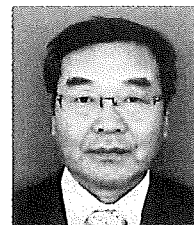


特集 石油コンビナートの機能融合・連携の取り組み

2000年に開始されたRING研究開発事業。事業所や企業の枠組みを超え、石油コンビナートの競争力強化を目指し「RING I」「RING II」「RING III」と事業が実施され成果を残してきた。本特集ではその背景・目的、概要とともに、2006年度から取り組んだ「RING III」の3事業を解説する。併せて、2009年度からの新たな「コンビナート連携石油安定供給対策事業」の概要を紹介する。

RING 研究開発事業の展開

大西 良二



Ryouji OONISHI

石油コンビナート高度統合運営技術研究組合 技術1部長。東北大学工学研究科応用化学修士。

1978年三菱石油(株)(現・JX日鉱日石エネルギー)入社、2009年から現職。趣味：ゴルフ、家庭菜園。連絡先：105-0003 東京都港区西新橋2-19-5 カザマビル(勤務先)/E-mail: oonishi@ring.or.jp

1 はじめに

わが国の石油コンビナートは、製造産業発展の基盤として経済の高度成長に大きく貢献してきた。しかし、石油コンビナートを構成する各企業は、国内外の競争激化により厳しい経営環境にあることから、生産性の抜本的強化を講じ国際的にも対抗できる強靱な競争力を確立することが急務となった。しかしながら、1社単独での合理化には限界があることから、事業所や企業の枠組みを超えた複数の製油所・石油化学工場間や異業種との高度な一体運営を志向する必要性が高まった。

このような環境下、石油産業および石油化学産業の20社は、2000年5月に「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: RING)」を設立し、経済産業省の支援を受け、コンビナートの競争力強化と再生を目指してRING事業を展開している。

本特集では、まず本稿にてこれまでのRING研究開発事業の概要を述べるとともに、2006年度から4年間にわたり鹿島、千葉、水島の3地区で取り組んできた「石油精製高度機能融合技術開発」の内容について報告する。また、2009年

度から新たに取り組んでいる「コンビナート連携石油安定供給対策事業」の概要についても述べる。

2 研究開発事業の実施

2.1 研究開発事業のステップ

国内外の競争環境が激化するなかで、わが国において石油を長期的また持続的に、安定供給を維持・確保していくには、石油精製業が中核をなすコンビナートが今後、国際競争力を強化し、生き残っていく体制を築くことが必須課題である。

このような状況のなかで、図1に示すように、コンビナートの各企業は、生産工程の効率化等の徹底した合理化を行ってきた。しかし、企業1社単独で行うにはおのずと限界があり、これを打破し

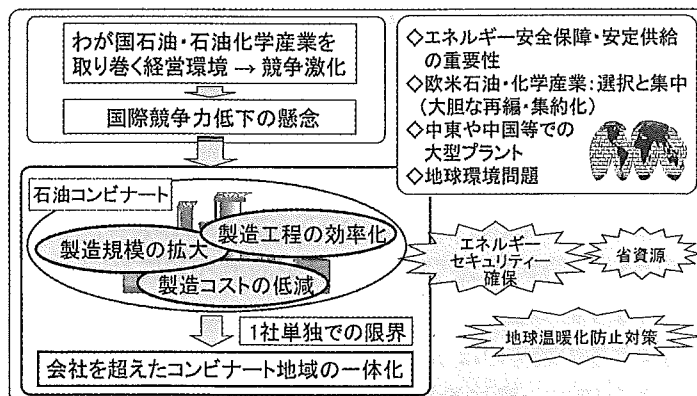


図1 RING事業の背景

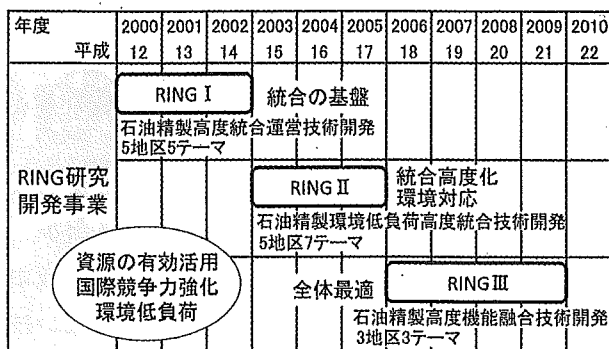


図2 研究開発事業のステップ

ていくために、「会社を超えたコンビナート地域の一体化の推進」が重要な取り組みとなってきた。

このような背景のもと、2000年度から3年間にわたって、第1次研究開発事業（RING I）として、「石油精製高度統合運営技術開発」を実施した。また、第2次研究開発事業（RING II）として、2003年度から3年間にわたって「石油精製環境低負荷高度統合技術開発」を行った。

さらには、第3次研究開発事業（RING III）として、2006年度から4年間にわたって「石油精製高度機能融合技術開発」に取り組んできた。これまでの研究開発事業のステップを図2に示す。

2.2 石油精製高度統合運営技術開発

（第1次研究開発事業：RING I）

国際競争力を有する最適な生産体制を構築することを目的に、コンビナート内設備の共同運営による製品や原材料の最適融通のために、操業情報の共有化技術および生産管理技術等の開発を実施することとし、2000年度からの3年間にわたって、鹿島、川崎、水島、瀬戸内、周南の5地区で、18社の参画を得て5つのテーマについて取り組んできたものである（図3）。

具体的には、未利用資源の高度利用化技術、先端的・総合的な生産管理システム技術、操業情報の共有化技術、製品・原材料の最適融通・最適制御システム技術および移送技術等にかかわるコンビナートの高度統合運営技術開発であり、石油コンビナート高度統合の基盤技術が中心となるものであった。

RING I 事例として、川崎地区におけ

る「重質油高度統合処理技術開発」の概要を図4に示す。

本研究開発は、同一地域内の複数の製油所間において、各製油所が保有するおのおの異なる重質油分解設備を組み合わせ一体的に運用することで、揮発油等の高付加価値石油製品の効率的な製造を可能とする新たな重質油分解処理および移送技術を開発するものである。この技術開発の要素は、高粘度でアスファルテンが凝集・析出しやすい流体の配管移送技術開発、および水添分解脱硫プロセス残渣油を熱分解プロセスで処理する技術開発である。

また、周南地区における「コンビナート操業情報システム技術開発」の概要を図5に示す。本研究開発は、原料調達、用役供給、オフサイト設備利用等、コンビナート内の多様な業種の事業所の操業に共通的にかかわる分野の情報を一元的に管理し、各事業所等に提供することにより、コンビ

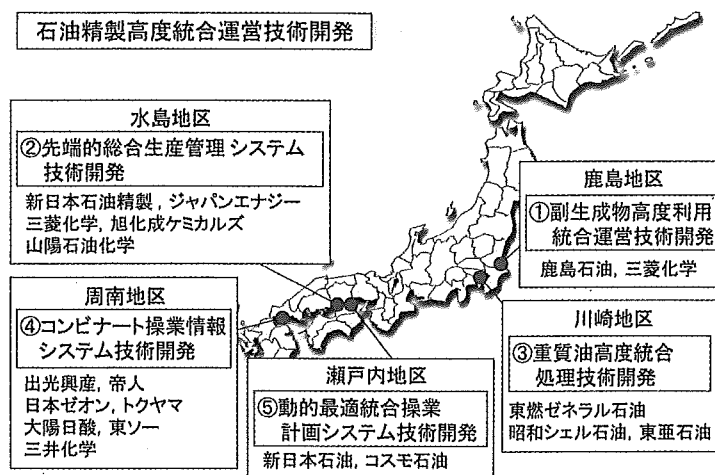


図3 RING I 研究開発事業

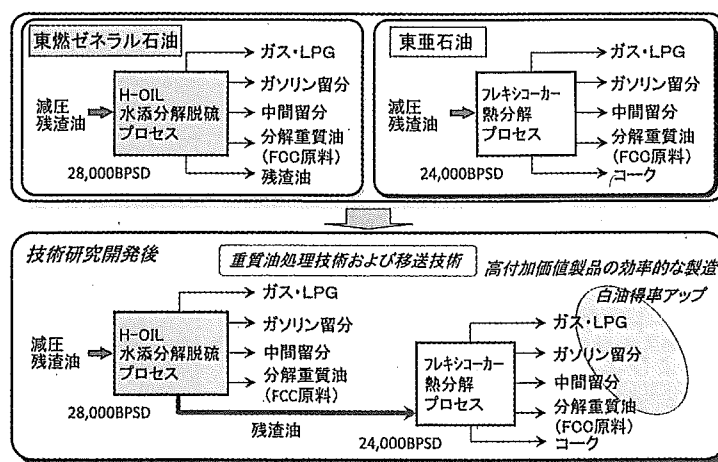


図4 川崎地区重質油高度統合処理技術開発

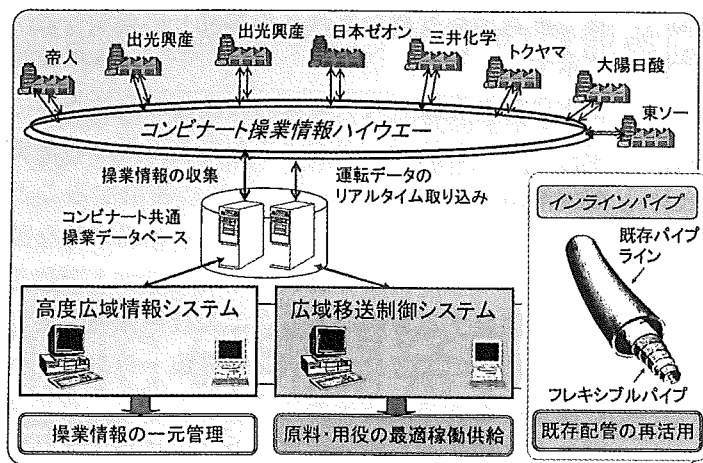


図5 周南地区コンビナート操業情報システム技術開発

ナート全体の高効率・省エネルギー運転を可能とする高度広域情報システムおよび移送制御システムを開発するものである。

さらに、これらのシステムの適用にあたって、既存設備の有効利用を可能とするフレキシブルパイプによるインラインパイプ工法¹⁾等、設備の共同利用技術の開発である。

2.3 石油精製環境低負荷高度統合技術開発（第2次研究開発事業：RING II）

RING I 事業により、各地区の研究開発の実証化による成果に加え、RING I 事業における活動を通し、コンビナート企業間に強い連帯感、一体感の醸成が図られてきた。このようななか、わが国の石油精製業は、一層厳しくなる燃料品質の改善や地球温暖化対策等の環境面における要請に対応しつつ、エネルギー供給の大宗を占める石油製品の安定的な供給を確保、資源の有効活用を図ることが求められた。

