

日本のコンビナートが変わる (石油コンビナート高度統合技術開発)

「石油コンビナート高度統合運営技術研究組合 (RING)」は、石油産業及び石油化学産業等の 20 社により平成 12 年 5 月に設置され、コンビナートの国際競争力強化を目指して活動しており、既に平成 12 年度から 14 年度までの第 1 次研究開発事業 (RING I) に関しては本誌 67 (3)、2003 に掲載されている。今回は、第 2 次研究開発事業 (RING II) として、平成 15 年度から 17 年度までの 3 年間で実施された、コンビナートにおける新たな環境負荷低減対策技術の確立等の研究開発成果について報告していただく。更に、園田氏には第 3 次研究開発事業 (RING III) として、現在進められている平成 18 年度から 21 年度までの計画に関しても触れていただく。本企画が日本の製造業の現状と将来を理解する一助になればと思います。

(編集担当：塩島壯夫)†

RING 事業とコンビナート高度統合

園 田 公 一

1. はじめに

コンビナートを取り巻く経営環境は、原油価格の高騰、中東・中国・インドなどでの石油精製・石油化学大型コンプレックスの建設・稼動による低価格製品との競争、さらに CO₂削減に代表される地球環境問題対応等厳しさを増している。このような中で、各社とも生産性の抜本的強化により強靱な経営基盤を確立すべく懸命な努力を続けているが、熾烈な国際競争に立ち向かうには、一社単独での合理化・効率化には限界がある。このため、製油所や企業の枠組みを越えた、複数製油所間や石油化学等の異業種間における高度な一体的運営の研究開発を進めるべく、石油コンビナート高度統合運営技術研究組合 (RING) は、2000 年度から「コンビナート・ルネッサンス事業」を経済産業省からの支援を受けて行ってきた (図 1)。

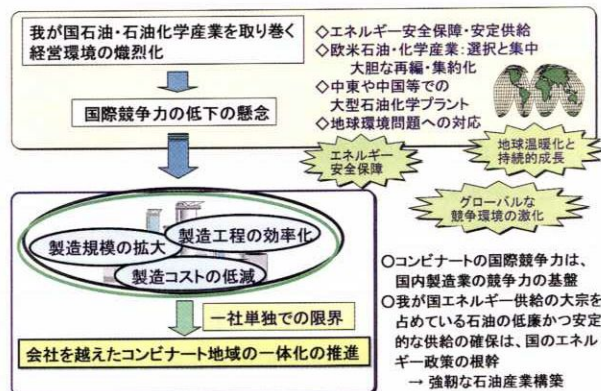


図 1 RING 事業の背景

2. コンビナートルネッサンスの歩み

2000 年度から 3 年間にわたり補助事業として実施してきた RING I (石油精製高度統合運営技術開発、事業費約 200 億円) では、石油精製・石油化学における共同運用のインフラ整備等、企業間連携における基盤整備を中心として進めた (図 2)。

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、活動を通してコンビナート企業間に強い連帯感、

Koichi SONODA

1972 年 九州工業大学 工業化学科

現在 石油コンビナート高度統合運営技術研究組合 技術部長
連絡先；〒105-0003 東京都港区西新橋 2-19-5 カザマビル

E-mail sonoda@ring.or.jp

URL http://www.ring.or.jp

2007 年 1 月 30 日受理

† Shiojima, T. 平成 17, 18 年度化工誌編集委員 (5 号特集主査)
出光興産 (株)

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・利用する技術開発。

② 千葉地区①

「コンビナート先端的複合生産技術開発」

参加会社：出光興産・三井化学・住友化学

製油所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するとともに、石油化学原料を多様化しつつ、余剰留分や副生成物を高度に活用する技術開発および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開発。

③ 千葉地区②

「副生成物高度異性化統合製造技術開発」

参加会社：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開発。

⑥ 水島地区②

「熱分解軽質留分統合精製処理技術開発」

参加会社：ジャパンエナジー・旭化成ケミカルズ・山陽石油化学

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油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技術開発。

⑦ 周南地区

「コンビナート原料副生成物マルチ生産技術開発」

参加会社：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

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ならびに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。

(2) 総合的エネルギー効率利用

従来、活用されることなく廃棄されていた冷熱エネルギーを製油所・石油化学工場等の複数の設備で最大限に活用するとともに、水素製造装置から大気中に排出されている炭酸ガスを冷熱利用により回収し、石油化学原料として有効活用するための総合的エネルギー効率利用技術の開発を実施した。

④ 堺・泉北地区

「冷熱・副生ガス総合利用最適化技術開発」

参加会社：東燃ゼネラル石油・新日本石油精製・三井化学・大阪ガス

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技術開発。

⑤ 水島地区①

「副生炭酸ガス冷熱分離回収統合利用技術開発」

参加会社：新日本石油精製・三菱化学・ヴェテック

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）の冷熱を用いて、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開発。

4. コンビナート高度統合の新展開

(1) RING III 事業

2000年度に開始し2005年度まで、RING I, II と実施してきた研究開発事業は、コンビナートの再生と新たな展開に向けて大きな役割を果たすとともに、我が国の製造産業力の強化や地域の発展に大きく貢献してきた。

石油・石油化学産業を中心としたRING事業は、異業種連携による大型研究開発の実証化を国内で初めて具体化させたものであり、また、石油精製・石油化学・化学・ガスなど異業種の人達が、同じ土俵で自由に議論し互いに智慧を出し合う場ができる中で、新たな創造が生まれ、新技術への挑戦や地球環境問題にも素早い取り組みが出来るようになってきた。このような異業種の高度統合に関わる実証化事業の成功が、その後の各種産業間連携や異業種省エネ連携等の取り組みにつながってきたとも言える。各地区においては、これらの取り組みによる相乗効果により、コンビナート競争力強化を基盤とした製造産業力の向上に大きく貢献していくものと考えている。また、RING I, II 事業を通じて実証された技術は、類似の装置・システムを有する他地区のコンビナートへも波及可能なものであり、全国レベルでの競争力強化に大いに貢献することが期待される。

しかし、安定供給に対する懸念を背景とした昨今の原油価格の高騰や中東・アジアにおける大型石油化学プラントの新增設に伴う市場環境変化等、エネルギー安全保障に対する課題や国際競争の激化が進展する中、我が国石油・石油化学産業が厳しい競争を勝ち抜くためには、アジアトップレベルの国際競争力確保に向けた、更に大胆な取り組みが必要不可欠である。競争力強化の取り組みを加速させる

ためには、これまで進めてきた石油コンビナート域内の企業連携を基盤とし、原料供給から石油化学原料等の生産および用役に至る全体を捉えて、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である。

昨年、経済産業省により策定された「新・国家エネルギー戦略」は、

- ① 国民に信頼されるエネルギー安全保障の確立、
- ② エネルギー問題と環境問題の一体的解決による持続可能な成長基盤の確立、
- ③ アジア・世界のエネルギー問題克服への貢献

を目標としているが、その具体的取組みを構築する「エネルギー技術戦略マップ2006」において、コンビナートの高度統合技術は重要な技術課題と位置づけられている。

このような認識の下、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、単独企業のみでは達成困難な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・実証化の取り組みを推進することとした(図4)。

新事業は、新たに経済産業省からの支援を受けて、2006年度から2009年度までの4年間にわたり、RING III(石油精製高度機能融合技術開発)事業として全国3地区の石油コンビナートで、組合員15社による共同研究開発を実施する。その概要は以下のとおりである。

◇石油・石化原料統合効率生産技術開発(鹿島地区)

参加会社：鹿島石油、三菱化学、JSR、鹿島アロマティックス

石油精製・石油化学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(コンデンセートからのナフサ、輸入ナフサおよび石油化学C₅留分)を一括して脱硫し、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、プロピレン生産の原料となるナフサ留分を、連続蒸留により効率的に最適分離・供給する一連の技術開発(図5)。

