

## 6.5 石油精製

### 6.5.1 石油とは<sup>1) 2)</sup>

石油は古代海底埋没動物による有機物沈積で生成したとされるが、これに関しては多くの学説が唱えられた。1890年ロシアのソコロフ (N.V.Sokoloff) は、隕石中に微量メタンが存在するので石油の炭化水素は宇宙生成時期より存在したと宇宙起源説を提唱した。また油田地域の火山噴火と火山ガス中に炭化水素が含有するため火山説も唱えられた。さらに地球深部で地下水に溶けた二酸化炭素がアルカリ金属と作用しアセチレンを生成して石油が出来たという地球深部説もあった。これら無機起源説には合理性もあるが石油産出状況と一致せず有機起源説が支持された。陸性植物起源説は地中埋没植物が熱と圧力で石油になったと石炭生成と石油生成の差を熱と圧力作用の相違で説明したが化学的根拠に乏しかった。

さらに、石炭起源説は石炭、石油が同時に存在しないので支持されず、油頁岩起源説が支持を得たが油頁岩の成因を説明せねばならなかった。なお海草が熱と圧力で石油に変化したという海草起源説の支持者は多い。動物起源説は魚類、貝類、微生物類が変化したと主張した。魚類説は太古海棲動物が海中に埋没し腐敗、発酵作用で蛋白質は溶解して脂肪分が石油になったといい1880年ドイツのエングラウ (Engler) は魚類を10気圧、320℃に乾溜し石油を製造した。小林久平は魚類に酸性白土を混ぜ常圧で容易に石油が出来ると実験的に証明し酸性白土が石油生成に関係すると述べた。石油の起源については多くの学説と実験結果があるが石油中有機窒素化合物の存在は動物起源説に有力な根拠を与え魚類起源説が多くの支持を得た<sup>1)</sup>。すなわち海底沈積有機物が嫌気性細菌で酸素、硫黄、窒素の大部分を放出して分解し、生成炭化水素が水に溶け堆積岩に濃縮され岩の中のドーム型空間に溜められて油田ができたと考えた。また、天然ガスにはこのドーム中で石油とともに生成したものと植物の嫌気性分解で生成したものとがあり前者のほうが主要資源である。

石油は分子構造や炭素数を基本に分類出来る炭化水素の混合物だが、僅かな有機窒素、硫黄化合物を含有する。石油中炭化水素には一般式 $C_{2n}H_{2n+2}$ のパラフィン系、 $C_nH_{2n-6}+6H$ のナフテン系、 $C_nH_{2n}$ のオレフィン系、 $C_nH_{2n-6}$ のベンゼン系などがあり直鎖または分岐炭素鎖をもつ化合物、五員または六員の環状構造や多重結合をもつ化合物があり構造は複雑である<sup>1)</sup>。

石油中炭化水素はその分子量の相違で蒸溜して分離出来る。表6.5.1は原油溜分組成の概略である<sup>2) 3)</sup>。

表 6.5.1 各種石油溜分の組成と沸点の概略<sup>2) 3)</sup>

溜分	代表的炭化水素	沸点の概略値 (°C)
天然ガス	CH <sub>4</sub>	-161
液化ガス	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	-44~+1
石油エーテル	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	30~60
航空機用ガソリン	C <sub>5</sub> ~C <sub>9</sub>	32~150
自動車ガソリン	C <sub>5</sub> ~C <sub>12</sub>	32~210
ナフサ	C <sub>7</sub> ~C <sub>12</sub>	100~200
灯油	C <sub>10</sub> ~C <sub>16</sub>	177~290
軽油	C <sub>12</sub> ~C <sub>18</sub>	205~316
潤滑油	C <sub>15</sub> ~C <sub>24</sub>	250~400
重油		300~

## 6.5.2 石油精製

### (1) 概要

原油は沸点が相違する各種炭化水素成分を類似成分別に分けて利用した方が有利なため蒸留する。蒸留は混合液をその成分の沸点と揮発度の相違を用い蒸発と凝縮で分離する操作である。また製油所では留分の需給バランスを確保すべく需給上価値の少ない留分を化学変化させ有利な製品とする石油転化や製品中不純物や有害成分を除く精製も行われ燃料油、潤滑油などを生産している<sup>4) 5)</sup>。

### (2) 製油所

製油所の構成は精製設備と付帯設備に大別され前者には常圧蒸留、常圧減圧結合、減圧蒸留、接触改質、コーキング、ピスプレーキング、灯・軽油水素化精製、重質油脱硫、溶剤脱蠟、溶剤抽出、ナフサ洗浄、灯・軽油洗浄、潤滑油洗浄、硫黄回収（脱硫）などがあり、後者として港湾、ボイラ、貯油設備などがあげられる。製油所は大型化し単一製油所として運転1日当たりの処理能力30万バレル（1バレルは159ℓ）が水準能力となると考えられている<sup>3)</sup>。

