

石油精製環境低負荷高度統合技術開発 事業実施概要

(平成15～17年度)

平成18年7月27日



石油コンビナート高度統合運営技術研究組合

Research Association of Refinery Integration for Group-Operation

事業実施概要

1. はじめに

厳しい経営環境のなかで、我が国の産業全体の収益力を高めて国際的にもアジア各国に対抗できる製造拠点として産業基盤を強固にしていくことが重要な課題となっている。そのなかで、産業競争力強化の面から、コンビナートの果たす役割と重要性の再認識がなされてきている。また、我が国の石油精製業についても、今後一層厳しくなることが予想されている燃料品質の改善や地球温暖化対策等の環境面に寄与しながら、石油の低廉かつ安定的な供給を確保することが強く求められている。

そのためには、第1次研究開発事業として実施してきた石油精製を中心としたコンビナートの高度統合運営に関する技術開発に引き続き、製油所や企業といった枠組みを越えたコンビナートの高度な一体運営を一段と拡大することが必要である。

このような観点から、石油産業および化学産業等の22社は、平成15～17年度の3年間にわたって、経済産業省から「石油精製環境低負荷高度統合技術開発費補助金」の交付を受けて、環境負荷低減対策を促進しつつ生産性・効率性を高めるための石油精製等留分・副生成物の高度利用と先端的高効率製造に関わる技術やコンビナートにおけるエネルギーの最適利用およびエネルギー消費の最小化等に関わる先進的な高度統合技術を、全国5地区において7つのテーマで展開してきた。

組員 : 22社(第2次研究開発事業)

旭化成ケミカルズ株式会社	東ソー株式会社
出光興産株式会社	東燃ゼネラル石油株式会社
ヴィテック株式会社	株式会社トクヤマ
大阪ガス株式会社	株式会社徳山オイルクリーンセンター
鹿島石油株式会社	大陽日酸株式会社
コスモ石油株式会社	日本ゼオン株式会社
山陽石油化学株式会社	日本ポリウレタン工業株式会社
株式会社ジャパンエナジー	丸善石油化学株式会社
新日本石油精製株式会社	三井化学株式会社
住友化学株式会社	三井化学ポリウレタン株式会社
帝人ファイバー株式会社	三菱化学株式会社

2. 研究開発テーマと実施計画概要

- 分解オフガス高度回収統合精製技術開発(鹿島地区)
- コンビナート先端的複合生産技術開発(千葉地区)
- 副生成物高度異性化統合製造技術開発(千葉地区)
- 冷熱・副生ガス総合利用最適化技術開発(堺・泉北地区)
- 副生炭酸ガス冷熱分離回収統合利用技術開発(水島地区)
- 熱分解軽質留分統合精製処理技術開発(水島地区)
- コンビナート原料副生成物マルチ生産技術開発(周南地区)



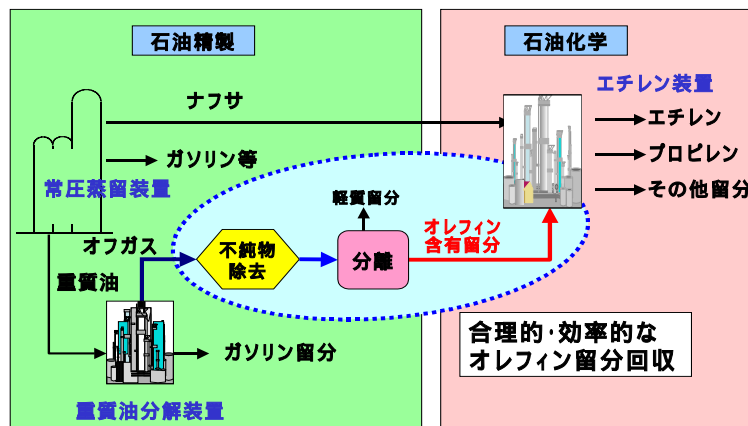
3. 研究開発の内容

(1) 分解オフガス高度回収統合精製技術開発

鹿島地区：鹿島石油、三菱化学

石油精製と石油化学における副生成物の高度利用として、石油精製の重質油分解装置における未利用の副生分解オフガスから効率的にオレフィン留分の回収を行い、石油化学原料として有効に精製・利用する技術の開発を行うものである。

具体的な技術開発内容としては、分解オフガスに含まれている窒素酸化物等の微量不純物を徹底的に除去する技術および最適なオレフィン留分の回収ができる高度な統合精製技術の開発と、既存エチレン製造装置を活用した分解オフガスの最適回収精製技術の開発を行う。



分解オフガス高度回収統合精製技術開発

微量不純物除去技術の開発

FCC装置からの分解オフガスに含まれる微量の不純物を徹底的に除去する技術を研究して微量不純物の除去方法・分析に関する技術開発を行った。分解オフガスおよび精製処理後の分解オフガスに含まれる数 ppm 以下の窒素酸化物を中心とした、微量不純物含有量を把握するための分析法につき開発検討を行った結果、微量不純物量測定のためには、ザルツマン法の改良法が有効であるとの知見を得ることができた。実証試験期間の運転データを用いて不純物除去レベルの評価を実施し、研究設備の基本性能が問題無いことを確認した。

分解オフガス最適回収精製技術の開発

FCC装置からの分解オフガスから分離されたオレフィン含有留分を石油化学の既存エチレン製造設備を活用して石化原料として回収する技術について研究を実施し、微量不純物が既存設備に与える影響を極力回避する合理的プロセス技術を検討して装置の設計・製作を行った。その後、分解オフガスからのオレフィン含有留分を、分解オフガス精製設備に受け入れることにより、実証研究を実施した。