このような背景のもと、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留分・副生成物の高度利用と先端の高効率製造、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かかわる新たな高度統合技術開発が必要になってきた。

このため、2003年度からの3年間、

鹿島、千葉、堺・泉北、水島、周南の5地区で、22社が参画し高度統合にかかわる7つのテーマについて技術開発を実施したものである（図6）。

RING II 各テーマについては、多成分ナフサの1塔式精密蒸留、エチレン装置からの分解副生成物の異性化、LNG 冷熱利用カスケードプロセス等の世界で類のない技術開発に取り組み、成果をあげており、新しい技術、連携の工夫が実現していることなどにより、高い評価を得ている。また、各テーマの実証化後の CO₂ 排出削減量は、約 22 万 t/yr となる。

RING II 事例として、鹿島地区における「分解オフガス高度回収統合精製技術開発」の概要を図7に示す。本研究開発は、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分解オフガス

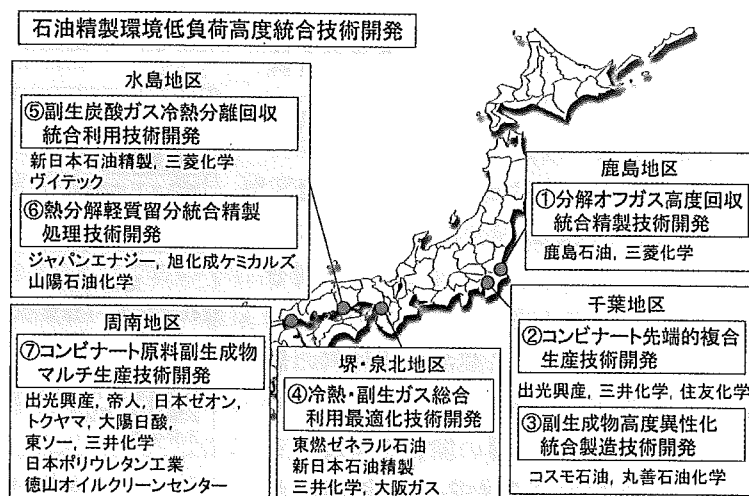


図6 RING II 研究開発事業

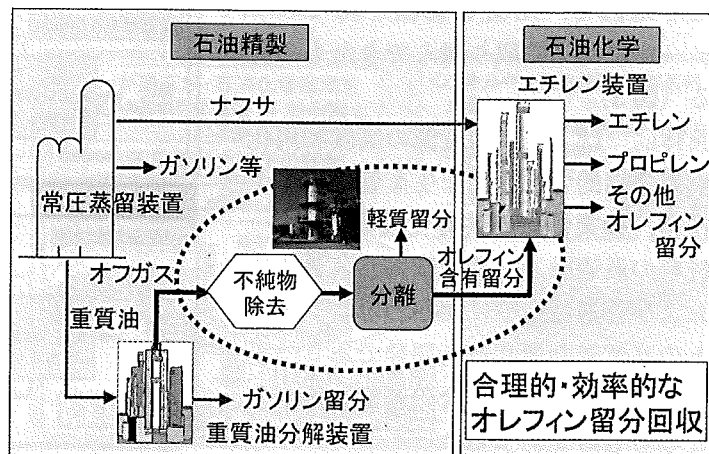


図7 鹿島地区分解オフガス高度回収統合精製技術開発

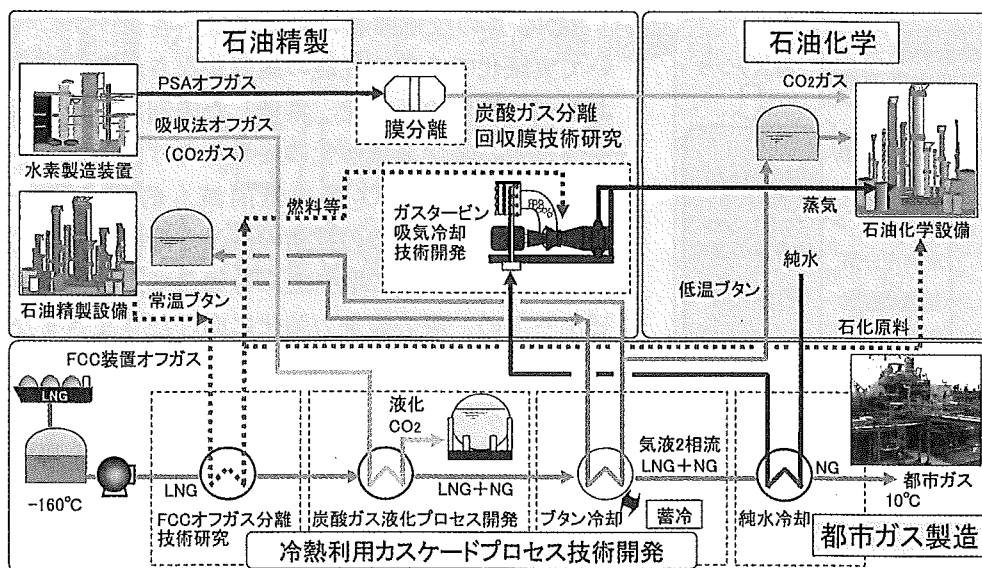


図8 堺・泉北地区冷熱・副生ガス総合利用最適化技術開発

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。この技術開発の要素は、分解オフガスに含まれ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である。

また、堺・泉北地区における「冷熱・副生ガス総合利用最適化技術開発」の概要を図8に示す。本研究開発は、石油精製・石油化学・都市ガス製造工場が連携し、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・製品の高度利用にかか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に関するものである。

2.4 石油精製高度機能融合技術開発

(第3次研究開発事業：RING III)

エネルギーセキュリティの確保や石油資源の有効活用がますます重要となり、国際競争の激化が予想されるなかで、RING I、RING II事業の企業連携を基盤として、原料供給から石化原料等の生産および用役に至る全体をとらえ、より高度な連携強化を進め、全体システムの最適化を図ることが必要になってきた。そこで、石油コンビナート全体の横断的かつ高度な運営形態の融合を図り、単独企業では達成困難なコンビナート域内の省資源、省エネルギーの向上を進めるため、異業

本研究開発事業の全体概要を図10に示すとともに、各地区の研究開発概要を以下に述べるが、詳細は本特集の各地区の報告に記す。

2.4.1 鹿島地区「石油・石油化学原料統合効率生産技術開発」

原油価格変動に影響されにくい多種多様な原料の選択を可能とすべく、石油・石化製品の効率的な統合生産に向けて、コンビナートの多様なナフサを脱硫処理し、石油精製における芳香族生産、ガソリン基材生産および、石油化学におけるエチレン、プロピレン生産原料となる軽質ナフサ留分を効率的に連続蒸留により最適分離・供給する一連の技術開発を行うものである。

2.4.2 千葉地区「コンビナート副生成物・水素統合精製技術開発」

石油精製・石油化学装置から副生する未利用の

種・異企業間における貴重なエネルギー資源の利用効率の高い生産技術にかかわる開発・実証等の取り組みを推進することとした。新たに2006年度から2009年度までの4年間にわたり、RING III事業を、鹿島、千葉、水島の3地区で、15社参画による研究開発を行ったものである(図9)。

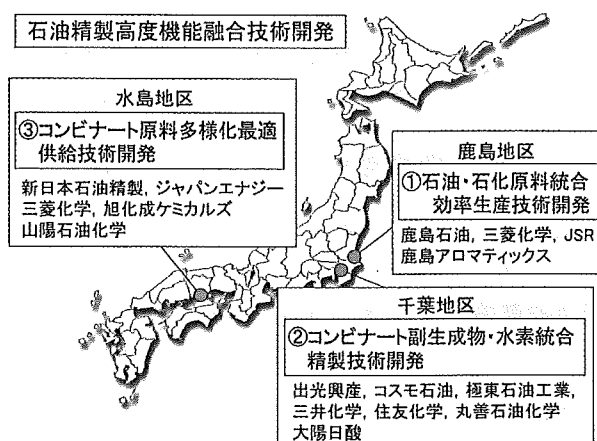


図9 RING III研究開発事業

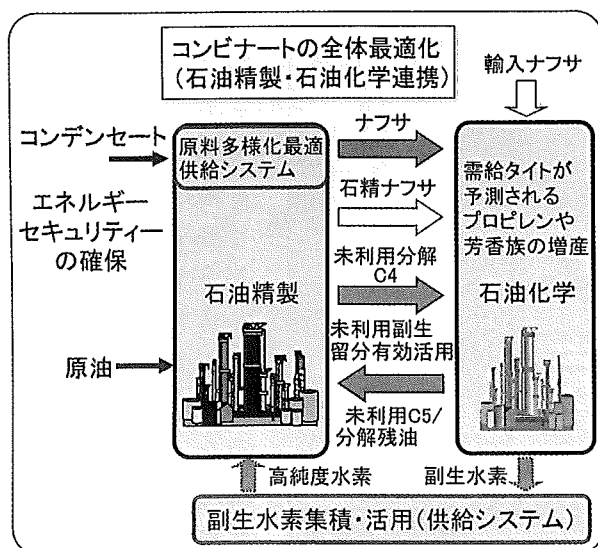


図10 RING III事業の取り組み

分解C4留分を原料として、クリーン燃料および高付加価値化学原料のプロピレンを高効率で生産できる技術の開発、およびコンビナート全域で副生する水素を集積し、大規模に高度活用するための、国内外に例のない新たな高純度回収技術、安定供給システムの開発を行うものである。

2.4.3 水島地区「コンビナート原料多様化最適供給技術開発」

コンビナートの石油・石化原料多様化のため、新たに天然ガスコンデンセートを、蒸留でナフサと灯油・軽油に分留した後に脱硫処理するのではなく、コンデンセートを一括で脱硫処理する世界で初めての先端的技術開発である。また、一括脱硫後、ナフサや灯油・軽油等のエチレンクラッカー原料および芳香族生産のための接触改質装置原料を高効率で安定的に製造し、最適供給する技術を開発するものである。あわせて、コンビナート全体最適化のための効果的な留分活用の研究・開発を行うものである。

3 RING 研究開発事業による成果

RING 研究開発事業は、石油資源の有効活用および地球環境問題への対応を目的として、国内製造業の競争力の基盤であるコンビナートの国際競争力強化に資する技術の実証化に取り組んできている。

RING IIIの技術開発においては、各テーマについて実証化での基本性能の確認がなされた段階であるが、原料の多様化、集積した未利用留分の活用等による高付加価値化に成果をあげている。さらに、実証化後CO₂排出量削減も約20万t/yrが見込まれ、これらの技術の波及が期待される。