### (3) 原油貯蔵

我が国の製油所は輸入原油に頼っているので港湾設備を保有し輸入原油を屋外タンクで貯蔵する。貯蔵タンクには固定屋根式と浮屋根式がある。なお蒸留操作前に原油中塩分は電気脱塩法または化学脱塩法で除去される<sup>4)</sup>。

### (4) 蒸留

蒸留は常圧蒸留と減圧蒸留に分けられ製油所の基本である。常圧蒸留は製油の第1段階でトッピングと呼ばれる。原油は加熱炉〔パイプスチル (pipestill) 〕でまず加熱されるが圧力がかかっているため蒸発せず液状を保ち多数の泡鐘と孔を持つ十数段の段棚を45～90 cm 間隔に備える精留塔 (fractionator) のフラッシュゾーンに吹き込まれる。ここは常圧なので重質部分を除き気化され重質部分は塔内を下降して取出される。精留塔を上昇する気化原油は塔内が上部程低温になっているので、高沸点原油成分から次第に段棚で凝縮し下部段棚に流下する。下部段棚は上段より高温故軽質部分は上段に再び移る。精留塔内では気化と液化が繰り返され再蒸留されたと同様効果をもたらし、凝縮液体を適当な取出口のある段棚から留出させ熱交換器で冷却して各種留分を得る。重質原油を直接蒸留すると熱分解するため減圧蒸留する。減圧すると沸点が降下し比較的低温で蒸留できるため熱分解が防止出来る。減圧蒸留の原理は常圧蒸留同様で類似した精留塔を使用するがスチーム・エジェクターで30～80 mm 程度に減圧する。この場合、一般に精留塔の直径は太く段棚間隔は大きくずんぐりした外観となる<sup>4)</sup>。図6.5.1に原油蒸留行程の概要を示した<sup>5)</sup>。