具体的には、分解オフガス最適回収精製プロセスにおける基本設計検討、すなわち基本的な温度、圧力等の分離条件の設定とそれらの運転、制御方法の検討、プロセス装置全体の建設、改造の経済性も含めたエネルギー効率の最適化検討を行った。また、エチレン製造設備の一部を利用する観点から、分解オフガスを受け入れる事による既存設備およびそれらの設備の運転に及ぼす影響を考慮した、生産のフレキシビリティ検討を行い、設計に反映させた。分解オフガスを受け入れない状態でのプロセス実証研究では、設計通りに安定的・効率的に運転可能であることが予測された。さらに、既存プラントの運転条件、季節差などの影響による、分解オフガス回収精製プロセスの挙動の検証を行い、安定的・効率的に運転可能であることが確認された。また、分解オフガスからのオレフィン含有留分を、実際に分解オフガス精製設備に受け入れ、既存設備を利用して有用成分であるオレフィン留分の回収精製を行い、オレフィンの回収精製が可能であることを基本性能として確認することができた。

また、分解オフガス中に含まれる微量不純物のプロセス内での挙動検討を行い、プロセス装置や運転、製品に与える影響を調べるため、微量不純物の中でも非常に危険性の高い窒素酸化物について物性を測定し、その結果を用いて、窒素酸化物がどのようなプロセス、機器を経て製品中に分配されていくかシミュレーション検討を実施した。その他の分解オフガス中の微量不純物については、微量不純物の物性推算を行い、その結果を用いてシミュレーション検討を実施し解析を行った。

分解オフガス効率的分離技術の開発

FCC装置からの分解オフガスに含まれている窒素酸化物を中心とした微量不純物を除去した後に軽質オフガスとオレフィン含有留分に分割し、オレフィン含有留分を石油化学の分解オフガス最適回収精製設備に送気する実証研究設備につき機器製作および設置を行った上で微量不純物除去に関するプロセス条件の検討、最適ポイントの探索を行った。プロセス条件についての検討を実施したことにより、窒素酸化物等の微量不純物を目的とするレベルまで除去可能なプロセスを構築でき、連続的な実証研究に入ることができた。

今後、微量不純物の定量分析においては、現場サンプリング環境の改善検討や分析条件の最適化について、微量不純物除去技術開発面では、下流の触媒へ与える残存微量不純物の長期的な影響について、また分解ガスの分離精製回収技術開発においては、原料性状変動や季節変化による運転条件変動に対応できる最適運転化等についての研究を継続して実施する。

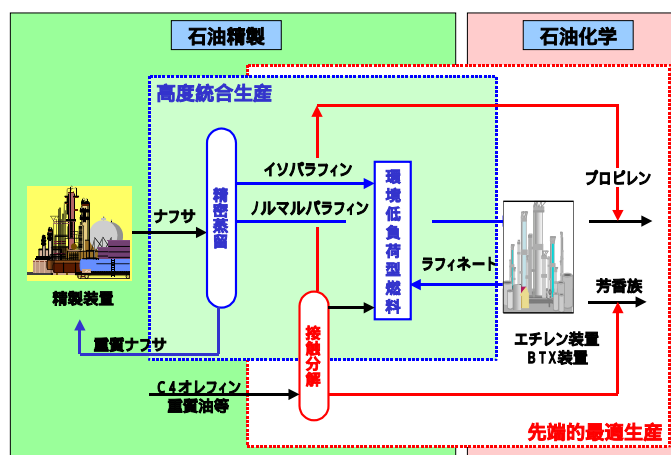
(特許出願：3件、学会発表：4件)

(2) コンビナート先端的複合生産技術開発

千葉地区：出光興産、住友化学、三井化学

石油精製と複数の石油化学工場における原料、燃料および用役を相互融通、石油化学原料を多様化し、余剰留分や副生成物を高度に活用するとともに、コンビナートの生産・エネルギーの効率化を可能とする複合的な生産に関わる技術の開発を行うものである。

具体的な技術開発内容としては、多成分のナフサ留分から高オクタン価の環境低負荷型ガソリン、石油化学原料等を製造する高効率の精密蒸留技術および一貫した安定運転制御技術の開発、石油化学副生成物を環境低負荷型燃料油基材として最適調合するシステム技術の開発、高付加価値化成品等を製造できる多目的接触分解技術の研究である。



コンビナート先端的複合生産技術開発

省エネ型精密蒸留技術開発

石油精製ナフサ中には、ガソリン基材として適した高オクタン価のイソパラフィン系 C_5 成分(高オクタン)と、エチレン装置原料として適したオレフィン収率の高いノルマルパラフィン系 $C_5 \sim C_6$ 成分と、ナフサ接触改質装置原料として適した重質ナフサ($C_7 \sim C_9$ 成分)を含んでいる。従来、これら3つの留分を精密に選択分離する場合、2塔の蒸留塔が必要であったが、本開発では1塔式で同等以上の蒸留性能を有する省エネ型精密蒸留技術の設計・開発を行った。

塔内中間部に垂直仕切板(分割壁)を有し、塔内に2つの蒸留部(予備蒸留部と主蒸留部)を有する精密蒸留塔の設計および実証試験設備を設置し、実証研究を実施した。実証研究では、蒸留塔1塔での3留分の分離およびイソペンタン純度90%、回収率90%が達成で