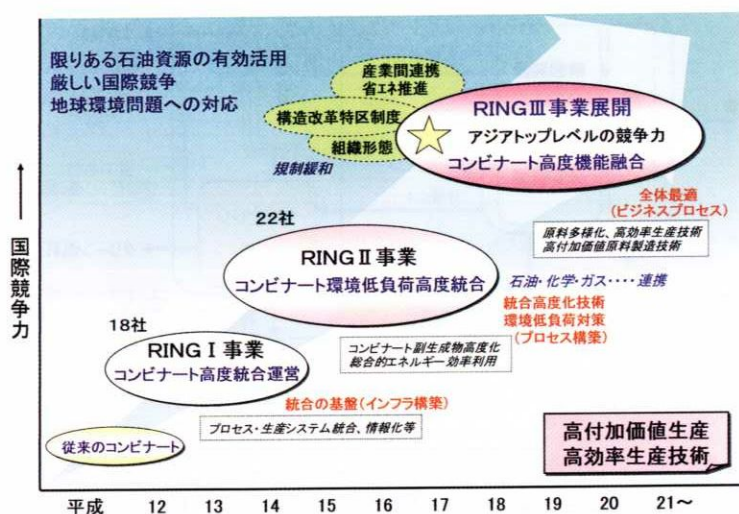
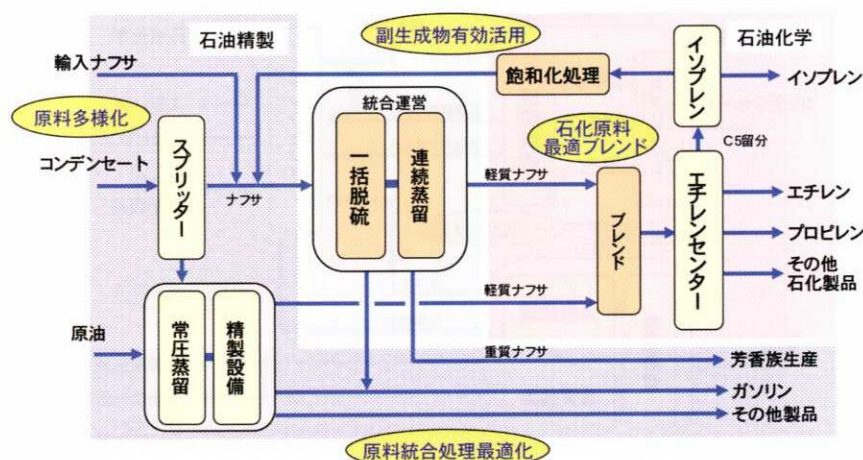


図4 RING事業の新展開



鹿島石油、三菱化学、JSR、鹿島アロマティックス

図5 石油・石化原料統合効率生産技術開発(鹿島地区)

◇コンビナート副生成物・水素統合精製技術開発（千葉地区）

参加会社：出光興産，コスモ石油，極東石油工業，三井化学，住友化学，丸善石油化学，大陽日酸
コンビナート域内工場間での連携・機能融合の更なる高度化により，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，クリーン燃料生産と組み合わせ高付加価値化学原料のプロピレンを省エネ，高効率で生産できる技術開発，並びに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（図6）。

◇コンビナート原料多様化最適供給技術開発（水島地区）

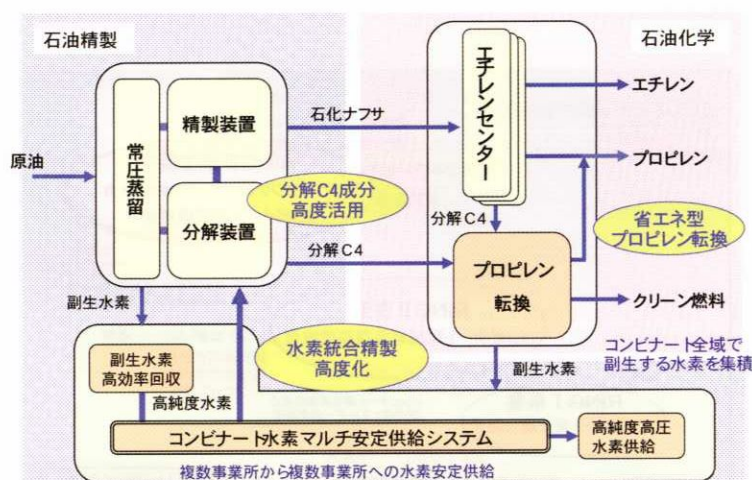
参加会社：新日本石油精製，ジャパンエナジー，三菱化学，旭化成ケミカルズ，山陽石油化学
コンビナートの石油精製・石油化学原料多様化，ベストミックスのため，新たにコンデンセートを精製処理し，ナフサやガスオイル等のエチレンクラッカー原料およびガソ

リンや芳香族生産のための改質装置原料を高効率で安定的に製造し，最適供給する技術開発および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（図7）。

（2）更なる高度統合に向けて

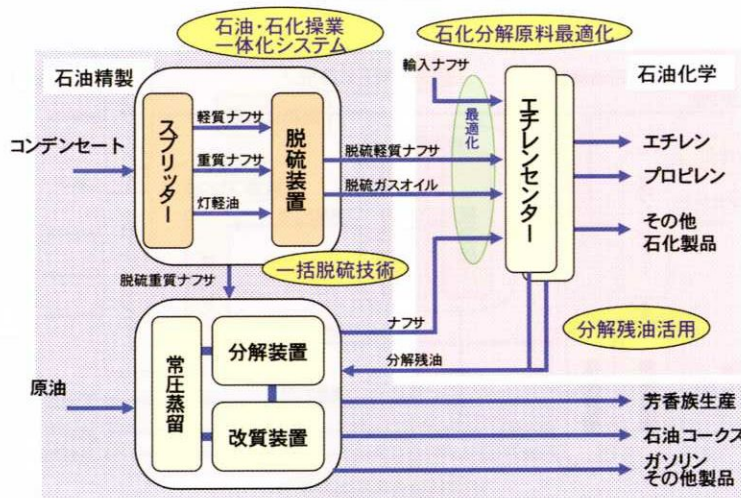
これまで6年間にわたって，RING I，II事業を通じて世界でも類を見ない技術開発を実施し，わが国コンビナートの競争力強化に多大な成果を上げてきた。しかし，アジアを中心とする世界経済の発展に伴い，石油・石油化学産業を取り巻く競争環境は一層その熾烈さを増し，さらなる競争力強化に向けた取り組みが待ったなしの状況となっている。

このような中，異業種・複数事業所連携によるRING III事業は，原料ソースの拡大や未利用の副生留分の高付加価値素材化，水素の集積・活用による重質油脱硫・高品質製品の生産などの実証化を目指している。これらの実証化は，限られた石油資源の有効活用，ノーブルユースの拡大に資するものであり，省エネルギー技術を含むその成果は，当