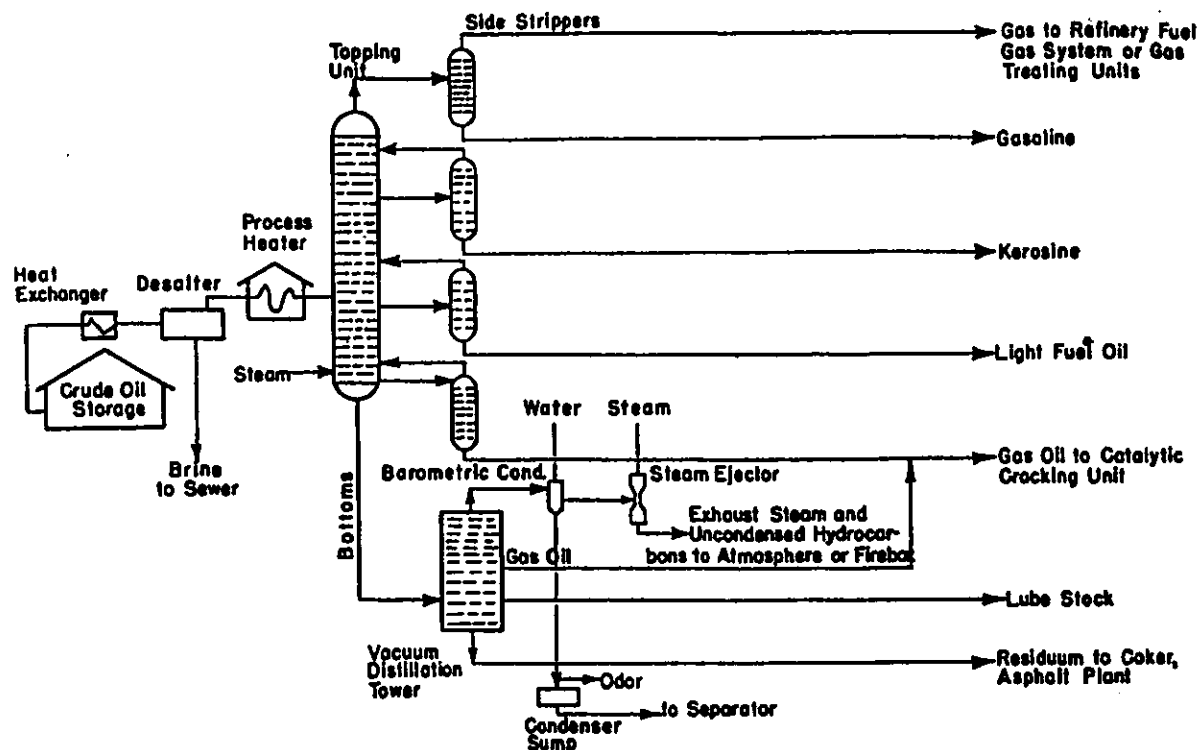


図 6.5.1 原油蒸留工程の概要

(5) 転化

原油直留分をそのまま市場に出すと石油製品の比率は原油組成に制約され、必ずしも需要に一致せず需給バランスが取れず製品によっては供給不足や過剰をもたらす。そこで過剰が見込まれる原油直留分を化学変化させて有利な製品にすることが望ましくこれを石油の転化という。転化はガソリン需要が増え直留ガソリンだけでは需要を賄いきれなくなり始められた。石油転化には例えば 500℃程度の温度で重油を加压分解しガソリンを製造する熱分解、灯油以上の高沸点留分を触媒を用い分解して高オクタンガソリンを製造する接触分解、不飽和炭化水素を飽和炭化水素としたり硫黄や窒素化合物を除く水素化分解などがある<sup>4)</sup>。なお、水素化分解は大気汚染対策上重要なので後で詳述する。

(6) 精製

原油留分には不純物や有害物質などが含まれるので硫黄、窒素、酸素化合物、樹脂質、アスファルト質、芳香族化合物を除去する。このプロセスを精製といい酸・アルカリ洗浄、吸着精製、溶剤抽出、水素化精製などが行われる<sup>4)</sup>。

(7) 石油製品と出荷

石油製品はガソリン、灯油、軽油、ジェット燃料、重油、石油液化ガスなど燃料類、潤滑油、グリース、石油ピッチ等種類が多く燃料類はタンカー、タンク車、タンク・ローリー等で出荷され潤滑油、グリースは缶で輸送される<sup>4) 6)</sup>。

### 6.5.3 重油脱硫

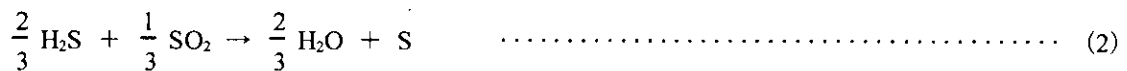
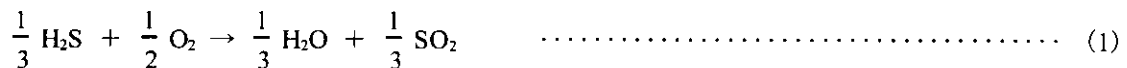
#### (1) 水素化脱硫

石油精製において、大気汚染対策上重要なのは重油脱硫を目的に進められる水素化脱硫行程である。原油にはチオール（メルカプタン）、サルファイド、チオフエン等を基本構造とする硫黄化合物が含まれ、一般に中東系原油の硫黄含有率は東南アジア系原油よりも高い。また、高沸点留分ほど硫黄含有率が高くなり、原油硫黄分の80%以上は常圧残油に存在する。もちろんすべての留分に硫黄は残り、脱硫されるが大気汚染防止上重要なのは常圧残油の水素化脱硫である。この行程は、各種石油留分に含まれる硫黄化合物がCo-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの触媒存在下で高压水素と反応し、硫化水素を生成する反応を利用している。水素化脱硫のうち最も重要な重油水素化脱硫は、直接脱硫方式と間接脱硫方式に大別される。前者は常圧残油全体を脱硫するもので、現在では硫黄含有率を0.1%にすることが可能となっている。後者は脱硫触媒の金属被毒を軽減するため、常圧残油を減圧蒸留装置で減圧軽油と減圧残油に分け、減圧軽油のみを水素化脱硫する方式である。

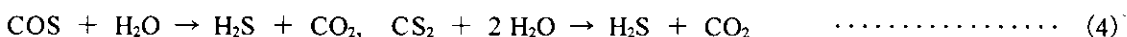
このため、常圧残油全体として脱硫率は低く脱硫重油の硫黄含有率は1%台が限界である。なお現在では減圧残油の直接水素化脱硫技術も確立されている。

#### (2) ガス洗浄と硫黄回収

水素化脱硫装置から出るガスの大部分は水素だがこの中に硫化水素、炭化水素が含まれている。そこで、硫化水素を脂肪族アルカノールアミン等で吸収し分離濃縮して回収する。回収された硫化水素を元素硫黄に転換する代表的プロセスがクラウス法である。この方法は(1)、(2)式に示すように硫化水素の1/3を燃焼反応炉で燃焼して二酸化硫黄とし、これを硫化水素で還元して元素硫黄を生成させる。燃焼反応炉での硫黄転化率は、60~70%と低いので未反応ガスはさらに後続する2~3段の触媒反応器で反応を進める。