また、これまでの取り組みを通して、石油コンビナートの一層の競争力強化に向けたさまざまな情報が集まり、コンビナートの関係者の新たな知恵と創造が生まれ、連携による新規課題の発掘と具体化が始まる状況である。さらに、RING事業が契機となり、各種産業間連携や企業間の新たな連携・提携につながり、わが国の製造産業力の強化や地域の発展にも大きく貢献してきている。

4 おわりに

RING 研究開発事業は、国内外で事例のない実証化の取り組みにより、産業技術としても確立しつつある。高度な省エネ・高付加価値化にかかわるプロセス・システム技術の要素技術は、各コンビナートをはじめ関連の業種への適用、波及が期待できるものである。

一方、中東・インド・中国等における大規模製油所の新增設の影響を受け、グローバルな競争環境がますます激化するとともに、国内の石油需要の著しい減少が予測されている。このような状況の中で、石油資源を持たないわが国においては、資源確保に努めるとともに、貴重な石油資源の付加価値をより高め、有効に活用することは、ますます重要な課題となる。環境問題をクリアしつつ、国際競争力を維持、強化するためには、従来の枠組みにとらわれない対応が必要である。

今後は、高度統合を一層推進し、地域との共生の中で、国際競争力のある石油コンビナートを持続的に発展させ、資源の有効活用、地球温暖化防止に一層の貢献をしていく。

なお、当組合ホームページ (<http://www.ring.or.jp/>) にて事業内容等を公表しており、あわせて参考にしていただければ幸いである。

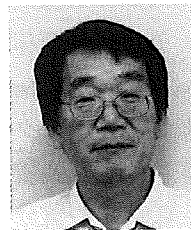
引用文献

- 1) 阿部信夫, 林隆義, 配管技術, 46, (4), 5 (2004).

石油・石化原料統合 効率生産技術開発

鹿島地区事業

加藤 静香



Shizuka KATOH

鹿島石油(株)鹿島製油所
技術グループ。1969年
白石工業高校卒業。同年
鹿島石油入社、鹿島製油
所建設に始まり、分解装置の試運転、国内外プ
ロジェクトを経験し、現在に至る。資格：エネ
ルギー管理士。趣味：仕事でお世話になったい
ろいろな会社の人との海釣り。連絡先：
314-0198 茨城県神栖市東和田4(勤務先)/
E-mail: katoh@kashima-oil.co.jp

1 はじめに

本研究開発は、鹿島地区コンビナート内の事業所間での連携、機能融合のさらなる高度化により、コンビナート内で副生する未活用のC5留分も含む多様なナフサ留分を統合処理し、石油精製における芳香族製品やガソリン基材の生産、石油化学(石化)におけるエチレン、プロピレンの生産に適した原料を効率的に生産するための技術開発を行うものである。

「石油・石化原料統合効率生産技術開発」は「原料統合処理最適化技術開発」「不飽和・重質成分含有C5留分の有効活用技術開発」と「エチレン原料最適ブレンディングシステム開発」の3要素からなり、参画会社は鹿島石油(株)、三菱化学(株)、JSR(株)、鹿島アロマテイクス(株)の4社である。

2 鹿島コンビナートの概要

鹿島コンビナートは茨城県南東部の鹿島灘に面した臨海工業地帯を形成し、1970年に操業を開始した(図1)。掘り込み型の鹿島港を中心に、高松地区に鉄鋼関連企業、西部地区に飼料、機能化学、食品関連の企業、東部地区に石油精製・石化関連の企業が進出しており、約2200haの面積を占めている。

コンビナートの構想段階より工業地区と住居地区の分離、豊富な工業用水の供給、県営によるコンビナート廃水の一括処理、環境負荷を最小限にする共同発電会社による蒸気・電気の一括供給、

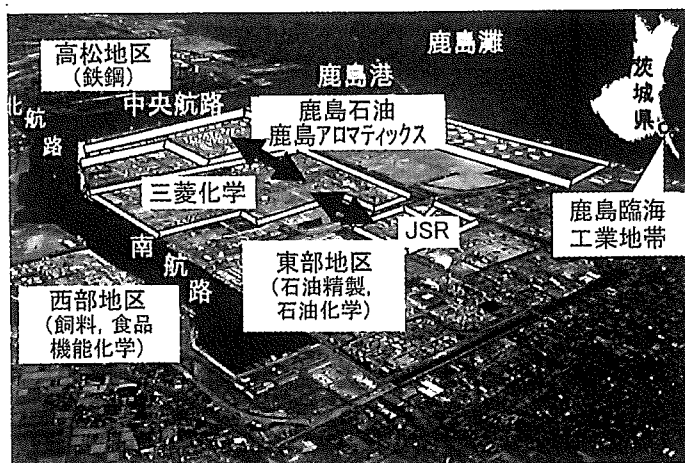


図1 鹿島コンビナート配置図

工場間の導配管等共通エリアの共同施設管理会社による一括管理、原油から石化素材、石化製品と流れに沿った合理的な工場配置等、ほかのコンビナートにはない先進的な試みを入れて計画されている。

また、日本の素材産業再生に向けたモデルとして、世界で競争力のあるコンビナートの創出を目標とする「鹿島経済特区」が2003年に発足し、競争力強化のための取り組みが強まり、新技術のプラント設置や新たな企業進出につながっている。

3 背景・目的

鹿島コンビナートではこれまで、副生成物の有効利用や付加価値向上策として、RING Iでは不飽和LPGの高度利用、RING IIでは分解オフガスからのオレフィン留分の回収・利用の研究開発に取り組んできた。これら軽質留分の使い切りを

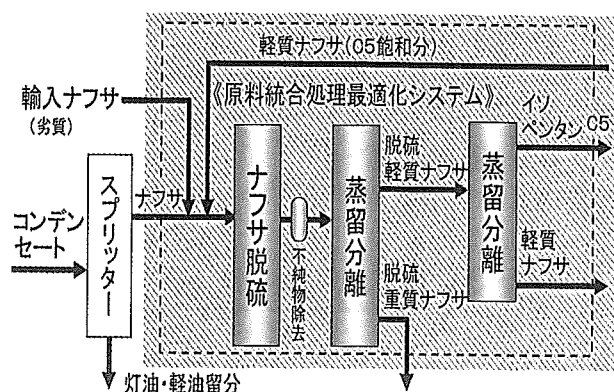


図3 ナフサ脱硫最適化技術開発概要

4.1.2 脱硫ナフサ連続蒸留分離最適化技術開発

ナフサ水素化脱硫後に得られる軽質ナフサ留分と石化 C5 留分から、高オクタン価ガソリン基材のイソペンタンを高収率で分離するとともに、ノルマルパラフィンの多い高エチレン収率原料をエチレン装置に最適供給する研究開発を行った。

イソペンタンとノルマルペンタンの沸点差は約 8℃と小さく、分離が難しいことを踏まえ、1 段目の蒸留設備で C6 軽質分に分離濃縮し、2 段目の蒸留設備で濃縮された C6 軽質分からイソペンタン留分を分離することとした。

また、コンデンセート由来のナフサ、石化 C5 留分などさまざまなナフサを受け入れ水素化脱硫および連続蒸留分離を行うために、コンデンセート油種の違いや、石化側の運転条件変更による変動を直接受けるものと考えられた。設計段階において、サージドラムを設置し上流側の変動を吸収することも候補として検討したが、設備コストを下げかつ変動を吸収する方法として、各蒸留塔の塔底液面や塔頂受槽の液面検出範囲を広く使うことにより流量の変動を緩衝させることで、サージドラムの設置を取りやめた。この制御方法は、液面の設定値 (SPV) に対し、実測値 (PV) が一致しなくてもある範囲は抜き出し流量を安定させる Non Linear Control 手法を適用した。実際の運転実績を図 4 に示す。図 4 において液面の 65% はコントローラーの設定値であり、抜き出し量を安定させるため液面は設定値より離れた位置にあるが、抜き出し量は安定している。

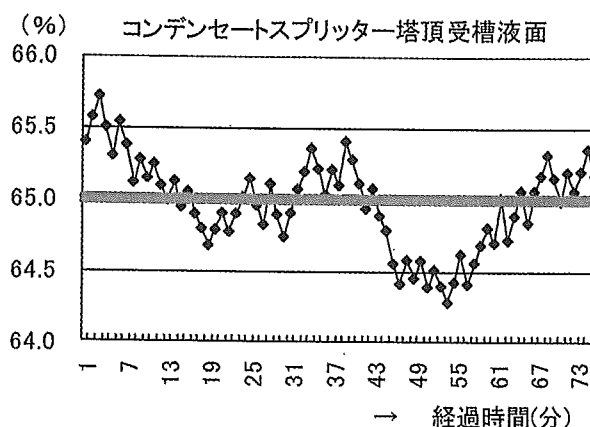


図4 液面制御による変化の吸収

石化 C5 留分を水素化脱硫設備を経由して受け入れ、イソペンタン分離設備にて蒸留処理を実施し、原料と製品の硫黄分とオレフィン分の変化を確認した。脱硫後の C5 留分の硫黄分はゼロであり、サルファーフリーの石油製品基材として使用できること、本イソペンタン分離設備のイソペンタン回収率は 90% 以上で安定的に維持可能であることを確認した。

また、石化 C5 留分を水素化脱硫処理した後の軽質ナフサでは、オレフィン濃度は 0.5 wtppm 以下に低下し、エチレン装置でのコーキングを抑制する石化原料として有用であることを確認した。

エチレン装置原料の軽質ナフサ増加により、エチレン収率の低い重質ナフサと置き換え、エチレン生産量を一定とした場合、エチレン装置原料が低減でき、装置エネルギー使用量の減少で、省エネルギー 1000 kl/yr (原油換算)、CO₂ 排出削減 2600 t/yr の目標達成が可能との見込みを得た。

4.2 不飽和・重質成分含有 C5 留分の有効活用技術開発

本研究開発では、ガソリン基材として好ましくない不飽和成分や、エチレン装置原料として好ましくない重質成分の品質改善技術で、ガソリン基材、接触改質装置原料、エチレン装置原料として有効利用するための開発を行う。

一般に石化の C5 留分は、不純物としてシクロペンタジエン (CPD) を含んでいる場合がある。また、CPD が存在すれば、それらが重合した高沸点化合物 (ジシクロペンタジエン (DCPD) ほか) も存在する可能性が高い。CPD は水素化脱硫処理を行っても飽和化されず、その後のイソペ

ンタン分離設備での処理後は、ガソリン基材に混入することになる。このような低沸点ジエン類は、ガソリンの安定性に悪影響を与えるため、低濃度であってもガソリンの品質上、混入防止を図る必要がある。