出光興産、コスモ石油、極東石油工業、三井化学、住友化学、丸善石油化学、大陽日酸

図6 コンビナート副生成物・水素統合精製技術開発（千葉地区）



新日本石油精製、ジャパンエナジー、三菱化学、旭化成ケミカルズ、山陽石油化学

図7 コンビナート原料多様化最適供給技術開発（水島地区）

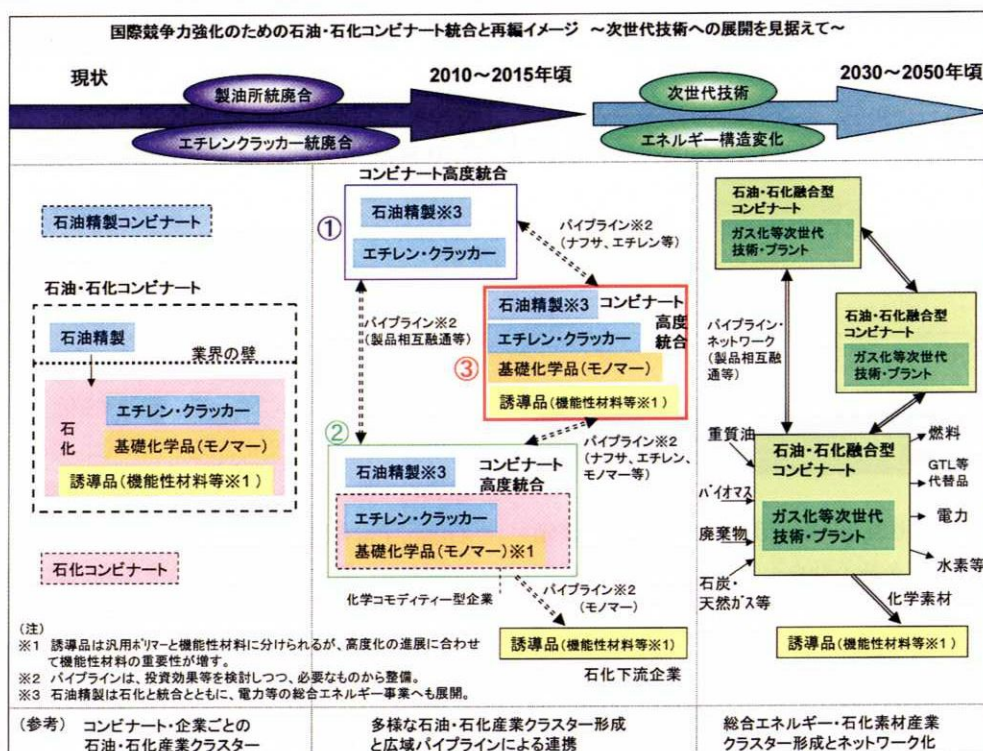


図8 石油コンビナート次世代技術への展開

該地区のみならず類似のコンビナートへの波及が大いに期待される。これらの成果を積み重ねることにより、強靱な石油精製を中心としたコンビナートが、我が国の製造産業力の強化に大きく貢献するものと確信している。

わが国の製造産業力を強化するためには、コンビナートが中核となって石油精製・石油化学にとどまらない産業間連携を進め、エネルギー問題と環境問題に対応しつつ競争

力を強化していくことが重要である。このような観点から、コンビナート高度統合研究会報告に示された超長期を見据えた高度統合のあり方と次世代技術は、今後の方向性を示唆するものとする(図8)。

本研究開発事業は、石油コンビナート高度統合運営技術研究組合(RING)が経済産業省からの支援を受けて行っているものであり、関係者の方々に深謝する。

分解オフガス高度回収統合精製技術開発

安田 匡男

1. 目的 (背景・目的)

内外の競争激化により厳しい経営環境が続く中、鹿島地区では、コンビナート各社の独自の合理化検討に併せて、コンビナートの競争力強化を目的として石油精製と石油化学を中心とする相互融通配管を利用したインテグレーションによる合理化策の検討を続けてきた。その中で有望な案件は実行に移して一定の成果を得ているが、競争力向上のためには、さらなる合理化策を策定し検討することが必要であった。

鹿島地区の鹿島石油(株)と三菱化学(株)は、コンビナート合理化対策の一環として、平成12年度に石油コンビナート高度統合運営技術研究組合に参画し、第1次研究開発事業(RING I)の技術開発を行った。その結果、平成12～14年度の3年間の計画で、石油精製/石油化学間のインテグレーションの強化だけではなく、副生成物の相互有効活用を深めることを目的とした「副生成物高度利用統合運営技術の開発」を行うことにより副生物の高付加価値化を実現する成果を得ている。

RING Iの成功より、鹿島地区で有効に活用されていない留分のさらなる高度利用化策について検討を行った結果、石油精製での燃料利用に留まっている分解オフガスから石化原料であるオレフィン留分を効率的に回収し、石油化学で高付加価値原料として活用することができれば、未利用留分の高度利用化による新たな有効活用に繋がり最も効果的と考えられた。

この分解オフガスには相当量のエチレン、プロピレンが含まれているにもかかわらず、未利用のままであるため、この留分を効率的に回収できれば、石油化学の高付加価値原料として、大幅な資源の有効活用が可能となる。

また、この回収に際して、石油精製と石油化学が隣接しているコンビナートの立地を活かし、分解オフガスを石油精製側で個々のオレフィン化合物に分離するのではなく、石油化学側の既存の設備を有効に活用できれば、きわめて合理的且つ経済的な回収技術となり、燃料評価のオフガスからオレフィンを回収することでコスト競争力の強化に繋がることとなる。

更に、本技術は国内での実施例が無く、この技術開発が実現すれば、石油精製の副生オフガスからのオレフィン留分回収策として、鹿島地区以外のコンビナートにおいても広く適用できる可能性があり、石油化学と連携した国内コンビナートの競争力向上に繋がることが期待された。

このような経緯から、鹿島地区の鹿島石油と三菱化学は、経済産業省の支援を受けてコンビナート高度統合運営技術研究組合が実施する第2次研究開発事業(RING II)として、平成15年～17年度の3年間にかけて鹿島石油で副生するオフガスからオレフィン留分を合理的に精製・回収する、「分解オフガス高度回収統合精製技術開発」を行った(図1)。

ここでは、研究開発において得られた成果および石油精製と石油化学の組み合わせで総合実証研究を実施した結果について報告する。

2. 研究開発の概要

鹿島地区の「分解オフガス高度回収統合精製技術開発」では、鹿島石油において自家燃料利用に留まっている重質油分解装置(FCC装置)の副生オフガス(分解オフガス)から、プロセス全体の安全確保の面を考慮して含有する微量不純物の除去を徹底的に行い、隣接する三菱化学の既存設備(エチレン製造設備)の余力も活用しながら合理的かつ効率的な高付加価値原料(オレフィン留分)の回収技術の開発を行った。

具体的には、以下の3つの項目について研究開発を実施し、得られた成果を活用して実証研究設備の設計、設置および総合実証試験を行った。図2に研究設備のプロセスフローを示す。

Masao YASUDA

1978年 東北大学工学部卒業

現在 鹿島石油株式会社 鹿島製油所 上席技師 兼 技術課課長 連絡先; 〒314-0198 茨城県神栖市東和田4

E-mail yasuda@kashima-oil.co.jp

2007年1月30日受理

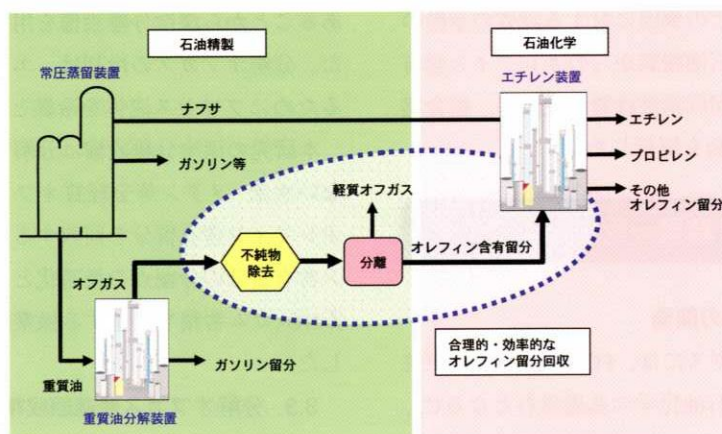


図1 分解オフガス高度回収統合精製技術開発

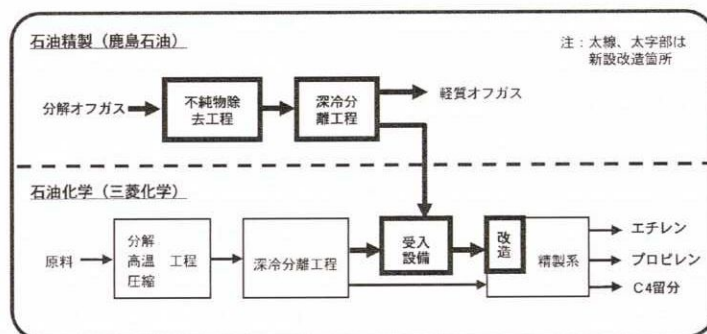


図2 分解オフガス高度回収統合精製技術開発のプロセスフロー

(1) 微量不純物除去技術の開発

分解オフガスに含まれる窒素酸化物、硫黄化合物および重金属等の微量な不純物は、分解オフガスからオレフィン留分を回収・精製する工程において悪影響を与えるため、回収工程の前で予め徹底的に除去する必要がある。特に、窒素酸化物はジエン類（ブタジエン、イソプレン等）および酸素が共存する場合には回収・精製工程の低温域でこれらと反応して不安定なNOxガムを生成し、局所的に多量に蓄積した場合には爆発を起こすことが知られていることから、可能な限り除去を行う必要がある（図3）^{1,2)}。

