg/cm<sup>2</sup> × 130℃

(6) 集じん機仕様

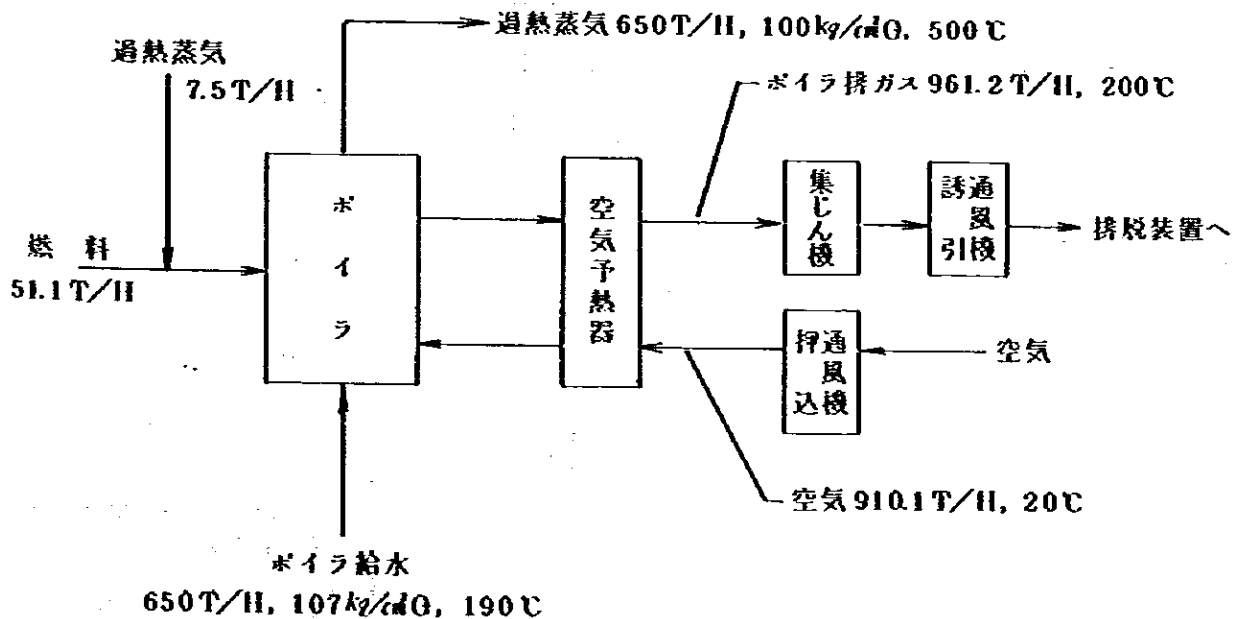
型 式  
数 量  
処理ガス量  
処理ガス温度  
集じん効率

水平ガス流平行板型電気集じん機  
2基/1缶  
740,000 Nm<sup>3</sup>/h  
200℃  
98%

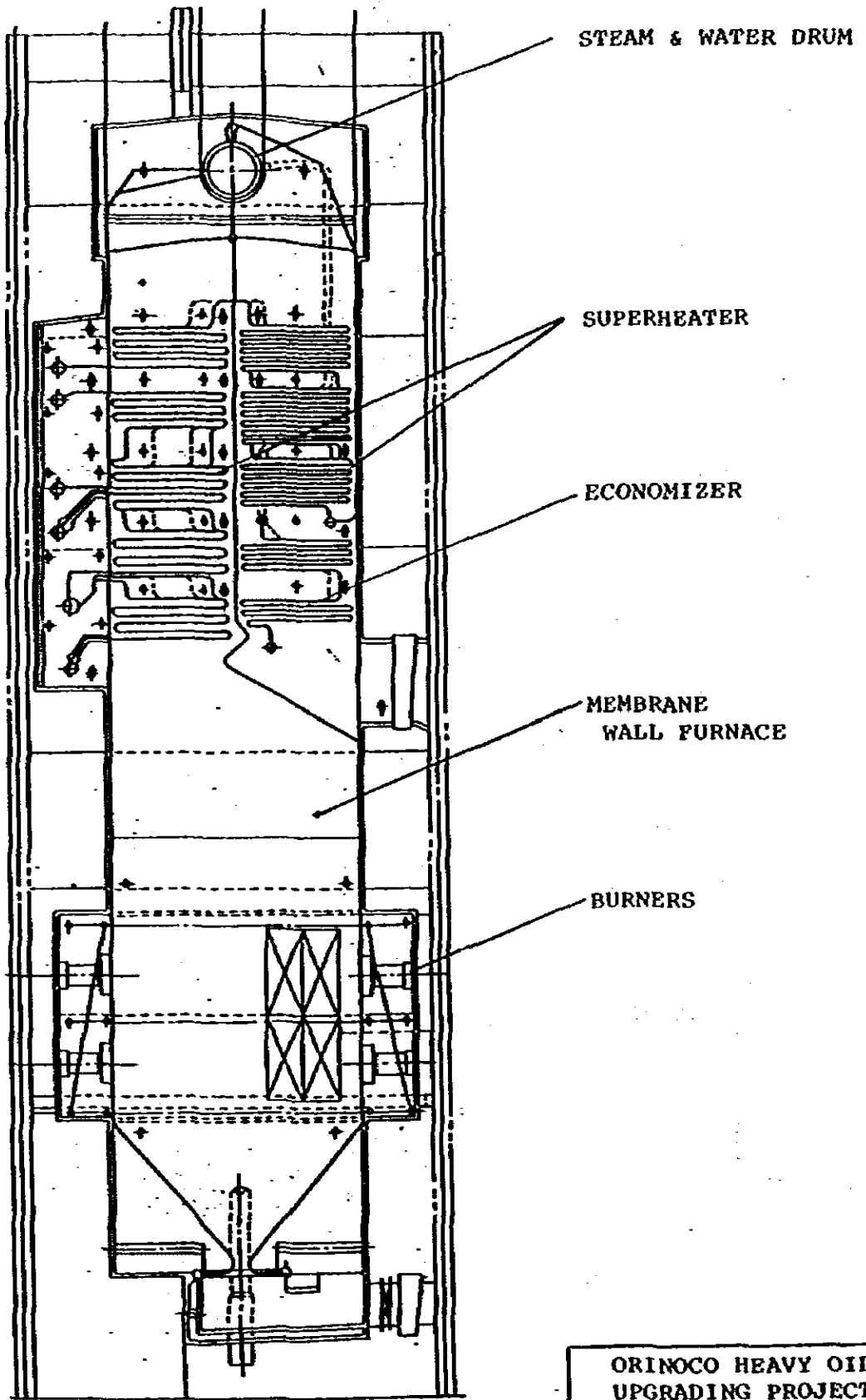
ボイラー本体構造図を Fig. 37 に示す。

### 3.3.4 収 支 (Material Balance)

ボイラー1缶分のバランスを下に示す。







ORINOCO HEAVY OIL  
UPGRADING PROJECT

GENERAL ARRANGEMENT  
OF  
BOILER  
FIG. 3.8

### 3.3.5 燃焼特性とボイラーへの影響 (Combustion Characteristics & Performance of Boiler)

軽質化プラントの副生アスファルトは、従来の液体燃料はもとより一般にアスファルトと呼ばれるものに比較しても非常に粘度が高く、常温では固体である。これをボイラー燃料として利用する場合は、固体として取扱うか、加温して液体として取扱うかの二通りがあるが、今回の計画では後者で検討することとした。一般にボイラー用としては、粘度が約 40 cs で噴霧するのが望ましい。しかし今回の副生アスファルトを 40 cs まで粘度を下げることは非常に困難である。したがって可能な範囲で温度を上げ、粘度を下げて噴霧させることを考える。

アスファルトの加熱方法としては、通常の電気ヒーター等では局部加熱によるコーキングトラブル等が考えられるので、バーナ直前で直接高温蒸気 (500℃) を配管に吹き込む方法をとる。バーナ形式としては、内部混気形バーナを用いる。

このように通常の液体燃料に比べて、噴霧したときの油の粒径が大きいものと予想しているので、その対策として、(1)燃焼空気を高温にする (300℃以上)、(2)バーナにおける空気と油の混合を良好にするため、バーナにおける空気の旋回力を高める。(3)火炉を十分に大きくして接触伝熱面の汚れを極力防止する等の対策を施す。