これを受け、一般的なガソリン基材として用いるための試験とともに、全組成分析を行った。その結果、ガソリン基材用として脱硫・蒸留処理する場合、オクタン価は予想程度であるが、CPD等の低沸点ジエン類や重質成分を含むために安定性が悪く、水素添加による低沸点ジエン類の飽和化や、蒸留による重質成分の除去等、前処理が必要であることがわかった。

そこで蒸留塔での重質分の重合・分解挙動や、汚れの有無について、実験により確認した。汚れ物質となるDCPDやトリシクロペンタジエン(TCPD)の挙動について、図5に示す。

DCPDは温度および滞留時間により減少するのに対し、TCPDは温度および滞留時間により増加していく。CPDは時間の経過とともに増加するが、ある時点で平衡になる。このことから

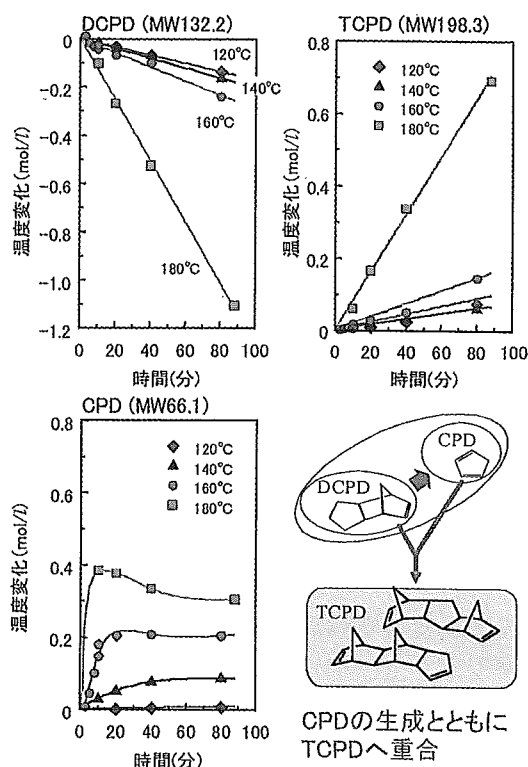


図5 石化C5留分のCPD, DCPDの重合、分解挙動解析

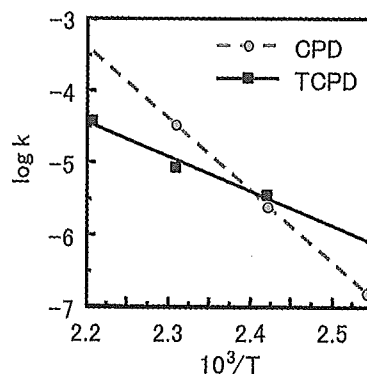


図6 CPDとTCPD生成のアレニウス図

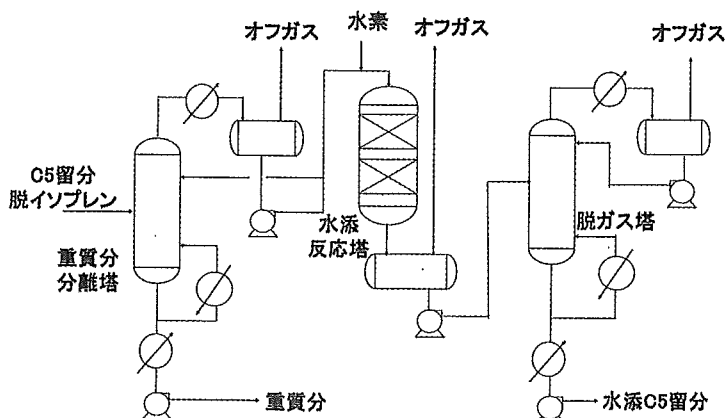


図7 C5留分飽和化処理設備

DCPDはCPDに分解しながら、CPDとDCPDが重合してTCPDを生成していると想定される結果を得た。

これらの実験結果からDCPDの分解反応(CPDの生成反応)およびTCPDの生成反応の速度データを解析し、各反応速度のアレニウスプロットを図6に示す。DCPD分解によるCPDの生成とTCPD生成反応速度差を考慮することで蒸留塔でのCPDを効率的に回収できることが示唆された。

一方、Palmovaら¹⁾もDCPDの分解および多量体への生成挙動を測定し、反応速度式を報告しており、本研究開発での結果とよく一致していることを確認している。

これを受け、反応を織り込んだ蒸留シミュレーション結果を設計運転条件、機器サイズなどに反映させた。図7に示すとおり、蒸留塔で重質分・不純物を除去した後に水添設備によってジエン類を飽和化により除去し、さらに蒸留により軽質ガスを除去したC5留分(水添C5留分)を製造す

るプロセスフローとした。今回の実証試験では、おおむね設計スペックを満足する重質物・不純物の除去性能、およびジエン類の水添による除去性能を確認した。これにより、実証化完了後はガソリン増産 11 万 kl/yr の目標達成が可能との見込みを得た。

4.3 エチレン原料最適ブレンドシステム開発

エチレン原料ソースの多様化に伴い、国産・輸入を問わず、日々さまざまな性状のナフサを受け入れ、エチレン装置に供給しており、さらに今回は、原料統合処理最適化システムにより精製されるサルファーフリーの軽質原料が加わり、エチレン装置原料選択の自由度向上のための原料最適ブレンドシステムの開発を行った。

原料のブレンドは、ナフサ中のサルファー濃度やオレフィン収率上のキー成分をコントロールするために重要な技術であり、大型のタンクに異なる原料を次々に受け入れ、かつ払い出しつつ、原料性状を的確に把握することは、従来はベテラン生産管理者の勘と経験に頼らざるをえない状況であった。また、ナフサ購入計画やスポット購入可否の決定においても、ナフサタンク運用は欠くことのできない検討要素であり、ナフサタンク内の混合予測技術の確立が必要となる。

ナフサタンク内の高さ方向のサンプリング分析結果や過去の運転実績をベースに、境界遷移型詳細モデルを構築し、密度の異なるナフサをタンクに受け入れた場合の、ナフサタンク内での混合もしくは分離の挙動について、シミュレーションによるケーススタディーを行った (図 8)。

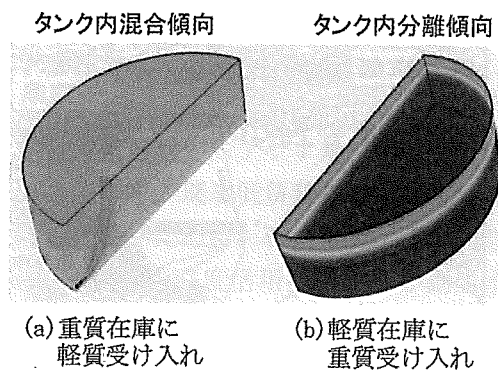


図 8 タンク内混合・分離傾向の予測結果

(a) 重質ナフサ在庫に軽質ナフサを受け入れると、密度差からタンクの上部へ軽質留分がまき上がることから、混合が促進される。

(b) 軽質ナフサ在庫に重質ナフサを受け入れると、密度差でタンク底部へ重質ナフサが滞留する動きをし、いくつかの層が形成され分離傾向になる。

それらの結果から、タンク内のナフサ挙動を精度よく表現する予測モデルであることを検証した。

このモデルをナフサタンク繰り計画策定システムに組み込むことで、2つのエチレン装置へ送出されるナフサの性状 (比重、硫黄分等) を考慮した、精度のよいナフサタンク繰り計画を効率的に策定することが可能となった。

5 おわりに

ナフサ脱硫設備の基本性能として、高濃度の硫黄分を含むコンデンセート由来のナフサを処理し、品質の安定したナフサを製造可能であることを検証した。また、イソブレン抽出後の石化 C5 留分中の不純物は、蒸留法と水添法の組み合わせで除去可能なことを確認した。さらに、ナフサブレンディングシステム開発では、詳細モデルにより精度よく短時間で計算可能であることを確認した。

本研究開発により、軽質留分の使い切りについて先進的な取り組みを行ってきたことで多くの成果と新たな知見が得られ、現時点での特許出願は 8 件である。

今後、さまざまな性状のナフサの受け入れが予想され、フレキシブルな対応がますます重要になっていくことから、実証化をさらに進め、成果を確固たるものにしていきたい。

なお、本研究開発は、経済産業省の支援を受けて石油コンビナート高度統合運営技術研究組合が行っている石油精製高度機能融合技術開発 (RING III) の一環として行ってきたものである。

引用文献

- 1) Palmova, I., et al, *Chemical Engineering Science*, 56, 927 (2001).

コンビナート 副生成物・水素 統合精製技術開発

千葉地区事業

寺本 正志



Masashi TERAMOTO
出光興産(株)千葉製油所
RING担当マネージャー。
1972年和歌山工業高等
専門学校工業化学科卒
業。同年出光興産入社。2003年RING II千葉
地区①主任研究者、2006年RING III千葉地区
主任研究者。資格：エネルギー管理士、高圧ガ
ス甲種、危険物甲種ほか。趣味：風景写真撮影
(地元と関東周辺、HPあり)。連絡先：
299-0192 千葉県市原市姉崎海岸 2-1 (勤務先)/
E-mail: masashi.teramoto@si.idemitsu.co.jp

1 はじめに

本研究開発は、千葉地区コンビナート内の事業所間での連携・機能融合のさらなる高度化により、石油精製・石油化学装置から副生する未利用の分解C4留分を原料として、クリーン燃料および高付加価値化学原料のプロピレンを高効率で生産できる技術の開発を行うものである。併せて、コンビナート全域で副生する水素を集積し、大規模に高度活用するための、高純度回収技術、安定供給システムの開発を行う。「コンビナート副生成物・水素統合精製技術開発」の全体概要を図1に示す。開発には「分解C4成分高度活用技術開発」と「水素統合精製高度化技術開発」の2つの大きな要素があり、参画会社は、出光興産(株)、コスモ石油(株)、極東石油工業(株)、三井化学(株)、住友化学(株)、丸善石油化学(株)、大陽日酸(株)の7社である。

2 千葉地区コンビナート概要

京葉臨海コンビナートは、千葉県の東京湾岸沿いに位置し、日本最大の素材・エネルギー型産業の集積地として、原油処理能力全国2位、エチレン生産能力は全国1位、粗鋼生産能力は全国2位であり、日本最大需要地である首都圏に近接している。

京葉臨海コンビナートは、北部地区、中部地区、南部地区に位置づけられ、石油精製・石油化学が集中している中部地区内を「千葉地区コンビナート」と呼称している。特色の1つとして、千葉地区コンビナートの市原・袖ヶ浦地域内には国道16号との間に幅50mの配管用地が全長14kmにわたって配置されている。京葉臨海コンビナートの位置図を図2に、千葉地区コンビナートの事業所配置を図3に示す。