きる基本性能を確認した。また、精密蒸留塔のシミュレータも開発し、イソペンタン純度・回収率や垂直仕切板の断熱性能による蒸留への影響を解析した。

安定運転制御技術開発

精密蒸留の実証試験設備において、原料性状変化等にリアルタイムに対応し各留分の精密分離を可能とする安定運転制御技術の開発を行った。具体的には安定運転制御計算機を導入してシステムを構築し、イソペンタン純度、回収率のバラツキを3%程度に抑えられる目処をつけた。

最適調合システム技術開発

上記の省エネ型精密蒸留塔にて精密分離したイソパラフィン系 C_5 成分と、未利用のラフィネートを連続的にガソリンへ混合することにより、軽質ナフサ・ラフィネートを原料とする省エネ型環境低負荷ガソリン生産方式に一部転換する技術開発を行った。また、石化 C_5 ラフィネートは、最適かつフレキシブルな水素化により優れた高オクタン価基材とするとともに、一部エチレン原料化し、分解系重油の有効活用を図る技術開発にも取り組んだ。

さらに、ガソリンの最適ブレンドのために最適調合制御計算機を導入してシステムを構築、水素消費量を最小限としオクタン価低下を抑制した環境低負荷型ガソリン生産のための多目的水添プロセスおよびFCC分解重油の複数事業所間にまたがる連続的移送・燃焼の試験研究設備を設置し、それぞれの実証研究を行った。その結果、石化ラフィネートの高度利用については、ガソリンへのブレンド率15%以上を達成することができ、また分解系重油の連続的移送・燃焼が確認できた。

プロピレン、アロマ等製造用接触分解技術の研究開発

コンビナート内で余剰傾向にある重質油や C_4 オレフィン、ラフィネート等を原料とし、プロピレンやパラキシレン等の化成品とガソリン基材を高効率に生産可能な多目的流動接触分解技術の研究開発を行った。

流動接触分解のベンチ試験等による最適原料、最適運転条件、最適触媒の探索を実施し、プロピレンやパラキシレン等の化成品とガソリン基材を高効率に生産が可能かどうか見極めを行った。その結果、高分解型触媒で従来のプロピレン収率以上を確認する等の知見を得た。

石精石化複合コンビナート先端的生産技術の研究開発

本研究では、製油所を中心とした次世代型コンビナート再生のため、原料、留分、エネルギー等の幅広い領域を対象とした最適生産システム構築に関する技術の研究開発を行った。

流動床ベンチ試験の解析結果等をモデルに反映するとともに、コンビナート全体が最適となるプロセス構成、運転、留分・用役の相互活用の可能性について4テーマを研究した。

今後、製油所の運転パターンの変動や石化ラフィネートの性状変化に対応した安定的、効率的な運転技術開発を行うため、長期連続運転データを蓄積・解析し、実証研究を継続する。このことにより早期の実証化を目指す。

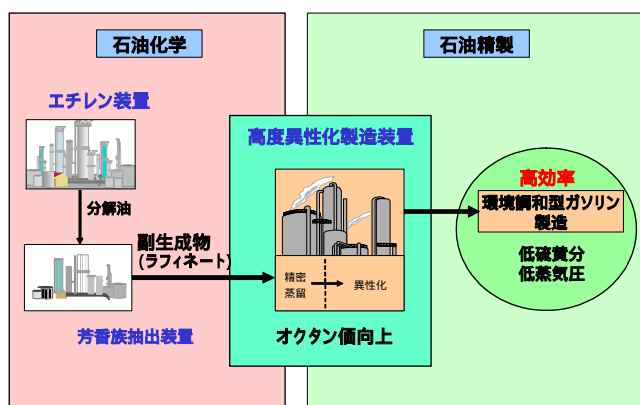
(特許出願：8件、学会発表：7件)

(3) 副生成物高度異性化統合製造技術開発

千葉地区：コスモ石油、丸善石油化学

石油精製と石油化学における副生成物の高度利用として、コンビナートの石油化学装置から生産される低硫黄・低蒸気圧のC6～C8留分副生成物を原料とし、高度異性化プロセス技術により環境調和型ガソリンを高効率に製造する技術の開発を行うものである。

具体的な技術開発内容としては、長期の連続運転を安定的に行えるC6～C8留分副生成物（ラフィネート）の高度異性化プロセス技術と、異性化ガソリン製造の芳香族留分阻害成分を除去するための芳香族抽出プロセス技術の開発を行う。



副生成物高度異性化統合製造技術開発

C₇分解抑制触媒開発

(ア) ベンチ試験による触媒最適化検討

石化ラフィネートの異性化に最適な触媒、特にC₇留分に対して分解を抑制する異性化触媒の開発および最適化を目的として、反応温度と生成油オクタン価との相関性について評価し、好適な触媒は、直鎖状炭化水素の異性化活性に優れ、かつC₇留分に対する耐性を有する触媒であることを明らかにした。

(イ) 石化ラフィネートの反応性評価検討

石化副生成物の高度異性化技術開発において、平成15年度から16年度にかけて異性化装置を有効かつ安定的に活用するために、石化ラフィネートの精密蒸留技術における原料組成の影響が異性化反応性に及ぼす影響等について評価検討を行った。その結果、石化ラフィネートは狭い範囲に多成分が混在しているため、数度の沸点差が異性化ガソリンのオクタン価に大きな影響を与えることが分かった。このことから、異性化反応を安定的にかつ安全に行うには、原料の性状管理および精度を高めた精密蒸留を行うことが重要であることが分かった。また、石化ラフィネートには、環状炭化水素（ナフテン）が多量に含まれており、異性化処理における開環発熱反応に対する除熱対策が必要であることを明らかにした。さらに、リサイクルガス中の不純物である硫化水素や一酸化炭素は、ともに異性化触媒の被毒物質であるが、被毒効果は一時的なものであり、石化ラフィネートの水洗工程で混入する水分も、一時的な被毒物質であることがわかった。