本研究開発では、操業における設備の安全確保の観点から、分解オフガスに含まれる窒素酸化物を徹底的に除去する技術を中心とした、微量不純物除去の技術開発・検討を

行った。

(2) 分解オフガス効率的分離技術の開発

微量不純物除去後の分解オフガスからエチレン・プロピレン等を含むオレフィン含有留分を回収する工程について検討し、オレフィン含有留分回収工程の効率化および回収条件の最適化検討を実施した。

検討により得られた成果を研究設備の設計および製作に反映して実証研究設備の設置を行い、この研究設備を活用した総合実証試験を実施した。総合実証試験では研究設備の基本性能確認および分解オフガスからオレフィン含有留分を効率的に回収する技術検討を行った。

(3) 分解オフガス最適回収精製技術の開発

オレフィン含有留分からのエチレン、プロピレン等の石化原料の精製・回収については、既存のエチレン製造装置を最大限活用するための技術開発を実施した。即ち、オレフィン含有留分に含まれる窒素酸化物等の微量不純物が既存装置に与える影響を極力回避する合理的プロセススキームを構築し、既存エチレン製造設備を有効活用し、オレフィン留分の合理的および効率的な分離回収精製技術の開発を行った。

また、検討結果を反映した設備の設置および既存エチレン製造装置への組み込みを行い、分解オフガスからのオレフィン含有留分を投入しない状態における実証研究を通し

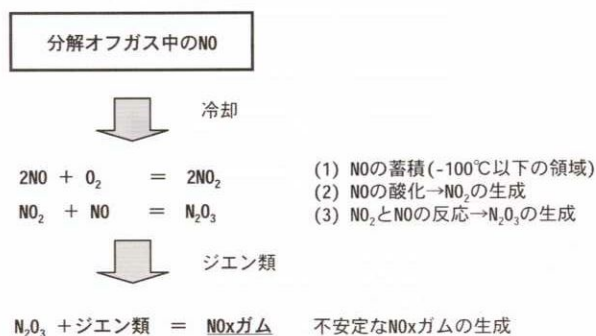


図3 NOx ガム生成のメカニズム

て、様々な既存プロセスなどの要因に対する設備の挙動の検証を実施した。さらに、石油精製からのオレフィン含有留分をエチレン製造装置の回収精製設備に投入し、総合実証研究を行う事で、その挙動を解析した。

3. 研究開発の内容と結果

3.1 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は、FCC装置の原料が主として重質油であるために石油化学の基礎原料となるC2, C3, C4のオレフィン留分とともに窒素酸化物をはじめ、窒素化合物、硫黄化合物および重金属等の微量な不純物が含まれている。また、これら微量不純物の含有量はFCC装置の原料油および操業条件等により変化する。

本研究開発では、分解オフガスからオレフィン留分を回収・精製するプロセススキームを構築する上で、窒素酸化物をはじめとした微量不純物の種類および含有量を把握することが必要不可欠であることから、FCC装置の操業条件を考慮した分解オフガスのサンプリングを行い、含有する微量不純物の同定・定量を行った(表1)。

分析検討により得られた成果から、分解オフガスに含まれる微量不純物の除去目標について、実証研究設備のプロセス特徴および石油化学の既存エチレン製造設備のプロセス上の要求を加味した検討を重ね、微量不純物毎の目標値を定めた。この目標値より、除去工程に関してプロセス検討を行い、合理的な不純物除去工程を構築した(図4)。

3.2 分解オフガス効率的分離技術の開発

微量不純物除去後の分解オフガスからオレフィン含有留分を回収する工程について、合理的なプロセスの構築検討を行った。検討の結果、分解オフガスを冷却した後に沸点の違いを利用して気液分離を行う深冷分離方式が効率的で

あることから深冷分離設備を用いたプロセスの構築を行った。分解オフガスの冷却は、エネルギー使用の効率化を図るためにプロセス流体を冷媒として利用する方法とした。

本研究の深冷分離設備は分解オフガスを冷却し、液化しない水素・メタン等を軽質オフガスとして分離することでオレフィン含有留分を回収する。軽質オフガスとオレフィン含有留分の分割点の最適化とともに深冷分離設備におけるNOxガム蓄積を回避する操業条件についても検討を実施した。

3.3 分解オフガス最適回収精製技術の開発

石油化学の既存のエチレン製造プロセスは、大きく分解工程・急冷工程・圧縮工程・深冷工程・精製工程に分けられる(図5)。

石油精製からのオレフィン含有留分は、燃料油留分に相当する重質分が含まれていないことから、既存エチレン製造装置の有効活用という観点から、燃料油留分を分離した圧縮工程以降へ供給することが合理的であるが、圧縮工程以降のどこに、どのようなプロセスを経てフィードするかについて、さらに次の2つの観点から研究開発を行った。

1点目は、微量不純物、特に窒素酸化物がオレフィン含有留分に混入した場合、可能な限りNOxガムの生成を避けるプロセスとすることである。石油精製の実証研究設備で窒素酸化物は徹底的に除去されるが、さらなる安全性を確保するために、なんらかの要因により極微量の窒素酸化物がオレフィン含有留分に混入した場合に於いても、既存エチレン製造装置でNOxガムが生成・蓄積することがないプロセススキームを開発することとした。

2点目は、既存のエチレン製造設備を活用するに当たり、改造範囲をできるだけ少なくして既存設備の能力を有効に利用するとともに、オレフィン含有留分の分離精製処理を合理的に行うプロセスとすることである。オレフィン含有留分の組成は、通常のナフサ等の炭化水素の分解炉による

表1 分解オフガスの微量不純物例

項 目		含有量
NOx	ppmv	1 ~ 5
HCN	ppmv	3
Chlorides	mg/m ³	10
NH ₃	ppmv	100
Mercaptanes	ppmw	50
SOx	ppmv	80
Dienes	ppmv	200



図4 微量不純物除去フロー

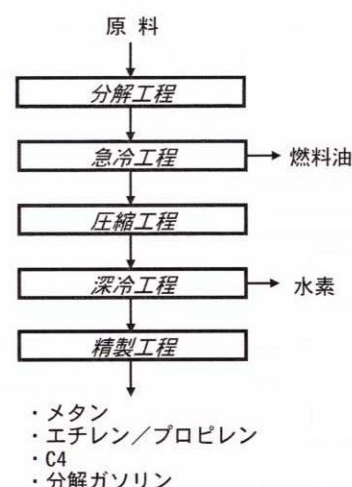


図5 エチレン製造工程

熱分解により生成する分解ガスの組成と比較して、その構成成分の比率が異なるため、既存のエチレン製造設備における分離・精製装置に、部分的に負荷が増加する可能性がある。これらを考慮し、また分解オフガス処理時ばかりでなく、分解オフガスを処理していない状況においても、ターndダウンも含めオレフィンの製造が可能なプロセスを開発することとした。

開発したプロセスでは、石油精製からのオレフィン含有留分をストリッピングし、メタンを主成分とする低沸点成分とC2、C3を主成分とする重質分に分離し、それらを別個に既存設備へ供給することにより、既存設備へ与える負荷の増加を最小限に抑えた。この結果、ストリッパーを新設するとともに、既存エチレン製造装置の脱メタン塔トレイ改造および熱交換器等の設置を行った(図6)。

3.4 総合実証試験

「分解オフガス高度回収統合精製技術開発」の実証研究設備を図7に示す。これらの研究設備を用いて石油精製と石油化学を統合した総合実証試験を実施し、分解オフガスからエチレンおよびプロピレン等を精製・回収するプロセスについて、基本性能の確認検討を実施した。