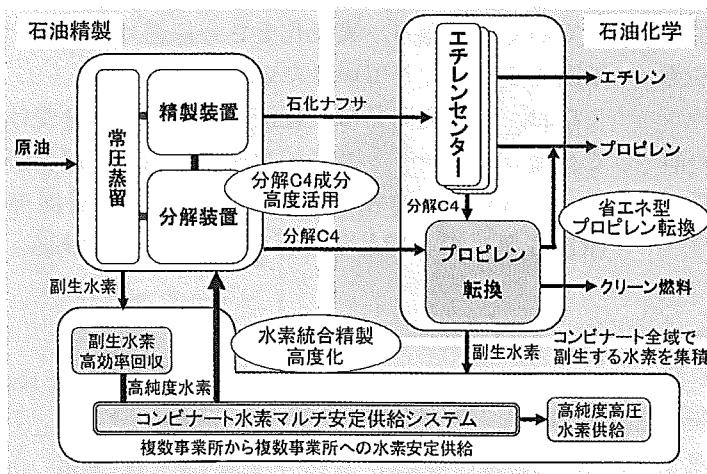
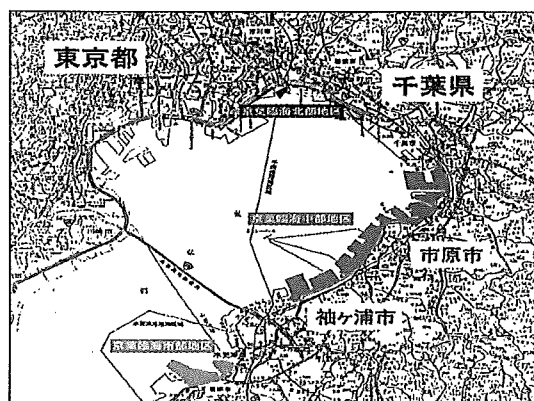


図1 技術開発概念図



出所) 千葉県石油コンビナート等防災本部

図2 コンビナート位置図

セスの設計・開発を行った。プロセス構築にあたっては、発生元が異なり、組成、不純物が均一ではないC4留分を集積し、省エネかつ安定的にプロピレン転換ができる技術を目指した。

これを達成するため、プロピレン転換触媒上で、異常重合、コーキングを起こすイソブテンをクリーン燃料として除去し、ノルマルブテンをまづ濃縮する。続いて、触媒を用いた水添反応により、プロピレン転換触媒上でイソブテン同様、異常重合、コーキングを起こすブタジエンを、1-ブテンまたはノルマルブタンに転換する。さらに、省エネや装置をコンパクトにするためイナートであるイソブタンを、プロピレン合成の手前で分離することにした。

省エネ型プロピレン転換プロセスを設置し、実証研究を行った結果、プロピレン15万t/yrの目標達成が可能との見込みを得るとともに、高効率で安定運転を維持できることを確認した。

4.1.2 コンビナート集積分解C4留分中の不純物除去技術開発

前段のイソブテン重合触媒や後段のプロピレン合成触媒は、分解C4中のジエン、硫黄分、水分、含酸素化合物等の微量不純物(ppmオーダー)で被毒され活性が大きく低下する。不純物除去については、吸着剤による実験(図6は、ゼオライトと活性アルミナからなるハイブリッド型の吸着性能は、加熱処理による性能低下が小さいことを示している)とシミュレーションによる性能評価(実証機器吸着性能の推算例を図7に示す)を行い、その結果をプロセス設計に反映した。

実証研究の結果、前段での処理では水分、硫黄

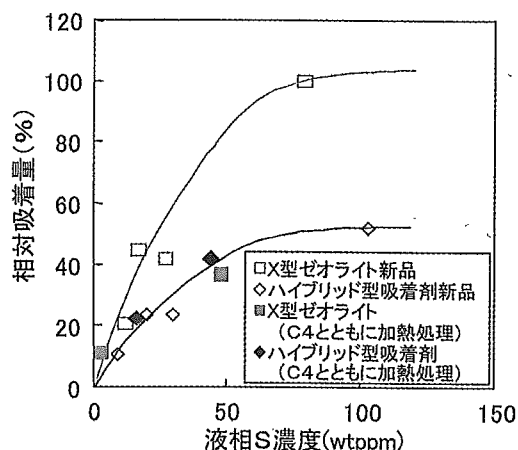


図6 吸着剤の吸着性能低下比較

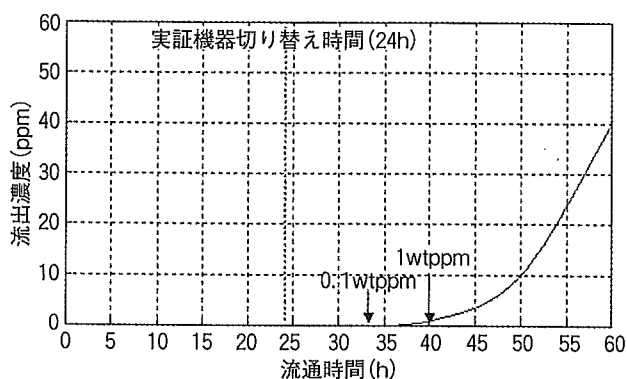


図7 実証機器吸着性能の推算
(充填高さ8mで計算)

を1ppm以下、後段での処理でも水分、含酸素化合物を1ppm以下にすることにめどをつけた。

4.1.3 プロピレン転換運転制御システム技術開発

コンビナート内で副生する分解C4留分は、上流装置の影響で、量・成分とも常に変動するため、これらを安定的に集積し、イソブテン有効活用からプロピレン合成までの流れをリアルタイムに最適安定化することが重要である。

本研究開発では、制御の基盤技術であるデジタル通信システムのフィールドバス、安全計装システム、オンライン分析システムを構築し、信頼性・精度の検証を開始するとともに、さらにマテリアルバランス評価システムを構築し、運用面での検証を開始した。

4.2 水素統合精製高度化技術開発

4.2.1 コンビナート水素マルチ安定供給システム開発

これは、コンビナート内に水素供給ネットワークを構築するものである。ここでは、水素の供給側5社、消費側6社の複数の系を一体化(図8)しようとの世界で初めての試みを行った。いわゆる「n対nの需給システム」*であり、その水素供給ネットワークは極力、既存の配管を利用し、各エリアを接続するものである(図9)。

それとともに、水素供給ネットワークにつながる事業所間の水素総合管理システムを構築した。このシステムは、安全、安定に、水素を融通するための、流量、圧力、温度、水素純度、調節弁や遮断弁の開閉状況等の必要な情報を共有化することができるとともに、水素活用計画策定と活用実

* 794 ページ「今月の一口メモ」参照

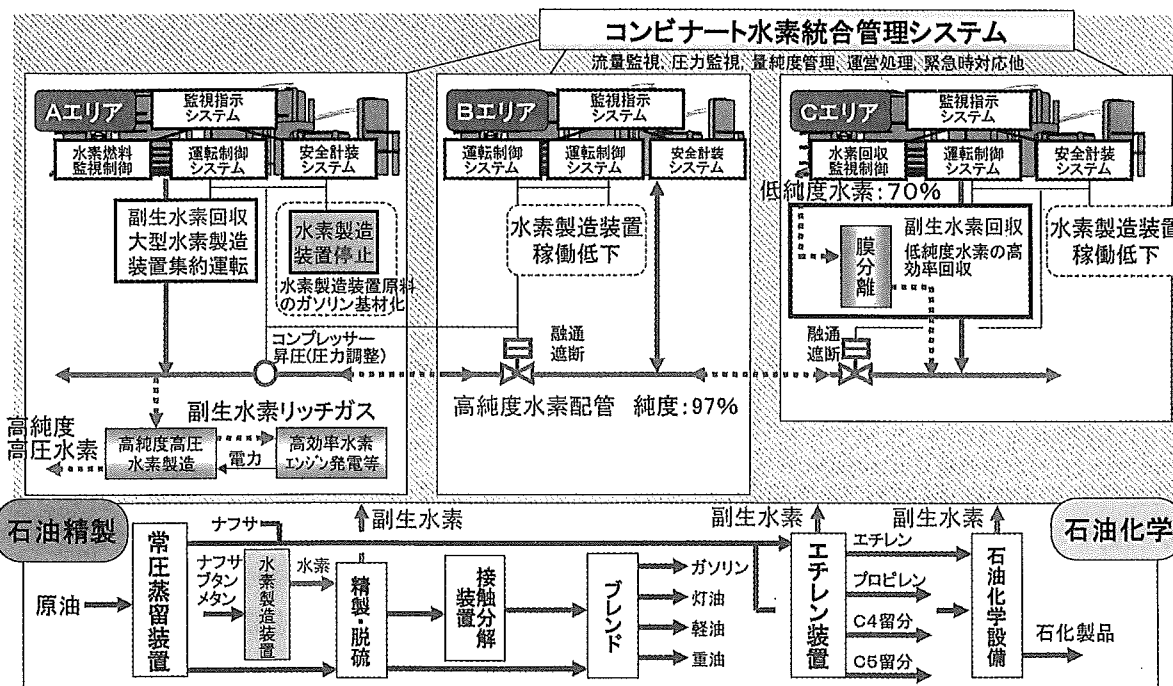


図8 水素マルチ安定供給システム概念図

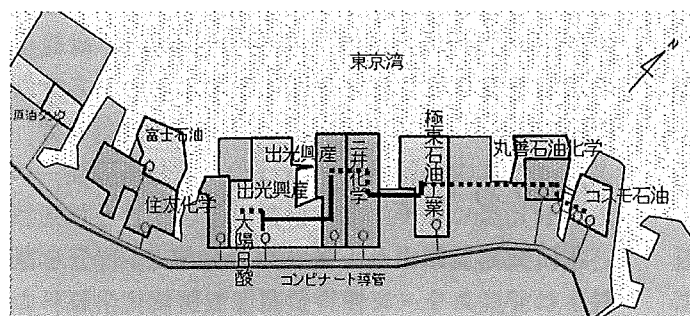


図9 水素広域供給ネットワーク (破線部分を接続)

績の把握、融通による省エネやCO₂削減効果等の把握と共有化ができるものとなっている。

水素供給ネットワークは、各エリアの水素需給のアンバランスを解消するとともに、より効率的、より安定的な水素の融通を目指している。また、水素融通により、水素製造装置の停止または稼働低下による大きな省エネルギーが期待できる。

実証研究では、石油精製から石油化学、石油化学から石油精製、石油化学から石油化学、および石油精製から石油精製への水素融通を確認した。これにより、域内コンビナートで新たに108万Nm³/dの副生水素の有効利用が可能となった。