(ウ) 触媒オンサイト再生条件評価

異性化触媒は長期に渡って使用することにより触媒表面にカーボンが蓄積し、異性化活性が低下するため、定期的な触媒再生処理が必要である。そこで、触媒再生技術を構築する上での予備検討を行い再生温度と触媒物性、触媒活性の関係を検討し、再生温度と触媒性能の関係を明らかにし、実験室レベルでの最適な再生処理条件をほぼ確立した。

(エ) 触媒寿命評価検討

ベンチプラントでの寿命評価試験から触媒寿命評価方法を検討し、実証化設備で触媒寿命評価試験を行い、反応速度式を用いた触媒寿命の評価方法を構築した。実証化設備での連続運転結果から触媒寿命は2年以上と推定された。

異性化プロセス技術開発

(ア) 石化ラフィネートの高度異性化プロセス設計

異性化活性の低下因子を除去するための精密蒸留装置、水分除去のためのウォーターストリッパ、ノルマルパラフィン骨格異性化するための異性化装置の設計を行うとともに、設計に当たって、異性化された軽質石化ラフィネートと重質留出油のオクタン価ポリウムが最大となる最適化統合の概念を導入した。

(イ) 石化ラフィネート異性化のための要素技術開発

石化ラフィネートに含有される触媒活性低下因子の精密蒸留除去方法の開発、軽質石化ラフィネート中の含水量を適正量まで低下させるウォーターストリッパ塔の開発、原料と触媒の気固接触を可能とする異性化装置運用方法、さらには異性化反応塔の2塔化による反応熱除去設備を開発した。

(ウ) 石化ラフィネートの高度異性化プロセス実証試験

実証化設備を構成する精密蒸留装置、ウォーターストリッパおよび異性化装置の性能確認運転を行い、設計仕様を満足することを確認した。また、石化ラフィネートの異性化反応性の評価を実施し、ベンチプラント評価結果と同じ反応性を示すことを確認した。さらに、環境対応型ガソリン基材としての性状評価を行った。

芳香族抽出プロセス技術開発

高度異性化装置の触媒被毒留分である芳香族を除去するための、抽出効率の高い新規抽出技術によるプロセスの設計・製作、プロセス制御システムの構築を行い、所期の分離性能、処理能力を有することを検証した。さらに、新規抽出プロセスの性能評価試験を行うとともに、より効率的な運転を目指すための最適操作条件の検討を行い、新規抽出塔の最大処理能力は設計値の120%であることを検証し、運転阻害要因としての還流比の影響、抽出溶剤温度および原料性状の影響を確認する等、実証研究を行った。

引き続き、長期連続運転における触媒性能評価、原料変化による反応性の評価を行うとともに、ダブルリアクタにおける最適な温度管理方法の定量化に取り組む等により早期の実証化を目指す。

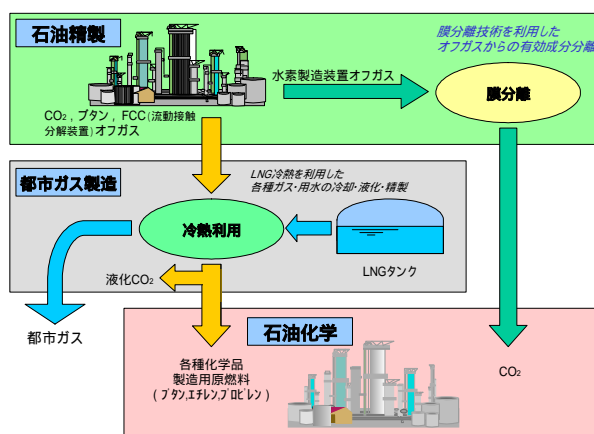
(特許出願：6件、学会発表：8件)

(4) 冷熱・副生ガス総合利用最適化技術開発

堺・泉北地区：東燃ゼネラル石油、新日本石油精製、大阪ガス、三井化学

石油精製・石油化学・都市ガス製造工場が連携し、LNG（液化天然ガス）冷熱を最適に利用したコンビナート原料・製品の高度利用を図るとともに、水素製造装置で生成される混合ガスから炭酸ガスを効率的に分離回収する先端の技術の開発を行うものである。

具体的な技術開発内容としては、LNGの冷熱を低温域から常温域まで順次利用し、石油精製装置オフガスの蒸留分離、炭酸ガス・ブタン等副生ガスの液化によるコンビナート原料・製品の高度利用に関わる冷熱最適利用カスケードプロセスおよび蓄冷等の技術の開発、水素製造装置で生成される混合ガスからの膜を用いた炭酸ガス分離回収技術の開発を行う。



冷熱・副生ガス総合利用最適化技術開発

冷熱利用カスケードプロセスおよび蓄冷技術開発

LNG冷熱を有効にカスケード利用するプロセスの検討および設計を行い、実証試験に向けた関連装置を設置した。実証試験では、エンジニアリングデータを取得し、有効性について従来プロセスとの比較を行い、期待した性能が得られていることを確認した。蓄冷技術開発については、マイクロカプセル型蓄冷材を製造するために、-10 から-90 の温度範囲に適用できるマイクロカプセルの合成可能性について検討を行い、合成された各種マイクロカプセルについて耐久性評価ならびに蓄冷熱評価試験を行った。また、研究結果をもとに、実装置化に向けた検討を行った。