総合実証試験において、石油精製の実証研究設備の微量不純物除去工程を経た分解オフガスの分析を実施し、基本設計通りの微量不純物除去性能が得られていることを確認した。

深冷分離設備からの軽質オフガスとオレフィン含有留分

量はほぼ設計通りの値となっており、深冷分離設備についてもプロセス設計の能力が得られていることを確認した。また、軽質オフガスには回収可能と考えられるオレフィン留分が僅かに含まれていたことから、さらに回収率を向上させることが可能であることが判明した。

石油化学の実証研究設備に供給されたオレフィン含有留分については、オフガストリッパー下流の各留分について、エチレン、プロピレンを含め、既存エチレン製造装置で各留分毎に精製され、回収されることを確認した。

4. 今後の課題

「分解オフガス高度回収統合精製技術開発」を行い、石油精製と石油化学を統合した実証研究を実施した結果、本研究開発のプロセスでエチレンおよびプロピレンを問題なく回収できることが判った。しかし、実証研究は限られた期間内における一定環境下での研究であったことから、今後は、以下のような検討を中心に実証研究を継続する。

4.1 微量不純物除去技術の開発

窒素酸化物をはじめとする微量不純物の分析精度向上を目的とした、長期的な分析データを蓄積した上での分析条件の最適化検討。

・分解オフガスに含まれる微量不純物の除去レベルについて、下流装置の触媒寿命への影響など、長期的な運転データを用いた影響評価の実施

4.2 分解オフガス効率的分離の開発

・長期操業時に於けるNO_xガム蓄積の挙動解明

4.3 分解オフガス最適回収精製技術の開発

・既存のエチレン製造設備のガス組成と、石油精製からのオレフィン含有留分との組成分布の違いを考慮した操業条件の最適化検討

・オレフィン含有留分に含まれる微量不純物の、エチレン製造装置に於ける挙動の解明

4.4 成果の波及

本研究開発で得られた成果は、FCC装置およびエチレン製造装置を有するコンビナートであれば、各々の設備構成内容に合わせて応用することが可能であると考えられる。

また、本研究開発の実証化完了後は、省エネ2,100KL/年(原油換算)およびCO₂排出量5,600トン/年の効果が見込まれる。今後、各コンビナート等への波及により、これらの効果が拡大することを期待する。

引用文献

- 1) 長谷場 滋, 久保伸篤, 北川徹三: 安全工学, **24** (11), 22-29 (1969)
- 2) Danc, C. Grenoble: Prepared for Presentation at the 2004 Spring AIChE National Meeting, 55a, Louisiana, USA (2004)

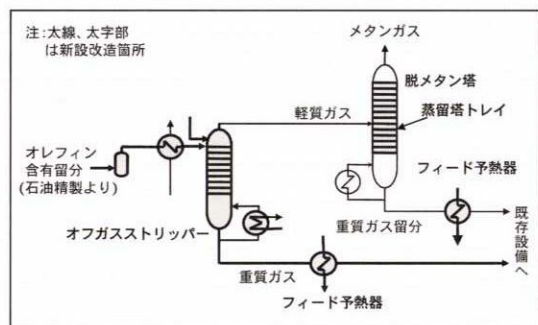


図6 分解オフガス最適回収精製技術開発研究設備



図7 石油精製/石油化学(左上)の実証研究設備

コンビナート先端的複合生産技術開発（千葉地区）

寺 本 正 志

1. はじめに

千葉コンビナート（京葉臨海中部地区）は、昭和38年に石油精製、翌39年には石油化学の操業を開始し、現在、4つの石油精製と4つの石油化学コンビナートから構成され、コンビナートを挟むように2つの製鉄所がある。石油精製能力は、全国の17%（全国2位）、エチレン生産能力は、34%（全国1位）、鉄鋼出荷額は、10%（全国2位）であり、日本最大の素材・エネルギー型産業の集積地となっている。首都圏という大消費地に近い好立地条件の中で、日本の経済成長とともに発展してきたコンビナートである。

しかしながら、近年の加工型産業の海外移転による産業構造の変化、環境保全の取り組み強化、さらに直近での50\$/bbl以上の原油高等によりコンビナート内の需給構造が大きく変化している。いままで、個々の事業所、会社内（千葉では個々のコンビナート）で対応できたものが、ますます困難になっている。また、石油精製では重質油、C₄オレフィンの余剰、石油化学ではエチレンの余剰、プロピレン、ベンゼンの不足および輸入ナフサ偏重といった課題を抱え「いびつな生産構造」となっている。

このような背景を踏まえ、従来個別に行ってきた原料、留分（成分）、製品および用役の効率化を企業の枠を超えて行なうことを目指した。すなわち、石油精製・石油化学複合における原料・燃料の相互多様化技術開発、余剰留分・副生成物の高度利用技術開発により、環境低負荷型燃料油をはじめ多様な製品を高効率に製造できる生産構造への変容を図るため、近隣企業である出光興産（株）、三井化学（株）、住友化学（株）の3社が協力して新たな研究開発事業に取り組むことになった。



Masashi TERAMOTO

1972年 和歌山工業高等専門学校卒業

現在 出光興産株式会社 千葉製油所 所長付

連絡先：〒299-0192 千葉県市原市姉崎海岸 2-1

E-mail masashi.teramoto@si.idemitsu.co.jp

2007年1月30日受理

2. 研究概要

図1に示すように、石油精製および複数の石油化学工場において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、石化原料用ナフサ等を効率的に精製し、一貫した安定運転制御技術、コンビナートの生産・エネルギーの効率化を可能とする技術の開発をするとともに、重質油やC₄オレフィン等の余剰留分を原料とし、高効率に石精・石化の原料および製品の生産を可能とする研究を行うものである。

2.1 環境低負荷型燃料油等の高度統合生産技術開発

多成分の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C₅成分（RON: 93）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C₅～C₆成分およびナフサ接触改質装置原料として適した重質ナフサ（C₇～C₉成分）が含まれている。これらの3つの留分を1塔で精密蒸留する省エネ型精密蒸留技術の設計・開発、および一貫した安定運転制御技術の開発を行う。

また、こ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C₅成分と、未利用のラフィネートを連続的にガソリンに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。石化ラフィネートを高効率で環境低負荷型燃料油基材とするための高度利用技術、および連続的に燃料油へ混合するためのオンライン最適調合制御技術の開発を行い、製油所と複数の石油化学工場間にまたがる多様な生産、エネルギーの効率化を図る。この技術開発の概念を図2に示す。

2.2 コンビナート先端的最適生産システムの研究開発

コンビナート内で余剰傾向にある重質油留分やC₄オレフィン、ラフィネート等を原料とし、不足傾向にあるプロピレンやパラキシレン等の石化製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う。このために流動接触分解のベンチ試験等により、各原料油からプロピレン等を製造する接触分解反応過程において、