バーナ噴霧用の蒸気量は約 15 t/h (2 缶分) である。これはボイラー燃料の約 15% に相当する。通常ボイラーの噴霧用蒸気消費量は、燃料消費量の約 10% (最新型ボイラーでは約 5% の例も出ているが) であるので、本方式の採用により若干ボイラーの熱効率が下がるが、それ程大きい影響はない。

固体燃焼方式と本方式を比較してみた場合、固体の場合は、あたかも揮発分の少ない無煙炭と同じ燃焼方式をとる必要がある。この場合、ボイラーの火炉は一層大きくとり、粉砕機や乾燥機を必要とする。また燃焼した場合の未燃分は液体燃焼方式に比べて多く、ボイラー効率が低下する。したがって可能な限り、液体燃焼方式を採用することが望ましい。

またアスファルトの中には、バナジウムや硫黄が濃縮しているもので、前者は過熱器の高温腐食対策、後者は低温腐食対策を十分考慮する必要がある。過熱器チューブの高温腐食を防止するには、チューブの表面温度を低くする必要があるので、(1)過熱器の蒸気の高温部をガスの低温部に反対に蒸気の低温部をガスの高温部に配慮する。(2)十分に大きな火炉を用いてガス温度そのものを下げる。(3)チューブ内部の流速を早くする。(4)火炉からのふく射熱を直接受けない構造にする等、設計上の考慮を十分に払う。但しバナジウムの含有量が高いので、ある程度の腐食は避けられず、ボイラー定修時にチューブの一部取換え等の保守が必要となろう。

硫黄酸化物による低温腐食対策については、(1)給水温度を高く (190℃~) し、節炭器チューブの表面温度を高く保つ。(2)ガス式空気予熱器の低温エレメントには耐腐食性の材料を用いる。またバスケット型として取換えが容易な構造とする。(3)蒸気式空気予熱器を設置し、ガス式空気予熱器入口の空気温度を上げ、エレメントの表面温度を露点以上に保つ等の対策を講ずる。

### 3.3.6 ボイラーからの廃棄物 ( Boiler Waste )

#### (1) 通常運転時 ( 650 T/H × 2 )

ボイラ缶水ブロー

13 T/H ( 最大 40 T/H )

電気集じん機捕集灰

50 T/H

#### (2) ボイラ定期検査終了後水圧テスト廃水

約 150 T/1回

( ボイラ定期検査は 1 回 / 年 / 1 缶 )

#### (3) A/H 水洗時廃水

約 300 T/1回

( A/H 水洗は 1 回 / 3 ヶ月 / 1 缶 )