炭酸ガス液化プロセス開発

高効率の炭酸ガス液化プロセスの実現を目指して、原料炭酸ガスの予冷、各種オフガスからの炭酸ガス分離・回収ならびに液化炭酸ガス貯槽のボイルオフガス（BOG）再冷却の各要素技術について、プロセスシミュレータ等を用いて技術検討を行うとともに、液化装置等を設置し、実証運転を行った。エンジニアリングデータを取得し、期待した性能が得られていることを確認した。

ガスタービン吸気冷却技術開発

ガスタービン吸気冷却噴霧装置の基礎設計を行うために、ガスタービン吸気冷却用の噴霧システムにおける噴霧特性評価に関する基礎実験を実施し、最適な噴霧ノズル仕様とその運転方法の確立ならびに冷水使用の影響検討について具体的な研究設備の設計、設置および実証研究を行った。まず、既設ガスタービンにおける実際の気流方向・分布を詳細に分析し、ノズルの設置角度を含めたノズルマニホールド最適配置ならびにダクト内生成凝縮水の排水対策の検討を行った。さらに、噴霧用冷水製造装置ならびに廃熱ボイラー給水の純水供給装置の製作・設置とともに、ガスタービン吸気冷却噴霧設備の設計ならびに製作・設置を行った。また、ガスタービン発電機への吸気冷却噴霧装置の設置を行い、実証化設備の確立に向けた試験を実施した。

FCCオフガス分離技術の基礎研究

ベンチテスト装置の基礎設計を実施するために、シミュレーションを利用した深冷分離による石油化学で有用なオレフィン類の分離に関する概略検討を実施した。低温蒸留実験設備の仕様を決定し、実験装置を製作・設置した。低温蒸留実験装置を用いて、計画した低温蒸留実験を行った。実験により得られた基礎データを解析し、LNGの冷熱を利用したFCCオフガス中のオレフィンを低エネルギーで分離する装置の設計条件を確立するための基礎研究を行った。深冷分離技術と組み合わせてオレフィンを選択的かつ効率的に回収するための技術についての調査検討を行い、膜分離が有効であることを見出し、銀錯体水溶液の機能性膜を用いたオレフィンとパラフィンの分離およびガス分離膜を用いたオレフィン透過量の調査を行った。

炭酸ガス分離膜の技術開発

膜・吸収ハイブリッド法の原理を実証設備に適用するためのステップとして、炭酸ガス膜分離ベンチスケール実験機器を設置し、吸収液と膜モジュールによるベンチスケール試験を行った。その結果、特にアルカノールアミンに絞り、CO₂吸収・放散特性を検討した。膜モジュールは従来使用してきた有機膜モジュールに加え、無機膜モジュールを新たに開発した。ベンチスケール試験では、透過側圧力、吸収液流量、試験ガス流量の影響、膜透過液流量とオーバーフロー液流量による性能評価を実施した。最適条件下でベンチスケール試験を用いて、PSAオフガス（実ガス）組成での炭酸ガス回収実験、長時間連続運転による安定性の確認などを実施し、実証化に向けた研究を行った。また、分離した炭酸ガスを有効利用するのに必要な製品性状を検討し、PSAオフガスから回収すべき炭酸ガス性状を決定した。試験結果をベースとして実証化設備全体システムの基本設計を実施し、経済性について既存技術との比較を行った。これらの結果をもとに、炭酸ガス分離回収膜によるPSAオフガスからの炭酸ガス回収技術の確立に向けた課題を明確にした。

さらに、LNG冷熱カスケードプロセスの長期間連続運転における性能確認および安定化運転・最適運転条件を探索するための運転データ採取・解析を継続するとともに、ブタン冷却研究装置では、二相流となる熱交換器の安定化運転を確立するためのデータ採取・解析を行い、安定的に運転できる運転条件を探索するなど、継続した取り組みを行う。

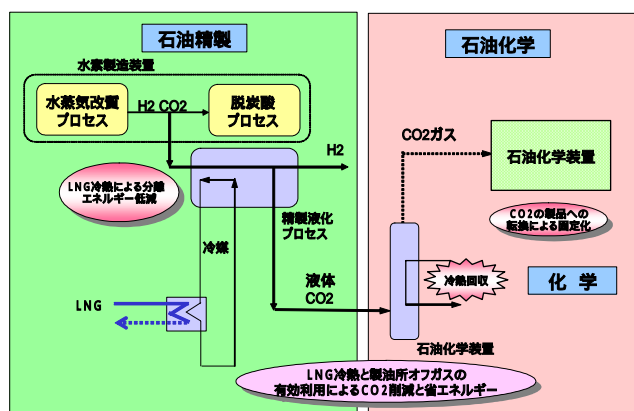
（特許出願：5件、学会発表：15件）

(5) 副生炭酸ガス冷熱分離回収統合利用技術開発

水島地区：新日本石油精製、ヴィテック、三菱化学

石油精製の水素製造装置から生産される水素・炭酸ガス混合ガスから、LNG（液化天然ガス）冷熱を用いて高純度水素の製造と液化炭酸ガスの分離を効率的に行い、大気に排出している炭酸ガスの削減を図るとともに、コンビナートのエネルギー使用量の低減を可能にする技術の開発を行うものである。