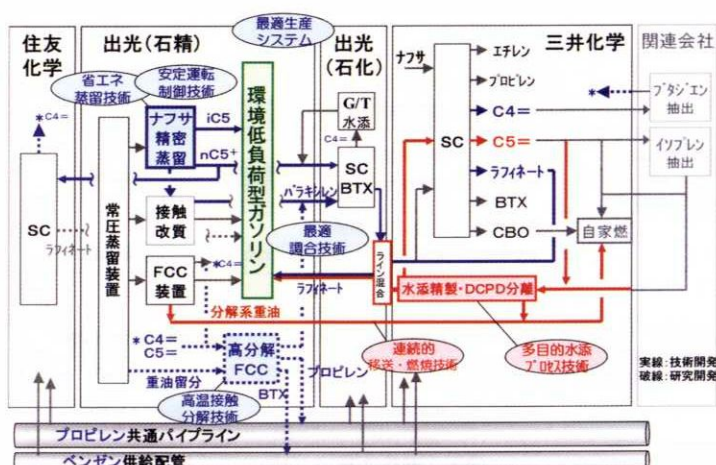


図1 コンビナート先端の複合生産技術開発概念図

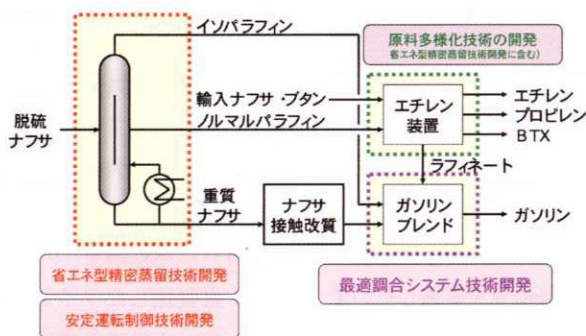


図2 環境低負荷型燃料油等の高度統合生産技術開発

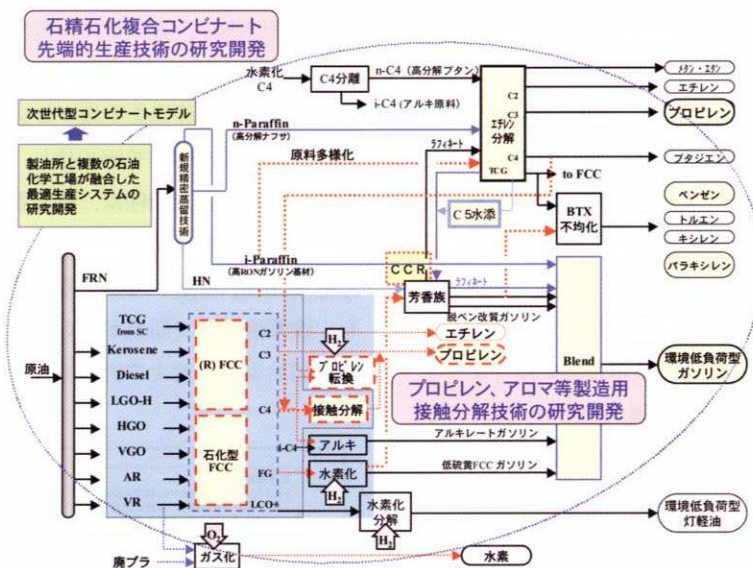


図3 コンビナート先端の最適生産システムの研究開発

原料油性状、運転条件、触媒物性等が反応速度に与える影響を解析し、プロピレンやパラキシレン等を最大効率で生産できる原料、運転条件および触媒の探索を行う。

また、石油精製および複数の石油化学工場を持つコンビナートにおいて製油所を中心とした次世代型コンビナートの研究を行うために、関連する複数モデルを設計製作し、

流動床ベンチ試験やプロセスシミュレーション等の解析結果をモデルに反映させる。これにより、コンビナート全体が最適となるプロセス構成、運転、留分および用役の相互活用が可能となる技術を探査する。この研究開発の概念を図3に示す。

なお、開発スケジュールは、図4のとおりである。

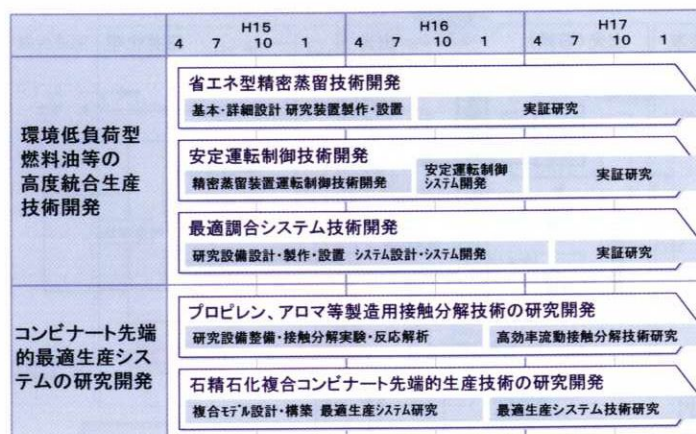


図4 開発スケジュール

3. 研究内容と成果

3.1 省エネ型精密蒸留技術開発

多成分ナフサ系に組み入れる省エネ型精密蒸留塔は、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）を有している。この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。また、精密蒸留塔のシミュレータも開発し、各種運転条件の解析に利用した。この設備の概略図を図5に示す。シミュレーションでは、図6に示すようにリボイラー熱量は従来型2塔方式の計80.7GJ/hに対し精密蒸留塔では58.5GJ/hで、約28%の省エネ効果が期待できる。

実証プロセスでの基本的な考え方は、次のとおりである。常圧蒸留装置から留出されるナフサは、主にナフサ水素化脱硫装置で脱硫し、軽質留分と重質留分に分離される。軽質留分（ライトナフサ）は、エチレン装置原料、ガソリン基材および水素製造装置原料として使用しており、重質留分（ヘビーナフサ）は、ナフサ接触改質装置原料として使用している。主にエチレン装置原料として使用しているライトナフサ留分中には、軽質で高オクタン価（RON:93）で、ガソリン基材となるイソパラフィン系C₅成分が含まれている。

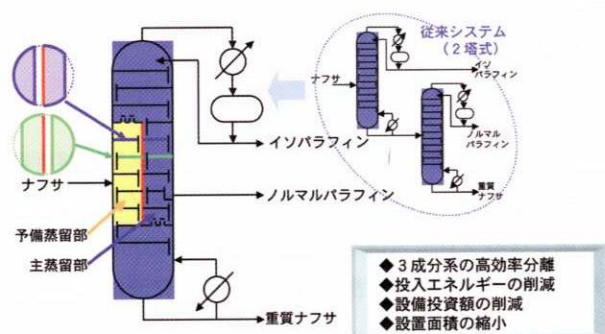


図5 省エネ型精密蒸留塔

このイソパラフィン系を回収し、ガソリン基材として活用し、他の高オクタン価基材の混合比率を下げることで、ガソリン製造装置の負荷が軽減でき、エネルギーの削減が見込める。また、ナフサ水素化脱硫装置の蒸留系（ライトナフサ、ヘビーナフサおよびLPGを分離するストリッパとスタビライザーの2蒸留塔で構成）からフィードされるライトナフサを、省エネを狙った運転調整（リフラックス低減によるカットアップ）により、重質化したライトナフサ（以下、ナフサという）をフィードして、1塔式の精密蒸留塔で3留分に分離することで、より省エネルギー効果が得られる。プロセスの考え方をまとめたものが図7である。

この蒸留塔は、分割壁の両側で異なった温度、圧力の運転となり、非軸対象な溶接構造と荷重を有するため各部位について、応力評価を実施する必要がある。JIS B8281に基づき、蒸留塔全体をモデル化し、有限要素法を用いた解析を実施した。入力条件は、荷重要因として両蒸留部間の最大差圧、最大温度差を選定した。結果、評価部位の1次応力強さ（自重、圧力）、1次+2次応力強さ（自重、圧力+熱）とも、許容値以下で問題がないことを確認した。図8に構造分割図および強度上の評価ポイントを示した。