### 3.3.7 用 役 ( Utility )

650 T/H ボイラー 2 基の運転に必要な用役バランスとしては、下記の通りである。

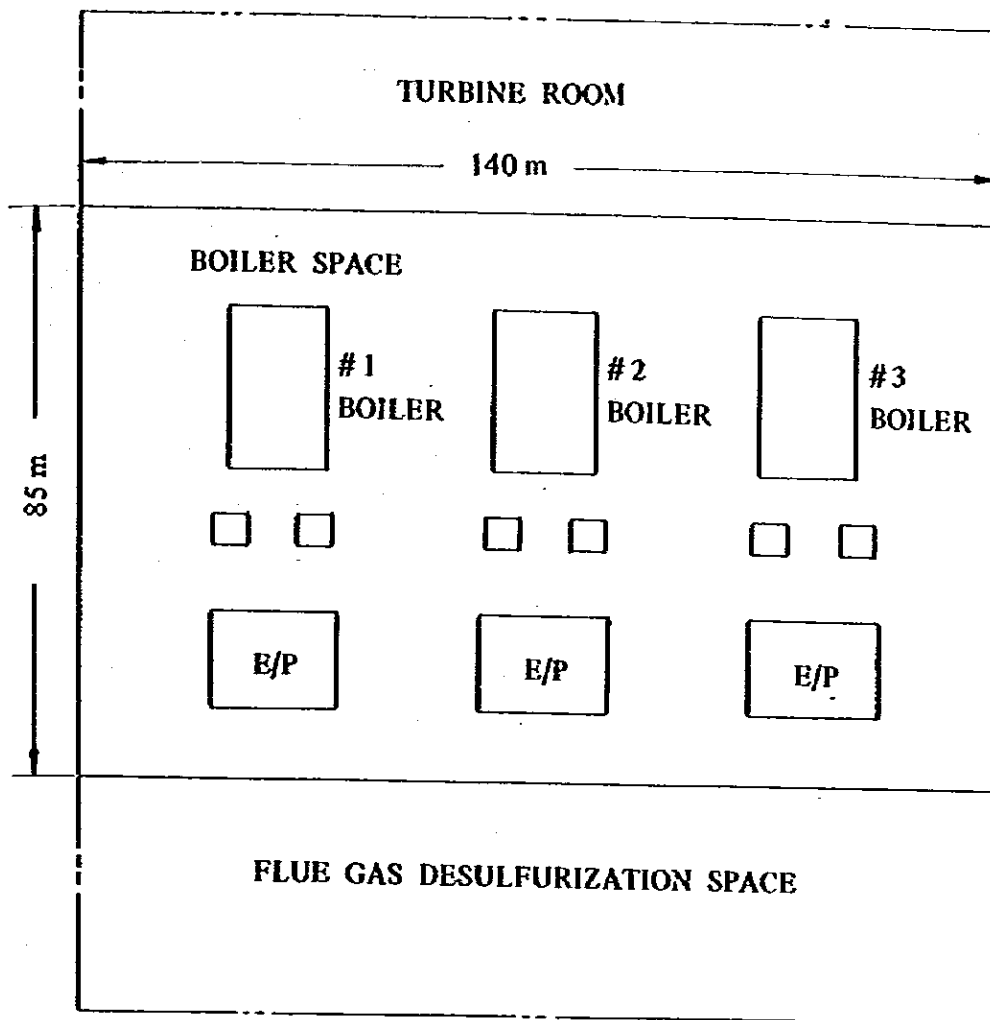
電 力	15,000 KW
スチーム 100 kg/cmG	15 T/H
500 ℃	
ボイラー給水	1,313 T/H
ブローダウン水	-13 T/H
冷 却 水	20 T/H
燃 料 ( Net )	958 MMkcal/H

### 3.3.8 建 設 費

ボイラー設備、集じん機を含む 650 T/H × 3 ボイラー設備の建設費は 225 億円である。  
ただし、建設場所は千葉地域とし、1980 年中旬現在ベースの推定建設費である。

### 3.3.9 建 設 用 地

ボイラー用必要建設面積を下記に示す。



### 3.3.10 アスファルト燃焼法の代替案

脱歴アスファルトのボイラ燃焼法としては高温噴霧法を提案するが、これに代り得る3種の代替燃焼法について概要を述べることにする。

#### (i) 流動床燃焼

流動床燃焼ボイラでは、通常型のボイラより遙かに粗大な液滴や、フレーク状固体を燃料として供給しても良好な燃焼状態を維持することが可能であるので、高粘度、高軟化点の脱歴アスファルトの物性は殆ど障害とならないものと考えられる。

流動床燃焼ボイラの大規模工業化装置は、現時点では実績がないが、本プロジェクトの完成時点である1980年代後半までには技術的に確立されるものと見込まれるので、将来、M-DSと組合はされるべき有力な燃焼システムと考えられる。

## (2) 微粉体燃焼

石炭を微粉化し、微粉炭を連続的に燃焼させる方法は、長い歴史を有する確立された技術である。溶剤脱歴ではアスファルトの収率を低くするに伴って、アスファルトの軟化点は高くなり、むしろ固体としての取扱が容易になる。事実我々は、中東系残油を溶剤脱歴パイロットプラントで、低溶剤比処理して得られたトン単位の高軟化点アスファルト（軟化点約140℃）をフレーク化し、石炭微粉化と全く同一の操作によって、微粉化し得ることを確認している。また粉末アスファルトは長期貯蔵後も団塊化、固化の徴候は認められないが、大量貯蔵で圧密された場合の挙動については確認が必要である。

高軟化点アスファルトを微粉化する場合には、熔融アスファルトのフレーク化、フレークアスファルトの微粉化工程および粉末アスファルトのサイロ貯蔵と云う一連の固体・粉体を取扱う大規模設備が必要であり、また、フレーク化工程では高温アスファルトからの熱回収も困難である。