4.2.2 低純度水素の大規模高効率回収システム技術開発

石油精製、石化装置においては、70%程度と低純度の水素が副生されそれぞれの事業所で自家燃料として使用していた。本研究開発では、膜分離による低純度水素から大規模・高効率に高純度水素を回収するプロセス(図10)の設計・開発を行うものであり、実証化設備を図11に示す。

今回開発したシステムの特徴は2つある。1つは、水素純度、圧力、含有不純物が異なる複数の副生ガスから、同程度の圧力を有する97%の高純度水素を得ることが可能なシステムであること。もう1つは、分離膜本数を増減することな

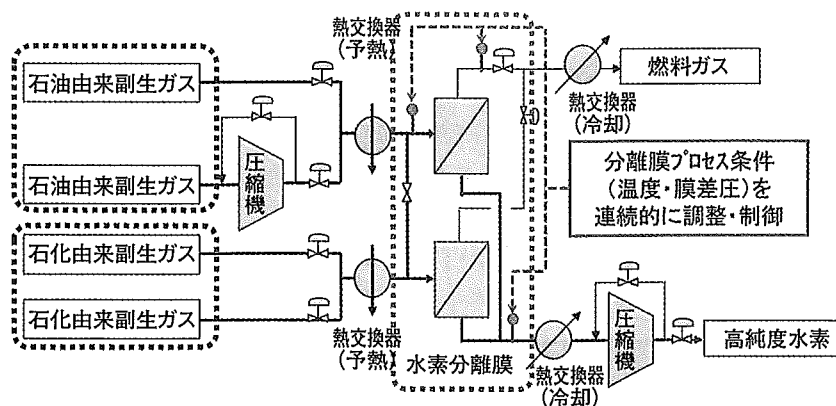


図10 プロセスフロー

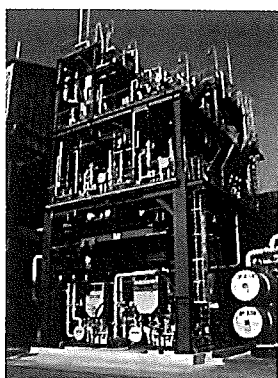


図 11 水素回収実証化設備

く、膜プロセス条件を連続的に調整制御し、組成と量変動する副生ガスから安定的に高純度水素の回収が可能なシステムであることである。

実証研究では、回収率 90% 以上で、純度 97% 以上の高純度の水素回収ができる技術にめどをつけた。当初目標の複数の副生ガスより、同程度の圧力を有する高純度水素を安定的に回収可能なシステムであることを確認し、最小負荷から最大負荷まで、分離膜を増減することなく、プロセス条件を連続的に調整制御することで安定的な高純度水素回収が可能なシステムであることも確認した。

4.2.3 高純度高圧水素供給システム技術開発

このシステムの開発内容は、石油精製および石油化学で利用されている大量の水素ガスから、工業用またはクリーンな燃料用等の高純度高圧水素ガスを精製し、精製時の副生水素リッチガスを燃料とする水素エンジン発電装置から、当該高純度高圧水素供給システムで使用する電力を供給することにより、環境低負荷かつ低コストの高純度高圧水素供給システムの構築を行うものである。実証化設備の構成図と外観を図 12、図 13 に示す。

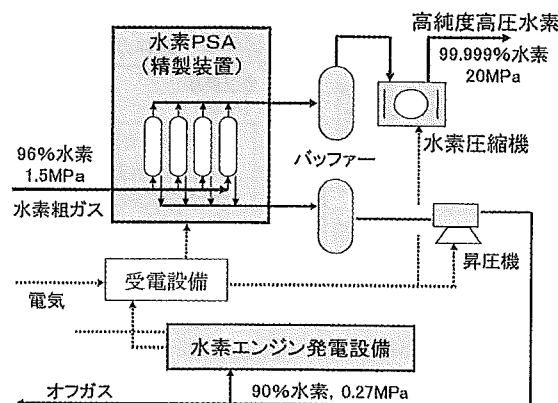


図 12 システム構成図

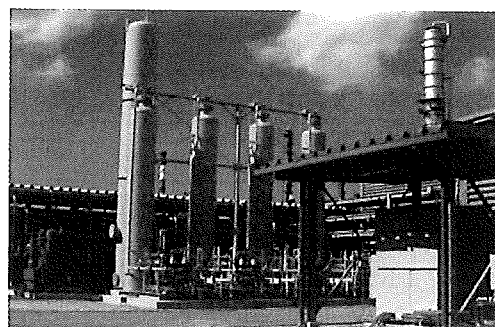


図 13 高純度高圧水素供給システム実証化設備

実証研究では、コンビナート由来の複数の水素発生源を原料とし、PSA (Pressure Swing Adsorption) や高圧圧縮機等プロセスの基本性能を検証し、純度 99.999% 以上の高純度高圧水素が得られる基本性能を確認した。また、2つのタイプの異なる水素エンジン発電機を設置し、改良を加えながら長時間の実証試験を開始した。

なお、原料となる水素粗ガスの圧力が 1.5MPa と低いにもかかわらず、PSA から極めて高純度の水素を取り出しているところは、このシステムだけである。

5 おわりに

本研究開発により、未利用の分解 C4 留分を原料として、クリーン燃料と高付加価値化学原料のプロピレンを高効率で生産できる技術、および副生水素を集積し、大規模に高度活用するための、高純度回収技術、安定供給システムの基盤を確立した。実証化完了後は、省エネルギー 7 万 kJ/年、CO₂ 排出削減 19 万 200t/yr の目標達成が可能との見込みを得た。また、分解 C4 成分高度活用技術開発および水素統合精製高度化技術開発の研究により基本的な性能・機能確認を行い、多くの成果と新たな知見を得ることができた。今回の研究開発による特許出願は 15 件である。

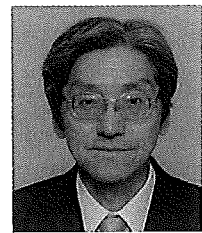
今後は、分解 C4 中の不純物濃度等、さまざまなデータ解析や長期間運転における機能評価を行う必要があり、環境変化に対応した各種条件での信頼性や安定操業の面から見たシステム性能の検証を行う。

なお、本研究開発は、経済産業省の支援を受けて石油コンビナート高度統合運営技術研究組合が行っている石油精製高度機能融合技術開発 (RING III) の一環として行ってきたものである。

コンビナート原料 多様化最適供給 技術開発

水島地区事業

笹木 敏行



Toshiyuki SASAKI
JX 日鉱日石エネルギー
(株)水島製油所製油2グ
ループ担当シニアマネー
ジャー。1974年工学院
大学専門学校応用化学科卒業。70年日本鉱業
(現・JX 日鉱日石エネルギー) 入社。「歴女」
ならぬ「歴中年」。歴史推理の中でも「邪馬台
国ファン」。その他趣味多数。連絡先：
712-8053 岡山県倉敷市呼松 1-5-18 (勤務先)/
E-mail: toshiya.sasaki@noe.jx-group.co.jp

1 はじめに

本研究開発は、水島コンビナート内の事業所間において、技術・設備や各種留分の融通といった従来の概念にとらわれず、お互いの原料調達においても高度に融合されたプロセス・運営形態を構築するための生産技術開発を行うものである。

要素技術としては、①天然ガスコンデンセートの一括脱硫技術、②灯油・軽油留分のエチレン装置原料としての活用技術、③エチレン装置分解残油の石油精製熱分解装置による白油化技術、④石油・石化原料を最適供給するシステム開発の4分野からなり、全体概要を図1に示す。参画会社は、新日本石油精製(株)、(株)ジャパンエナジー、三菱化学(株)、旭化成ケミカルズ(株)、山陽石油化学(株)の5社であり、図2に示すように水島コンビナート内での水島地区の一角を占めている。

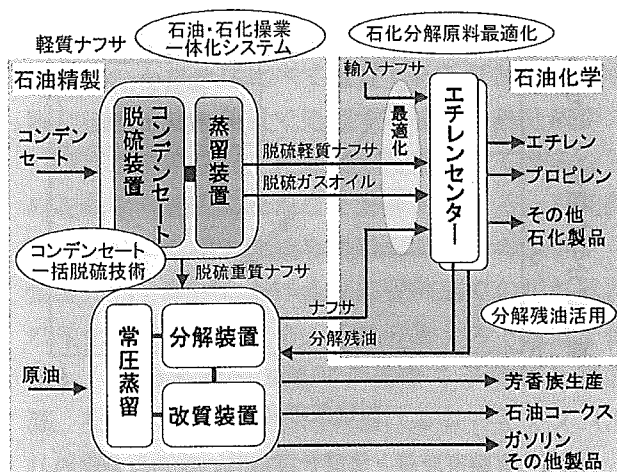


図1 コンビナート原料多様化最適供給技術開発概要

2 水島コンビナートの概要

水島コンビナートは、本四架橋瀬戸大橋のふもと岡山県倉敷市に位置する西日本最大のコンビナートである。広さは28.9 km² (東西約9.5 km, 南北7.3 km)、主要事業所数は270であり、工業地域の製造品出荷額は4兆4200億円(2008年度)と京葉コンビナートに次いで全国第2位、岡山県全体の約50%を占める。

原油処理能力、エチレン生産量、粗鋼生産量とも全国の約10%を占め、自動車産業も有するユニークなコンビナートである。また「晴れの国おかやま」にふさわしく、降雨量1 mm未満の日数は全国一多く、「高梁川の水量は豊か」、日本では「地震の最も少ない」地域でもあり、操業環境に恵まれた地域である。

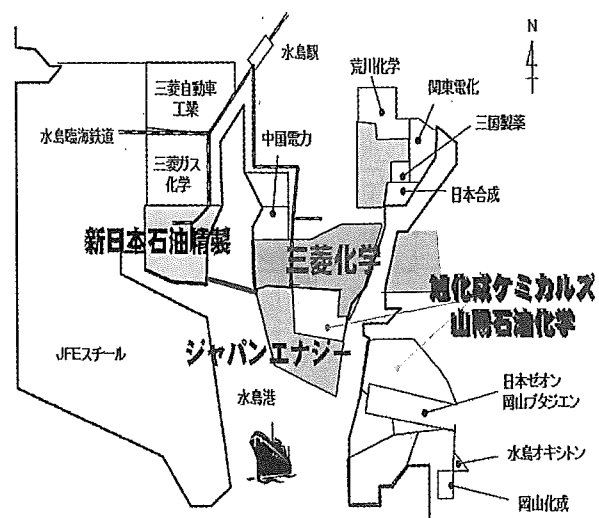


図2 コンビナート企業配置図(水島地区)