クラウス装置を出たテールガス中には、数1,000 ppmの硫化水素と二酸化硫黄が残留し微量のCOS、CS<sub>2</sub>、硫酸ミストが含まれており、この処理にSCOT (Shell Claus Off-gas Treater) プロセスを用いる。この装置では、テールガス中の二酸化硫黄等を(3)式のように水素還元し、(4)式のようにCOS等を加水分解して硫化水素を回収してクラウス装置にリサイクルする。



吸収塔排ガス中の未反応の硫化水素濃度は300 ppm程度で燃焼炉で二酸化硫黄とし排出されている。以上のクラウス法プロセスとテールガス処理プロセスの組合わせで硫化水素からの元素硫黄回収率は99.5～99.8%となる<sup>7)</sup>。

#### 6.5.4 大気汚染物質

製油所で注目すべき大気汚染源は原油と製品タンクである。これらには固定屋根式と浮屋根式がありいずれも石油蒸発で炭化水素を排出する。前者は円筒形鋼製シェルに内部圧調整用バルブをつけた屋根を固定したもので、油面と屋根の空間に貯蔵油の蒸気が充満し気温上昇で内圧が上昇してバルブが開き膨張分が漏れる。また気温低下でタンク内部気相は収縮し外気をタンク内に吸引するがこの時気相蒸気を飽和すべく蒸発し損失となる。固定屋根式では一日の気温変化による内部気相膨張と収縮で貯蔵油を損失し、これを息ずき損失（Breathing Loss）という。固定屋根式タンクの蒸気排出はタンクへの石油類供給、タンクからの取出しによる油面高さ変化でも起きこの損失を仕事損失（Working Loss）という。浮屋根式タンクはこの蒸発を防止すべく建設され現在製油所の大型原油貯蔵タンクはこの形式である。これは円筒形鋼製シェルと貯蔵油表面に浮く浮屋根とからなり、外気に触れる浮屋根は完全に油面をカバーし屋根とタンクの内壁面はシールされている。浮屋根は貯蔵油受け入れ取出しに起因する油面上下動で上下しタンク内壁面とのシールで蒸発を最小にして蒸発量を固定屋根式タンクの0.2～0.1%程度に止めている。この蒸発損失で主要なものはタンク上の風によるものと、貯蔵油取出しにともなう油面降下によるタンク内壁面の付着油蒸発である。その損失として原油1kℓ取り出し当たり $0.48 \times 10^{-3}$  kgが排出するというデータがある<sup>8)</sup>。

このような蒸発損失は石油燃料類積込み過程でも起き、石油精製施設の石油類パイプラインのフランジ、バルブ、ポンプ類からも石油蒸気が漏れる。一般に製油所における蒸発損失は製油施設のメンテナンスで相違するといわれている<sup>9)</sup>。

さらに、石油精製では加熱炉、触媒再生炉、ボイラでの燃焼過程で大気汚染物質が発生する。とくに触媒再生炉排ガス中には炭素粒子、微粒金属塩類が含まれる恐れがある。製油所での悪臭原因物質は主に硫化水素、メルカプタン類等である。これら発生源と対策を表6.5.2に示した<sup>8)</sup>。

表 6.5.2 精油所における悪臭原因と対策

装置・設備	発 生 源	対 策
精製装置	装置の開放点検のためのスチームハーシ時に悪臭が発生することがある。	凝縮→気相分離→気相→焼却→液相→排水処理
タンク	① 固定屋根タンクにおける蒸発損失にともない悪臭物質も蒸発する。普通悪臭物質を含む原油、組成ナフサは浮屋根タンクに貯蔵される。 ② 液状硫黄タンクから硫化水素が発生する。 ③ アスファルトタンクのベンドから特異臭が発生する。	① 吸収、吸着など ② 水酸化ナトリウム溶液による吸収 ③ 燃焼、吸収など
出荷設備	① ガソリンのローリー積込み時に炭化水素臭がする。 ② 原油の船積み時に船槽、ベントから悪臭発生	① 凝縮、吸収、バランスラインなど ② 水酸化ナトリウム溶液、灯油で吸収
排水処理設備	排水に溶解した悪臭物質がオイルセパレーター、加圧浮上槽、活性汚泥暴気槽から発生する。	槽にカバー取付、ブローアで吸引し吸収、吸着など