以上の様な若干の問題点はあるにしても、脱歴アスファルト微粉燃焼法はほぼ既存技術のみから構成され、実現の可能性の高い方法と考えられる。

## (3) 低粘度油によるアスファルトカットバック法

高軟化点アスファルトを低粘度油（GO, VGO）でカットバックし、燃焼系統に特別の考慮を加えることなく、使用可能な水準まで低粘度化する方法である。

脱歴操作によって軟化点の低いアスファルトを製造する場合には、アスファルトに含まれる油分はGO, VGOより高粘度であるため、同一粘度水準のアスファルトの収率はカットバック法の方が、脱歴操作のみによるよりも有利である。

試みにより、工学的実用上限と考えられる貯蔵温度（150℃）、噴霧温度（250℃）で取扱い得る粘度水準まで軟化点の脱歴アスファルトをVGOでカットバックするケースについて試算をおこなった。下記にカットバックとほぼ同等の粘度を示す減圧残油を比較して示した。

	カットバック	減圧蒸留
	SDA 65W%	VR 100%
	VGO 35W%	
対原油収率 wt% (vol%)	32.02 (29.74)	60.02 (57.22)
粘 度		
150℃ cs	5,000	2,500
250℃ cs	25	18

カットバック法は比較にも示されるように、蒸留あるいは脱歴により残油を単一操作で取得するよりも遙かに収率的には有利であるが、アスファルトを単体で燃焼させる場合に比し50%以上もボイラ燃料が増加し、しかも合成原油の重要な基材であるVGOがボイラ燃料として消費されることは大きな損失である。

したがって、本法はプロセスシャットダウン時のアスファルト配管パーヅ等の対策としての意義が大きいものと考えられる。



## 第4章





## 第4章 共通設備

本章では第1章、第2章および第3章で述べられた各プロセスの円滑な運転を実施する為に必要な用役設備やオフサイト設備等の共通設備について概説する。

但し、ボイラー設備については各プロセス固有事項の副製品利用の項で述べられている。

### 4.1 共通設備

#### 4.1.1 はじめに

重質油改質の為に軽質化プロセスをはじめとするオンサイトプロセスおよび副製品を燃料とするボイラー設備の円滑な運転の為に必要な共通設備を計画する。共通設備は次の3ケースについて各々個別に計画される。

フルードコーカーケース

ユリカケース

M-DS ケース

共通設備の主要項目は次の通りである。

#### (1) 用役設備

水蒸気発生および分配設備

発電および分配設備

用水受入および処理設備

給水設備

凝縮水回収設備

飲料水設備

冷却水設備

燃料設備

空気設備

不活性ガス設備

#### (2) オフサイト設備

貯蔵設備

入出荷設備

排水処理設備

排煙脱硫設備（ボイラー燃焼ガス処理用）

消火設備

コントロール設備

通信設備

- 照明設備
- アース設備
- フレアー及びブローダウン設備
- 集合煙突
- 道路，外構設備
- 建屋設備
  - 管理ビル
  - 修理工場
  - 倉庫
  - 実験室
  - 中央・支所電力室
  - 消防室
  - 更衣室・休憩室
  - 守衛室
  - 診療室
  - 食堂
  - その他

#### 4.1.2 検討基準

各プロセスの共通設備検討の為，次の基準を設定する。

##### (1) 用役の設計基準

製油所内で発生及び消費される用役は以下の基準とする。

##### (a) 電力

使用目的	KW範囲	V	Phase	Hz
モーター	4/3KW以下	110	1	60
	1KW~100KW	440	3	60
	101KW以上	2400	3	60
照明 計装		110	1	60
		110	1	60

(b) 水蒸気

供給ベース

種類	圧力 kg/cm <sup>2</sup> O	温度℃
超高圧水蒸気	100	500
高圧水蒸気	50	405
中圧水蒸気	16	275
低圧水蒸気	4	165

(c) 用水源水

オリノコ川から取水して、パイプ輸送されてきた河川水を使用する。改質製油所でのフェンスにて必要量供給され、かつ用水の処理設備の一つである。凝集沈殿槽に入り得る圧力で供給されるものとした。