3 技術開発の背景・目的

今後、限りある資源とアジアの新興国での需要増により、軽質ナフサおよび重質ナフサの確保はより困難になると予想されており、石油・石化原料の多様化が求められる。そこで、新規原料としてこれまで国内では活用が進まなかった天然ガスコンデンセートを精製処理し、ナフサ、灯油、軽油のエチレンクラッカー原料および芳香族生産のための接触改質装置原料を高効率で安定的に製造し、最適供給すると同時に、コンビナート全体最適化のための効果的留分活用の研究・開発を行うことを目的とした。

4 事業内容と成果

4.1 新規一括脱硫技術開発

天然ガスコンデンセートの一括脱硫技術は、コンデンセートを複数に蒸留分離することなく一括で脱硫し、設備投資および運転コストの低減を図る、世界で初めてのプロセスである（図3）。それゆえ、反応温度、塔内流速等の最適反応条件は未知の領域である。従って、事前にコンデンセートの詳細分析およびパイロット試験を実施した。

コンデンセートは、従来石油精製で使用してきた原油とは性状が大きく異なり、

- ① 400℃以上の重質分の含有量が少ない
 - ② 軽質留分側（特にC5から150℃ナフサ留分）に硫黄分の含有量が偏在している（図4）
 - ③ コンデンセートが含有している硫黄分は、メルカプタン類、ジスルフィド類が主体である
- などの特徴があることがわかった。この性状差に

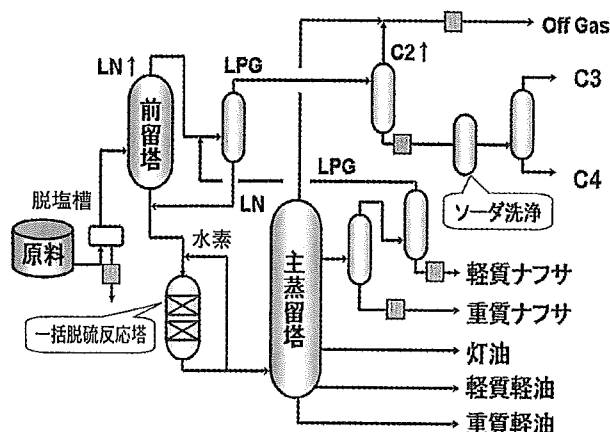


図3 新規一括脱硫設備概略フロー

着目して一括脱硫プロセスを確立すべく取り組んだ。

脱硫性能については、パイロット装置（実験室）にて確認し、反応温度 300℃ レベルで軽油の硫黄分濃度 10 wtppm（サルファーフリー）達成が可能となることがわかった。図5にその結果を示すが、実験室レベルの評価結果と実証化運転での実績値がよく合致しており、事前評価が信頼できることを示している。

また実証化設備による、一括脱硫後の各留分における硫黄濃度の実績を図6に示す。軽油留分の硫黄分 7.4 wtppm のときに軽質ナフサ、重質ナフサ、灯油留分とも 1 wtppm 以下であり、この結果から軽油留分の硫黄分に合わせた反応温度調整により一括脱硫が可能であることがわかった。

さらに、パイロット装置により、従来のナフサ・灯油・軽油等に分離した後にそれぞれに処理する単独脱硫反応油と、一括脱硫反応生成油を分留したそれぞれの成分を詳細に分析し、一括脱硫

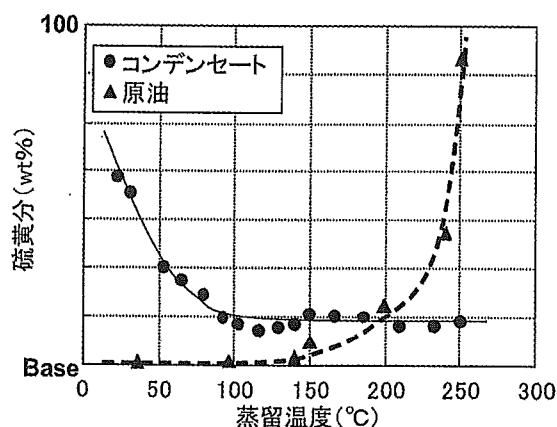


図4 コンデンセートと原油の留出温度と硫黄含有量

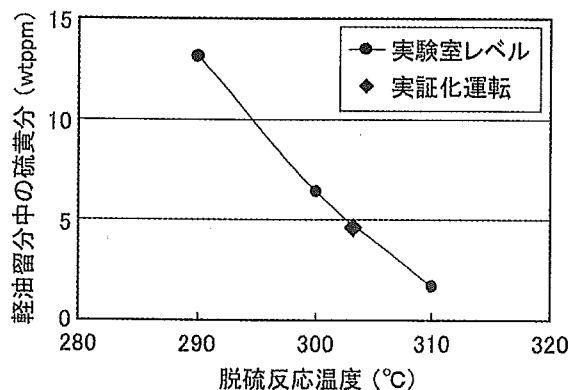


図5 実験室評価と実証化運転時の軽油留分中の硫黄濃度

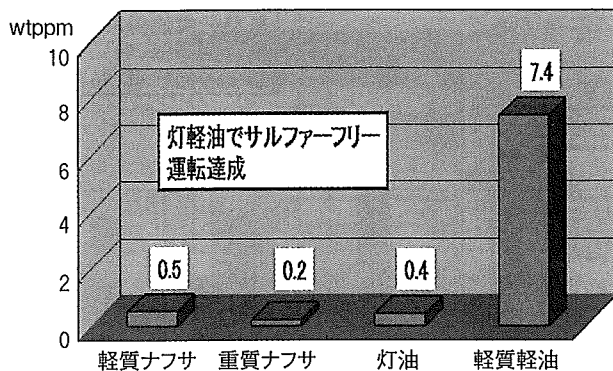


図6 一括脱硫後の各留分硫黄濃度

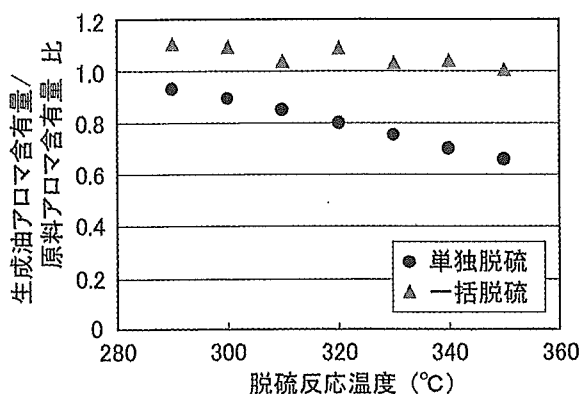


図7 ナフサ留分のアロマ含有量の変化

の反応、そのプロセスの特徴を明確化した。図7に示すように、一括脱硫プロセスでは、油中に存在する芳香族分の脱硫反応に伴う挙動が、従来の単独脱硫プロセスと異なり、ナフサ留分中の芳香族分の低下率が低い傾向を示し、接触改質装置原料として有利なナフサであることがわかった。

コンデンセートの精製分離設備は、ジャパンエナジー水島製油所構内に設置され、各留分の送液が行われており、コンビナート一体運営の中心となっている。実証化設備の全景を図8に示す。

4.2 石化原料多様化対応技術開発

従来のナフサに比べて重質である灯油・軽油を新たにエチレン装置で処理する場合、熱分解炉での汚れが加速され、連続運転時間が短くなるなどの運転阻害要因になることが考えられる。石化原料として、灯油・軽油を使用した場合のエチレン装置の熱分解炉における反応管内部での汚れ状況の変化を確認するため、汚れ評価テスト装置を製作し、熱分解炉内で温度が異なる予熱部と輻射部、ならびに反応管出口におけるコーキング（汚れ評価）試験を実施した。

炉内温度が低い予熱部での汚れ度合いは、軽質

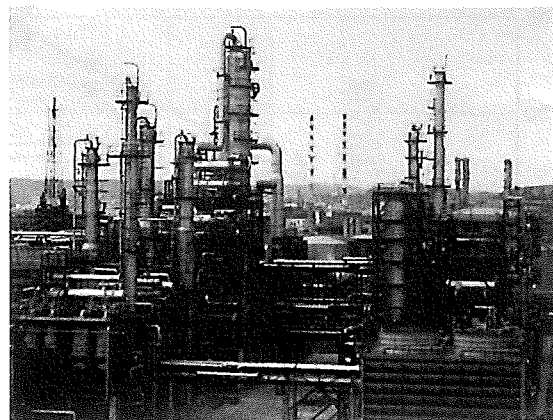


図8 原料多様化実証化設備

ナフサ、灯油では問題にならないが、軽油留分は汚れが進行することから注意が必要となる。輻射部での汚れ度合いは、運転（熱分解）温度を低く設定することで、石化原料として軽油を使用した場合にも汚れを緩和できることがわかった。

しかし反応管出口の汚れ度合いは、灯油・軽油使用時はコーク付着量が大きく増加し、その傾向は運転（熱分解）温度が高いほど顕著となる結果が得られた。図9にその結果を示すが、横軸のプロピレン対エチレン比が小さいほど運転温度が高いことを示しており、それに伴いコーク付着濃度が増加していることがわかる。石化原料として灯油・軽油を使用した場合、反応管内部での汚れに加えて、反応管出口に位置する熱分解ガスの急冷熱交での汚れ増加にも十分注意する必要があることがわかった。

一方、灯油・軽油を原料とした場合のエチレン装置熱分解炉での全留分の収率を把握するため、

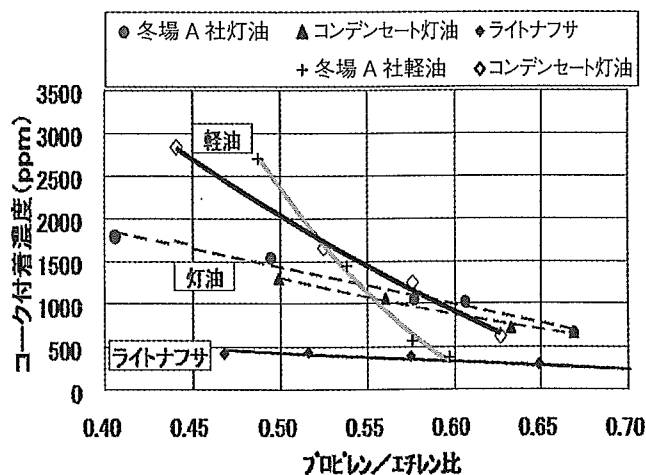


図9 反応管出口のコーキング付着濃度

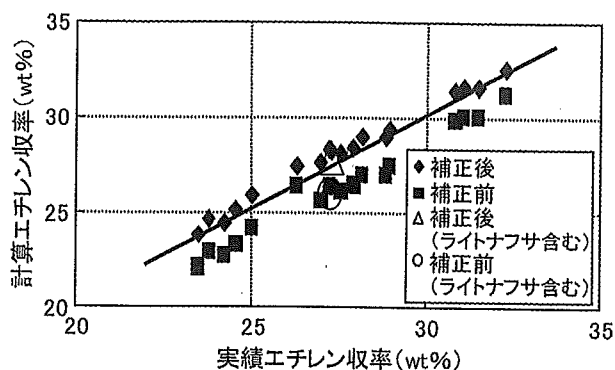


図10 エチレン装置収率予想モデルチューニング状況

実機エチレン装置より直接熱分解留分をサンプリングできる装置を製作し、実際にサンプリングを実施した。

また、エチレン装置シミュレーターを活用し、灯油・軽油性状をもとにこれを熱分解したときの収率予測モデルを検討し、上記の実サンプリング結果より、シミュレーターのチューニングパラメータである、輻射管出口温度、圧力等の補正を行った。図10に示すとおり補正後の計算収率値は実収率とよい一致を示しており、シミュレーターの精度が向上していることがわかる。