具体的な技術開発内容としては、LNG冷熱を用いた高純度水素の製造と液化炭酸ガスの分離を効率的に行う、新たな深冷分離プロセスの技術の開発、製油所・石化工場間での炭酸ガス最適融通システム技術の開発、液化炭酸ガスを石油化学工場に移送し、その冷熱を各装置で効果的に利用した後に化学原料として使用する一貫した統合利用システム技術の開発を行う。



副生炭酸ガス冷熱分離回収統合利用技術開発

LNG冷熱を用いた高純度水素製造と液化炭酸ガス分離回収技術

水素製造装置で生産、副生される水素、炭酸ガスの混合排出ガスをLNGの冷熱を利用して、水素と液化炭酸ガスに分離・回収するプロセスの技術開発を行った。

技術開発は、分離技術に関する文献調査から開始し、燃焼排ガスからのCO₂の大規模分離技術の検討等を実施した。

ガス分離プロセスの選定については、原料ガス条件、製品ガス条件、LNG条件、気化天然ガス条件に基づいて検討した。その結果、選定対象として、4ケースを設定した。

- ・ ケース1：炭酸ガス液化分離方式
- ・ ケース2：炭酸ガス固化分離方式
- ・ ケース3：炭酸ガス分離方式
- ・ ケース4：CO₂ハイドレート分離方式

各ケースについて比較検討を加え、最終的に、ケース1の炭酸ガス液化分離方式を採用することとした。また、水素を多く含有した比較的炭酸ガス濃度の低い原料ガスから、水素と炭酸ガスを分離するプロセスは、技術的に高度な課題を有することから、この実証試験を行う「炭酸ガス分離回収プロセス」と炭酸ガス濃度の高い原料ガスから炭酸ガスを主

体に分離回収する「炭酸ガス液化プロセス」を平行して技術開発し、前者では高純度水素と炭酸ガスの分離技術の開発を、後者では、LNG冷熱や液化炭酸ガスを利用した比較の実用性の高い分離技術開発を行った。

選定結果に基づいて、分離回収プロセスの設計と設置を進め、最終的に実証運転を行った。実証運転により、コンビナートの操業バランス変化に対応し、LNG冷熱を利用し、安定的に高純度炭酸ガスを回収する設備の基本性能を確認することができた。また、水素、炭酸ガス混合ガスの分離回収について、運転圧力と水素純度の関係を明らかにするなど今後の技術開発に有効な実証データを得ることが出来た。

また、炭酸ガス液化回収プロセスについても設計・設置を行い、実証運転を実施した。その結果、実証化装置は基本性能を満足していることが確認された。

製油所・石油化学工場間での炭酸ガス最適融通システム技術開発

炭酸ガス液化設備で回収した液化炭酸ガスを製油所から石化工場に送る融通システム構築にあたり、液化炭酸ガス供給量、炭酸ガス消費量の変動に際しても、プラントの安定運転を継続できるよう検討を行った。システム構築に当たっては、液化炭酸ガス融通フロー、移送量、消費先での蒸発システムが有機的に機能するように配慮するとともに、液化炭酸ガスの供給停止、炭酸ガス消費プラントの停止、蒸発システムの異常等への安全対策やパイプライン防護設備内の保安対策についても検討し、設計・製作に反映した。

実証運転において、各設備の運転制約、処理量変動へ対応した安定的炭酸ガス融通が可能なシステムとしての基本性能を確認するとともに、移送中の入熱による液化炭酸が気化する可能性についての検証を行い、今後の研究課題を抽出した。

LNG冷熱の最適有効利用技術開発

LNG冷熱を炭酸ガス分離回収に有効利用し、さらに回収した液化炭酸ガスの冷熱を利用して石化装置の冷凍機動力削減を図るという冷熱統合利用に関し、設計と設備の設置を行い、実証運転を実施した。

冷熱統合利用のための中間熱媒体について検討を行い、炭酸ガスの固化温度、運転操作性、設備コストへの影響、設備保全性を勘案し、冷媒R23（CHF₃）を採用することとした。また、冷熱を長距離（2km）移送するに当たり、LNGを移送するか中間熱媒体R23とすべきかの比較を行って、運転温度、圧力の低いR23とすることとした。

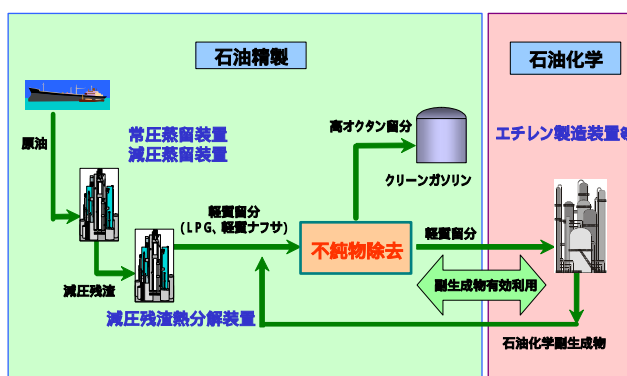
上記検討結果をベースにプロセス設計・設備設置を行い、実証運転を実施した。その結果、LNG基地の運転に対応したLNG冷熱の有効回収と石化装置運転に対応した液化炭酸ガス冷熱有効利用について、それぞれ、安定的に効率よく運転が可能であることを基本性能として確認した。

今後は、夏季における長距離移送時の熱吸収による液化炭酸ガス気化に対する解析検討、LNGの受け入れ性状（軽質・重質）の影響および実証運転で明らかになった課題への対応検討を行うため、実証研究を継続していく。