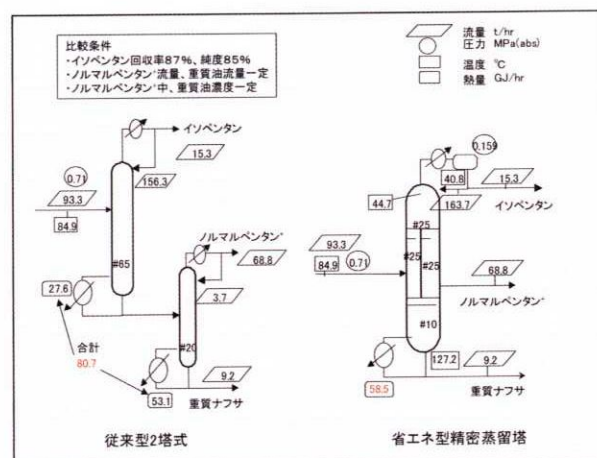
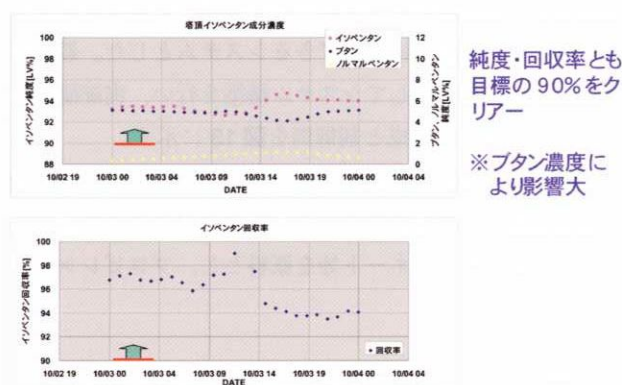
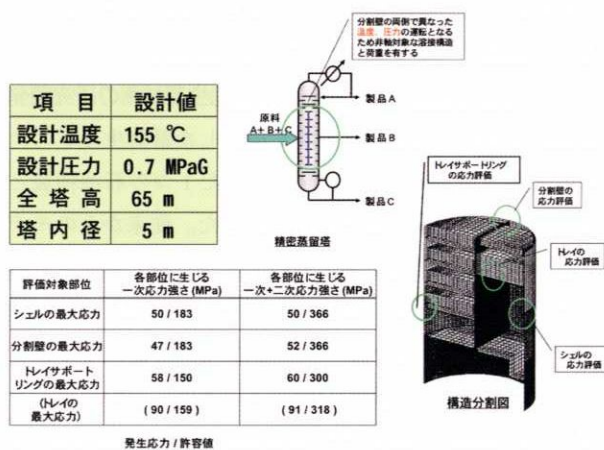
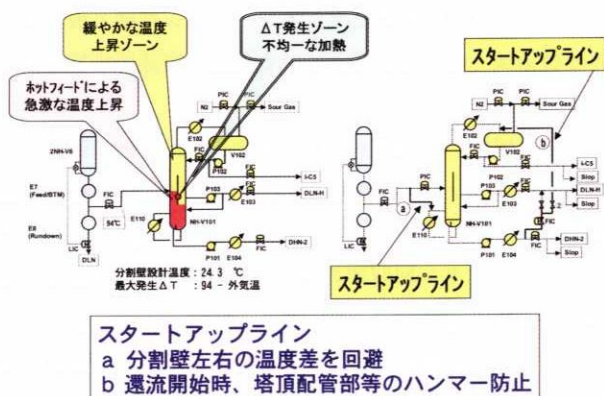
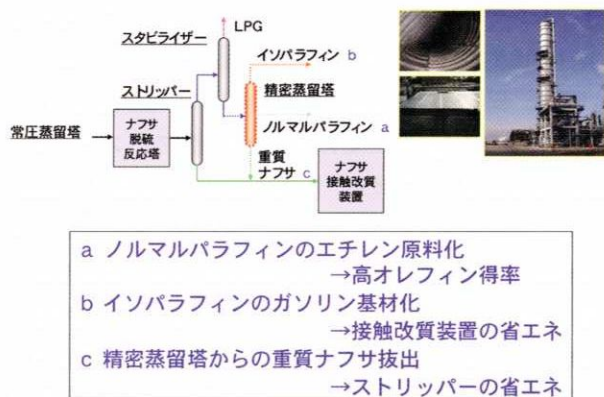


図6 省エネの期待効果



また、運転においては、図9に示すようにスタートアップ、シャットダウン時等の過度の熱応力を回避する細心の条件を保つことが重要である。

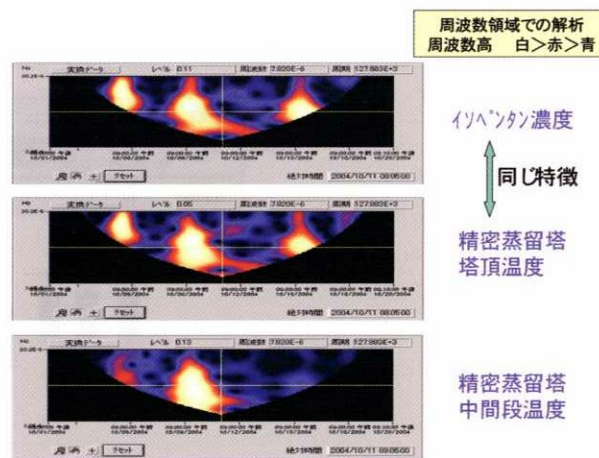
実証研究では、3つの留分の分離とイソパラフィン(イソペンタン)の純度・回収率を検証し、目標の90%以上の結果を得ることができた(図10参照)。

3.2 安定運転制御技術開発

省エネ型精密蒸留塔は、定常運転における目的成分の最大回収と投入エネルギー最小化のために原料性状変化にすみやかに対応する必要がある。そのため、精密蒸留塔の安定運転制御の技術開発は必要不可欠である。安定運転制御技術は、精密蒸留塔本体の直接的な制御と上流側装置を含めた間接制御に分けられる。

直接的な制御方法においては、当初設計の計装システムでイソペンタン濃度のバラツキはあるものの3つの留分に分けて運転できることを前述のように実証研究で確認した。間接的な制御は一般にアドバンスト制御と呼ばれているものであるが、精密蒸留塔への原料性状の変化等リアルタイムに対応できるよう安定運転制御計算機を導入してシステム構築を行い、実証研究を行った。精密蒸留塔は、滞留

時間の長い蒸留塔であり製品純度等の整定時間が極めて長い(半日以上)ため、効率的なデータ解析が可能な周波数領域での解析手法を用い、制御入出力関係を把握することで制御設計を行なった。制御変数であるイソペンタン純度と相関の高い運転変数を探索する際に周波数領域での解析手法を用いた例を図11に示す。図中の周波数の高い順に白、



赤、青となり、解析の結果、イソペンタン純度と最も同じ周波数領域での特徴が表れているのは精密蒸留塔塔頂温度となった。

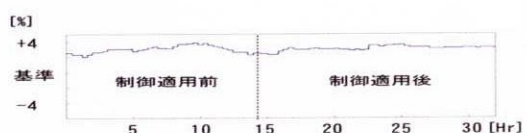
精密蒸留塔（上流装置含む）制御全系投入前後の制御変数（塔頂IC5中のイソペンタン回収率および純度）の比較結果を図12に示す。上流装置からの全系を安定化した結果、塔頂IC5中のイソペンタン回収率のバラツキ（3 σ ）は制御投入前2.4%から制御投入後1.6%に改善された。また塔頂IC5中のイソペンタン純度のバラツキ（3 σ ）は制御投入前1.5%から制御投入後1.0%に改善された。いずれも当初の精度目標を満足した結果となっている。

3.3 最適調合システム技術開発

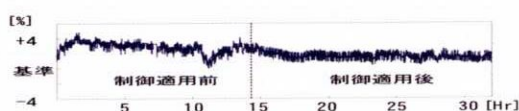
省エネ型精密蒸留塔から分離された高オクタン価留分や石油化学で未利用のラフィネートを効率的に環境低負荷型燃料油として連続的に生産できるシステムとした。最適調合制御計算機を導入してシステム構築を行い、実証研究を行った。システム構成と制御例を図13に示す。

3.4 プロピレン、アロマ等製造用接触分解技術の研究開発

石油精製および石油化学において余剰の重質油留分やC₄オレフィン、ラフィネート等を原料とし、プロピレンやパ



精密蒸留塔塔頂IC5中イソペンタン純度(制御変数)



精密蒸留塔塔頂IC5中イソペンタン回収率(制御変数)

図12 制御全系投入前後の制御変数の比較結果

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う。この研究においては、固定床の触媒活性評価設備にて予備実験を行い、その結果得られた条件を基に流動接触分解のベンチ実験を実施することで、コンビナート内に適用できる原料、触媒、温度等の条件探索を行った。また、得られた解析結果を次の石精石化複合コンビナート先端的生産技術の研究開発で構築したモデルに条件・データとして入力し、石油精製・石油化学複合での最適生産システムを探索した。平成15～17年度に触媒活性評価設備（固定床）と流動床ベンチを利用して実験を行い上記条件の探索を行うとともに、実用化に資するため反応解析シミュレータの開発も行った。