さらに、このモデルをもとにコンデンセートスプリッターにおける灯油とヘビーナフサのカットポイント変更に伴う灯油の分解収率の変化、灯油と軽油のカットポイント変更に伴う軽油の分解収率の変化を検討したが、分解温度が支配的でありカットポイント変更による有意差は見られなかった。

4.3 エチレンボトム油活用生産技術開発

エチレン装置の副産品で最も重質なエチレンボトム油（分解重油）は、石化工場内の燃料等で使用されてきたが、エチレン装置の原料多様化により増加が予想される。エチレンボトム油のディレードコーカー装置（熱分解装置）原料化の可能性について、原料性状、熱分解性、分解生成物性状（熱分解油と熱分解コークス）、運転阻害要因の各観点から検討を実施した。

エチレンボトム油は、原料性状としては非常に安定しているが、一方で蒸留性状が軽く、ディレードコーカーの主蒸留塔のボトム温度が低下する懸念があったため、主蒸留塔ボトム温度のシミュレーションを実施した。その結果、運転温度維持のためには加熱炉をたき上げる必要があり、加熱

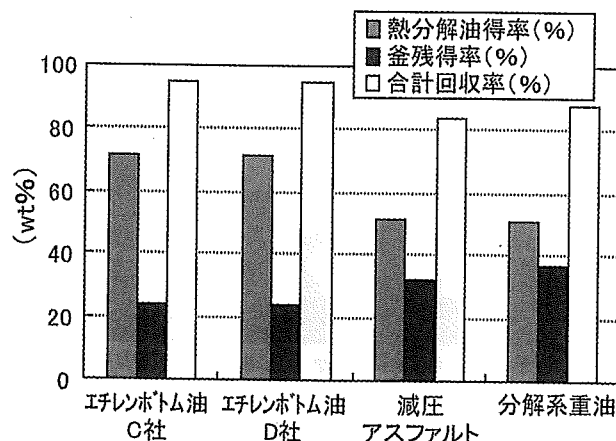


図11 エチレンボトム油の熱分解性

炉に大きな負荷がかかることがわかった。

熱分解性については、従来のディレードコーカー運転条件を反映し、熱分解実験装置により評価した。エチレンボトム油では、減圧アスファルト、分解系重油に比べ高い熱分解油得率、低い釜残得率および両者の合計回収率が高いことも特徴である（図11）。

また、エチレン装置での処理油が重質化した場合にも熱分解性には大きな差異はなかった。このことから、ディレードコーカー装置の活用により、エチレンボトム油を白油化することが可能であることが確認され、白油増産4万～6万kl/yrの可能性が示唆された。

熱分解で得られた熱分解油と熱分解コークスの分析を実施した。エチレンボトム油は硫黄分や窒素分といった不純物濃度の低い原料であり、これらを反映して熱分解油も熱分解コークスとも不純物濃度が非常に低い値のものが得られた。これは、環境負荷の低い燃料用コークスとなることを示唆している。熱分解油はアロマ含有率の高い油

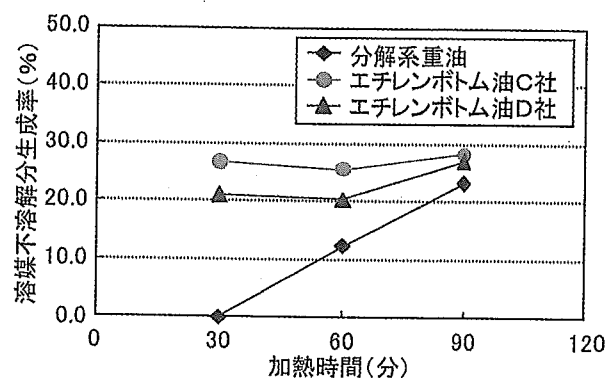


図12 コーキング物質の生成率比較

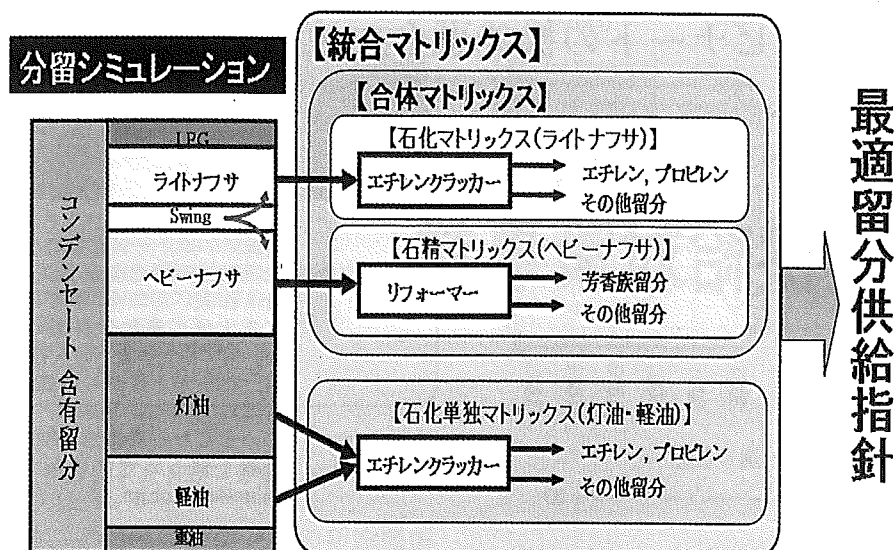


図13 石油・石化原料供給操業システム概要

であること、そのナフサ留分の半分以上が二環アロマであることがわかり、新規用途が期待できる。

一方、エチレンボトム油には、アスファルテン分や残炭分が多く含まれることにより、ディレードコーカー加熱炉でのコーキングが懸念されるため、コーキング性の検討を実施した。図12に示すように、エチレンボトム油は分解系重油と比較して、コーキング原因物質の析出が起きやすく、析出抑制の対応が必ずしも容易ではなく、実証化への課題が抽出された。

4.4 石油・石化原料供給操業システム開発

コンビナートの一体運営を目指す一環として、原料となるコンデンセートの入手から、留出品の各社への供給までの一体化・最適化を実現させるべく、総合的な実証化運転の方針を見定めるシステムの構築を行った。図13に示すように、コンデンセートの分留シミュレーションモデルを構築し、そのシミュレーション結果をもとに、石油精製の接触改質装置（リフォーマー）シミュレーターおよび石油化学のエチレン装置シミュレーターを駆使し、装置評価結果をマトリックス化した。最終的には「統合マトリックス」として整理、経

済性を総合的に評価し、最適操業指針作成を可能とした。統合マトリックスの実用性は線形計画法（LP：リニアプログラミング）により検証した。

5 おわりに

本研究開発により、石油・石化原料多様化のため天然ガスコンデンセートを導入し、ライトナフサより重質な留分を、一括で脱硫する世界初の試みを行い、その基本性能を確認した。また、実証化研究設備から得られた灯油・軽油留分を石化原料化するための基本技術を確認できた。実証化完了後は、省エネルギー 4300 kJ/yr（原油換算）、CO₂ 排出削減 1 万 1400 t/yr の目標達成が可能となる見込みを得た。今回の研究開発による特許出願は 8 件である。

今後は、新規一括脱硫触媒の長期運転での性能解析、コンデンセート分離の最適化、石化原料多様化技術およびエチレンボトム油の活用研究を継続し、プロセス性能を確実なものとしたい。

なお、本研究開発は経済産業省の支援を受けて石油コンビナート高度統合運営技術研究組合が行っている石油精製高度機能融合技術開発（RINGⅢ）の一環として行ってきたものである。

ペトロテック第33巻第10号768～772ページ
「コンビナート副生成物・水素統合精製技術開発
―千葉地区事業―」の中の図を、以下のとおり
訂正いたします。

【769 ページ 図5】

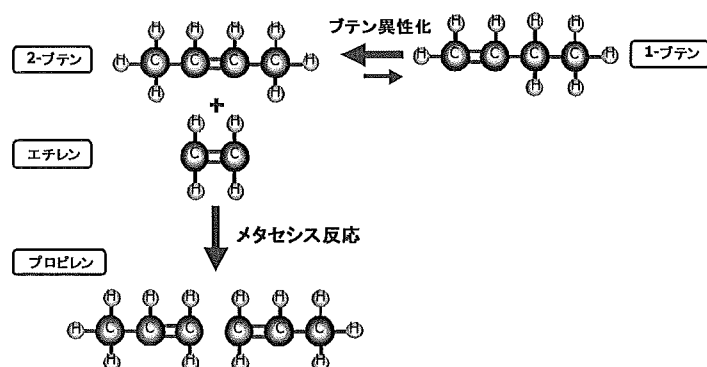


図5 メタセシス反応

ペトロテック第33巻第10号773～777ページ
「コンビナート原料多様化最適供給技術開発
―水島地区事業―」の中の図を、以下のとおり
訂正いたします。

【774 ページ 図4】

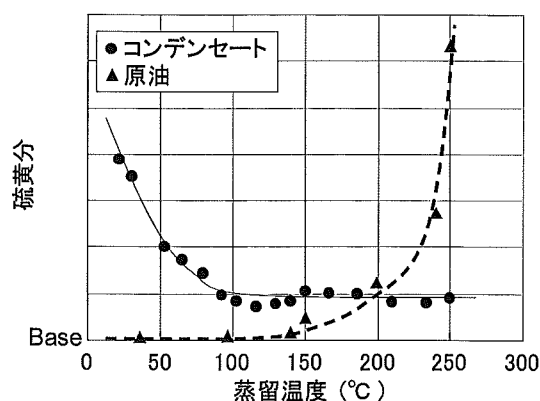


図4 コンデンセートと原油の留出温度と
硫黄含有量