（特許出願：5件、学会発表：5件）

(6) 熱分解軽質留分統合精製処理技術開発

水島地区：ジャパンエナジー、旭化成ケミカルズ、山陽石油化学



熱分解軽質留分統合精製処理技術開発

石油精製および石油化学の熱分解装置から生成する軽質留分中に含まれる硫化物等の不純物を蒸留・吸着等により効率的に除去し、クリーンガソリンや石油化学の原料等に精製処理して有効利用するためのプロセスの技術の開発を行うものである。

具体的な技術開発内容としては、熱分解装置から生成する軽質留分中の蒸留・吸着等による不純物除去技術と、不純物処理システムの最適化および石油精製・石油化学の原料・製品として有効活用するための軽質留分の統合精製技術の開発を行う。

不純物の吸着除去技術開発（吸着除去の研究）

LPG系において、まず机上評価を行い、吸着障害物質であるオレフィンおよびジエン存在下での評価の結果、NaX型ゼオライトを熱分解LPG吸着脱硫の吸着剤として選定した。これをもとに、モデル液を使ったフィールドテストを実施し、机上評価の妥当性を検証するとともに、吸着剤の再生についてもテストを行い、再生可能であることを確認した。

机上検討およびフィールドテストの結果をもとに、熱分解軽質留分精製実証化研究設備の設計・設置を行い、実証化研究を実施した。実証化研究設備の吸着剤は、それまでの机上評価およびフィールドテストを通じて得られた結果から予想したものとほぼ同じ吸着能力を確認することができた。

ナフサ系については、机上検討で浸漬式試験および流通式試験による吸着剤の選定および吸着剤の再生に関する検討を行い、NaX型ゼオライトおよびNaY型ゼオライトが高い吸着性能を有していることがわかった。NaX型ゼオライトについて、流通式試験にて吸着実験を行った後の吸着剤について加熱処理による再生を試み、最適な温度にて加熱処理を行うことによりフレッシュ品とほぼ同程度まで吸着性能が回復することが明らかになった。これらの検討結果をベースに、設備の設計・設置を行い、実証運転を実施した。硫黄分について、入口・出口の濃度を把握することにより吸着剤の吸着挙動の確認を行い、机上実験で推定した結果とほぼ同等であることを確認した。

LPG系、ナフサ系のいずれにおいても、吸着槽の運転条件、不純物の吸着に関する評価を実施し、原料である熱分解LPGおよび熱分解ナフサの不純物濃度が変動しても、吸

着槽出口では不純物濃度が安定的に所定のレベル以下まで下げられることがわかり、基本的な性能に問題がないことを確認した。

軽質留分の統合精製技術開発（基礎データの取得・解析と統合処理フローの設計）

これまでの研究活動により得られた基礎データおよび吸着に関する基礎研究データに基づき、統合処理フローを設計し、熱分解軽質留分精製設備の設置を行った。

バッチプロセスである熱分解装置で生産される軽質留分は、品質（硫黄分・窒素分）および流量の変動幅が大きい。これらの変動幅は、LPGにおいては、短期的には流量変化が大きく、長期的には硫黄分・窒素分の変化が大きい傾向にある。一方、ナフサ留分においては、品質・流量ともに同程度で、連続プロセスより変動幅が大きいものの、LPGよりも小さな変動幅となっていることがわかった。これらの検討結果をもとに、LPG系処理フロー、ナフサ系処理フローをそれぞれ構築した。

LPG処理フローは、吸着塔で構成され、ナフサ処理フローは、ナフサスプリッター、吸着塔で構成される。吸着塔は、内部での偏流防止のためいずれもアップフローとしている。これらの処理フローにもとづき、実証化研究設備の設計・製作・設置を行った。

さらに、実証化研究設備を用いて実証化研究を実施し、不純物を除去した生成油の石化原料・クリーンガソリン基材としての評価を実施した。不純物除去装置で処理したLPGおよび重質ナフサについて、ベンゼン製造装置、エチレン製造装置等の石化装置原料として処理を行い、その結果、4～5%程度収率を改善できることがわかった。また不純物除去装置で処理した軽質ナフサについては、酸化安定性の改善が期待されるとともに、実装置で得られた軽質留分は事前評価以上の品質が得られ、クリーンガソリン基材として使用できることが確認された。

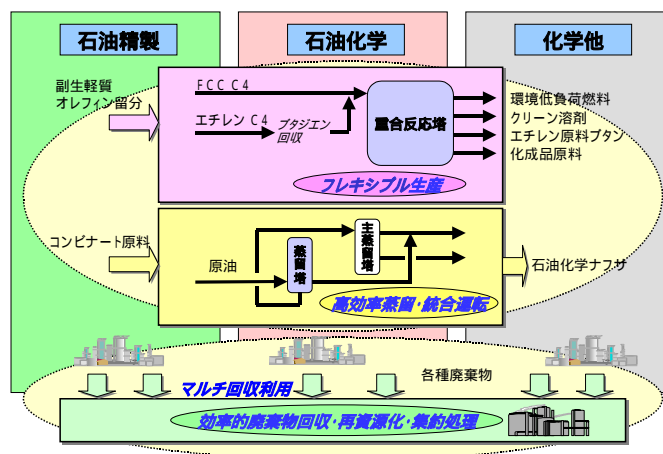
また、実証化研究の中で、実証化研究設備は所期の性能を有することを確認できた。

今後は、吸着剤のコスト低減のため、安価な吸着剤、長寿命の吸着剤の開発・選定、再生技術の開発を行う予定である。また、長期運転を実施することにより、実証化研究期間には調査できなかった長期的な品質形成、石化装置への影響を把握する。