用水は処理して、冷却水、工業用水、消火用水、飲料水およびボイラー用水等に使用される。

用水源水の水質は、次の分析値をベースとする。

水名	オリノコ水
取水	Casa Bombas
取水日	August 27, 1975
取水者	Sidor
pH	6.6
伝導度	18
温度	26℃
飽和 pH (80°F)	9.8
分析値	
カルシウム	6 ppm (1234%)
マグネシウム	2 ppm (4.11%)
カリウム	16.3 ppm (3353%)
重炭酸塩	6 ppm (1234%)
硫酸塩	10 ppm (2057%)
塩化物	5.3 ppm (1090%)
硝酸塩	3 ppm (6.17%)
濁度	14 JTU
全溶解固形物	9.6 ppm
懸濁固形物	225 mg/l
全硬度	8

全アルカリ度	6
全鉄分	2.4 ppm Fe
マンガン	Nil ppm Mn
溶融シリカ	6.8 ppm SiO <sub>2</sub>
全シリカ	14.4 ppm SiO <sub>2</sub>
窒化物	Nil ppm NO <sub>2</sub>
過マンガン酸塩価	13.7 ppm O <sub>2</sub>
炭酸ガス	7 ppm CO <sub>2</sub>
溶融酸素	6.7 ppm O <sub>2</sub>
油 脂	1.5 mg/l

(d) 純 水

用水源水を処理し、ボイラー給水を得る事とし下記の水質をベースとする。

純水水質

pH	8.8~9.0
全硬度 (CaCO <sub>3</sub> )	0 ppm
溶存酸素	0.007 ppm 以下
油 脂	0 ppm

(e) 空気および不活性ガス

	計装用空気	プラント用空気	不活性ガス
圧力 kg/cm <sup>2</sup> G	6	6	6
油分含有	無	無	無
水分含有	無	—	—
温度 °C	40	40	35
露点 °C	-10	—	—
純度 N <sub>2</sub> %	—	—	99.8

(f) 燃 料

製油所内で使用される燃料は次の原則で考える。

用 途	燃 料 源
プロセス加熱炉	減圧残渣油を中心に、水素製造プラントの燃料等特殊なものはオフガス、ナフサ等を使用する。
ボイラー燃料 (原油生産地用ボイラー燃料)	改質プロセスの副製品と、必要なら補助燃料 (製油所内のオフガスに余剰が出た場合、供給する)

(g) 天然ガス

下記性状の天然ガスが水素発生装置原料として供給される。

組 成	
C <sub>1</sub>	93.1 mol %
C <sub>2</sub>	1.9 mol %
C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.3 mol %
CO <sub>2</sub>	3.7 mol %
計	100.0
H <sub>2</sub> S	60 ppm
RSH&COS	10 ppm
供給圧	500 psig

(2) オフサイトの設計基準

オフサイト設備の主要な設計基準は下記とする。

(a) 次の貯蔵量を設定する。

貯 蔵 物	貯 蔵 能 力
原料関係	
原 料 油	1ヶ月
天 然 ガ ス	貯蔵せず
用 水 源 水	1日
石 灰 石	1ヶ月

貯蔵物	貯蔵能力
触媒, ケミカル関係	
触媒	交換時以外無し
ケミカル	2ヶ月
中間留出油関係	
直留ナフサ	3.5日(連続運転に必要な最低限)
軽油	3.5日( " )
減圧軽油	3.5日( " )
減圧残渣油	3.5日( " )
その他, 各プロセスユニット中間留出油	3.5日( " )
製品関係	
改質原油	1週間
橋脚用軽質軽油	1週間
オフガス	貯蔵せず
副製品(コークス, ピッチ, アスファルト)	ボイラーの連続運転に必要な最小限
硫黄	1週間
石膏	1週間

(b) 入出荷設備

下記の条件で入出荷する。

入出荷物	条件
原料関係	
原料油	原料油タンクに供給できる圧力で受け入れる。
天然ガス	500 psig で受け入れる。
用水源水	凝集沈殿槽に供給できる圧力で受け入れる。
石灰石	必要な粒度で貯蔵庫に供給される。
触媒, ケミカル関係	各貯蔵庫に供給できる状態で受け入れる。
製品関係	
改質原油	40 kg/cm <sup>2</sup> Gの圧力で送出する。
橋脚用軽質軽油	10 kg/cm <sup>2</sup> Gの圧力で送出する。
オフガス	10 kg/cm <sup>2</sup> Aの圧力で送出する。
副製品	ボイラーの連続運転に必要な量の貯蔵のみで、 出荷設備は考えない。
硫黄	固体貯蔵以後は考えない。
石膏	貯蔵以後は考えない。