（特許出願：5件、学会発表：12件）

(7) コンビナート原料副生成物マルチ生産技術開発

周南地区：出光興産、帝人ファイバー、東ソー、トクヤマ、
徳山オイルクリーンセンター、大陽日酸、日本ゼオン、
日本ポリウレタン工業、三井化学ポリウレタン



コンビナート原料副生成物マルチ生産技術開発

幅広い種類の原油選択や、副生する軽質オレフィン留分から、環境低負荷の燃料やクリーン溶剤等をフレキシブルに製造可能な生産システムの技術開発を行うものである。また、コンビナート内で生じる多様な廃棄物の再資源化を可能とする回収利用システムの研究開発を行うものである。

具体的な技術開発内容としては、分解系C4留分から環境低負荷燃料やクリーン溶剤等を高効率で製造可能な省エネ型反応プロセスの技術の開発、幅広い種類の原油を、高効率で連続処理ができる蒸留装置および安定運転システム技術の開発、コンビナート内で生じる再利用が困難な多様な廃棄物の集約回収利用技術の研究を行う。

コンビナート原料多様化マルチ生産システム技術開発

C₄成分別の重合反応の組み合わせにより、環境低負荷燃料、クリーン溶剤等の製造を、長期かつ安定的に可能とする生産技術の開発を行った。

まず、研究用装置の概念設計、基本設計・詳細設計・装置の整備を行った。その後、この基本仕様を検証すべく実証化試験を実施した。特にプロセス仕様面においては、原料に対応した2系列の重合反応系列の構成をとり、各系列の反応の過酷度を選択的に採用することで、各種留出油を幅広くフレキシブルな生産が可能なシステムとしており、そのプロセス性能の柔軟性について検証した。また、コンビナート間を移送するC₄留分の性状変化にもとづいた関連各装置の運転を安定化、最適化すべく、性状のリアルタイムモニタリングの結果にもとづく最適な抽出システムの実証試験および広域な最適化に向けた検証を開始した。

既設原油蒸留塔と組み合わせて、幅広く多様な原料の処理を可能とすべく基本設計・詳細設計・装置の整備を行った。さらに、軽質留分を効果的に分留するための省エネ型の新しいトレイを内蔵した蒸留塔を中心とする研究用装置について実証試験を実施した。

また、既設、新設蒸留塔を一体として運転する複数装置の高度統合安定化のシステム化において、操業計画面から実行制御に到るまでの基本システムを構築するとともに、実証試験を開始した。

コンビナート廃棄物先端的マルチ回収利用研究開発

コンビナート各社から発生する多種多様かつ難処理な廃棄物に対し、省エネルギー・環境低負荷での集約処理、さらに再資源化を可能とする先端的マルチ回収利用システム研究開発を行う。コンビナート内で副生する廃棄物の実情調査把握、さらに回収・再生技術の調査検討および廃棄物の処理試験を行い、最適な処理に向けた解析・研究を行った。

具体的には、

- ・コンビナート内で副生する廃棄物の実情把握整理
- ・代表廃棄物の物性分析
- ・回収・再生技術の調査・検討
- ・廃棄物の先端的処理試験と最適な処理に向けた解析等を実施した。

さらに、主要廃棄物について、その分析と減量化、回収・再生技術の調査検討を行った。また、それら廃棄物の集約処理の処理技術の中核になると期待されるエマルジョン・高温空気燃焼について、実証化に向けたスタディを行い、適用の可能性を検討した。

今後、原料多様化マルチ生産システム技術開発においては、長期に亘り高得率重合反応の維持を可能とすべく、種々の運転条件と触媒の性能把握に向けたデータ収集と解析、機能向上に向けた実証試験を実施する。さらに、触媒性能の維持・向上のための再生方法の改善を含めた検証を行う。また、廃棄物先端的マルチ回収利用研究開発については、コンビナート内の油性廃棄物他の省エネ・環境低負荷集約処理および回収・再資源化を可能とすべく、各工程で発生する、廃棄物とならざるを得ない種々の副生成物について、減容・回収・再生技術の研究を継続する

(特許出願：6件、学会発表：12件)

*RING 合計特許出願：38件、学会発表：74件(全地区共通分含む)

4. 今後の展開

平成15～17年度の間、環境負荷低減対策を促進しつつ生産性・効率性を高めるためのコンビナート高度統合技術開発として、5地区・7テーマについて取り組んだ。各研究テーマについて本格的な実証研究を行ってきた結果、石油精製・石油化学設備等のエネルギー使用量を削減し排出される炭酸ガス量を削減するとともに、コンビナートの生産性・効率性を高めうる確証を得た。今後、これらの新システム・技術等の成果について、各コンビナートでの活用と産業界の様々な分野での波及を期待する。

これまでの研究開発事業に引き続き、今後、石油精製業を中心とする石油コンビナート全体の横断的かつ高度な運営機能の融合を図り、コンビナート域内の生産性の向上および環境負荷の低減等を進めるため、異業種異企業間における高効率生産技術や高付加価値原料製造技術等の開発・実証等の取り組みを推進する。

以上

石油コンビナート高度統合運営技術研究組合（RING）
〒105-0003 東京都港区西新橋二丁目19番5号 カザマビル
TEL 03-5425-2617 FAX 03-5425-2619