実験結果では、従来品に比べプロピレン収率で8wt%以上という基礎データが得られている（図14）。

3.5 石精石化複合コンビナート先端的生産技術の研究開発

製油所と複数の石油化学工場が融合した最適生産システムの研究開発のために、図15に示した1つの石油精製と3つの石油化学の複合モデルを構築した。従来からのモデルは留分を基に最適解を出すものであったが、本研究で構築したモデルは成分レベルまで対応でき、それにより石油精製・石油化学の留分・成分の相互活用の可能性をさらに広げることができる画期的なモデルである。このモデルを使用し「石化原料多様化」や「重質油からの化成品増産」等の新規プロセスデータを組み入れ、最適な競争力あるコンビナートの可能性を研究した。試算例を図16に示す。

4. 今後の課題

平成15年度から3ヵ年計画で開始した研究開発において構築された「コンビナート先端的複合生産」は、平成16年度、17年度に行った実証研究により基本的な性能を確認することができた。

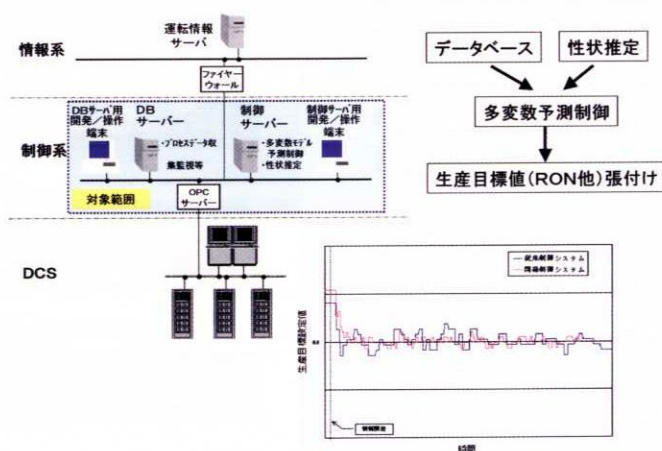


図13 システム構成と制御例

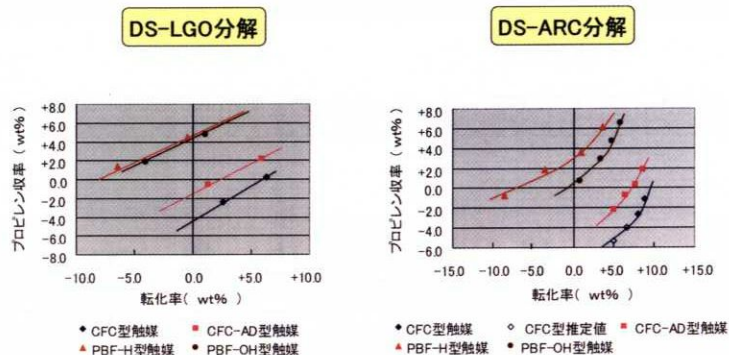


図 14 転化率とプロピレン収率例

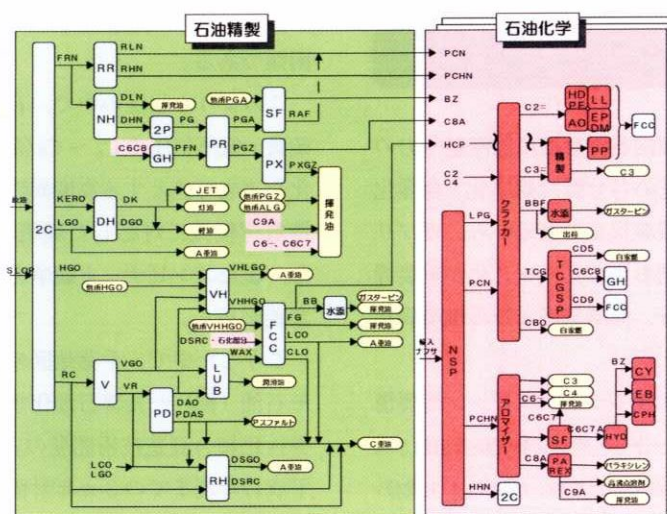
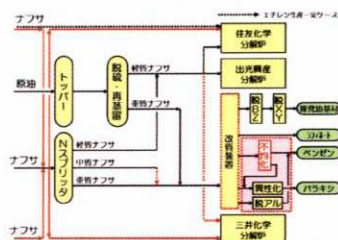
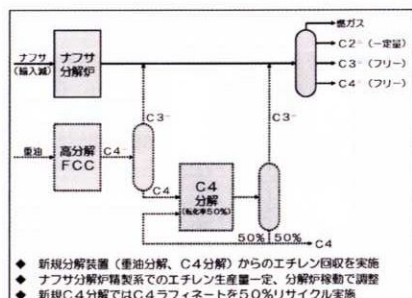


図 15 1つの石油精製と3つの石油化学の複合モデル



a ナフサ相互授受検討

結果：パラキシレン増生産
540千t/年



b 余剰留分からの
プロピレン製造検討

結果：プロピレン増生産
240千t/年

図 16 モデルによる試算例

しかし、今回行った実証研究は短期間であり、各種条件での信頼性や安定操業の面から見て、1年または2年以上の連続運転が不可欠であり、さらにコンビナート各企業間における「環境低負荷型燃料油等の高度統合生産」に関わ

る様々なデータ解析と機能評価を行う必要がある。

また、「コンビナート先端的最適生産システム」において、現段階では基礎データが得られたところであり、今後実用化を見据えた研究を継続する。

副生成物高度異性化統合製造技術の開発

中 森 雄 二・須 山 昌 木・川 上 敬 士
・千代田 範 人・田 島 修 示

1. はじめに

石油産業の国際化に伴い、国内石油会社は国際競争力の確保に向けて精製・物流・販売の各分野で効率化・合理化を推進中である。また、地球環境保全の見地から、ガソリン自動車からの排出ガスの抑制およびクリーン化が重要課題になってきており、低硫黄分、低蒸気圧となる環境調和型ガソリンが求められている¹⁾。

一方、石油化学産業では、エチレン・プロピレン需要構造の変化により石化ラフィネート (エチレン装置から生産される分解油中の芳香族留分を抽出して除去したもの、 $C_6 \sim C_8$ が主成分) の余剰が見込まれており、その用途拡大が競争力確保の上で重要な課題となっている。

石化ラフィネートはオクタン価の低い直鎖状パラフィン

を多量に含有しており、ガソリン基材として直接の利用は困難である。

このような状況の中で、石油化学装置から生産される低硫黄・低蒸気圧の $C_6 \sim C_8$ 留分石化ラフィネートの高品質化を達成可能とする高度異性化プロセス技術の開発は、環境負荷軽減に対応した環境調和型ガソリン製造を可能とし、またコンビナート競争力を強化することになり大きな意義がある。

こうした中で、千葉地区のコンビナートにおいて、コスモ石油 (株) と丸善石油化学 (株) の共同で副生成物高度異性化統合製造技術開発の実証化研究を平成 15 年度から平成 17 年度までの 3 カ年計画で実施した。以下にこれらの研究開発成果を紹介する。

2. 副生成物高度異性化統合製造技術の開発

従来の異性化技術は、原油の常圧蒸留によって得られる直留ライトナフサを原料としており、 $C_5 \cdot C_6$ パラフィンが主成分である。しかし、石油化学のエチレン装置の副生成物として得られる石化ラフィネートは、 $C_5 \cdot C_6$ 留分に加えて、 $C_7 \cdot C_8$ の重質パラフィンやナフテン、さらには芳香族



Yuji NAKAMORI
1982 年 名古屋工業大学大学院工学研究科化学工学専攻修士課程修了
現 在 コスモ石油 (株) 千葉製油所技術課技術担当課長
連絡先 ; 〒 290-8558 千葉県市原市五井海岸 2 番地
E-mail yuji_nakamori@cosmo-oil.co.jp



Masaki SUYAMA
1991 年 明治大学工学部工業化学科卒業
現 在 コスモ石油 (株) 技術部 GD プロジェクトグループ 担当グループ長
連絡先 ; 〒 105-8528 東京都港区芝浦 1-1-1 東芝ビル
E-mail masaki_suyama@cosmo-oil.co.jp



Takahito KAWAKAMI
1987 年 秋田大学大学院鉱山学研究科燃料化学専攻修士課程修了
現 在 コスモ石油 (株) 中央研究所 ガソリン製造グループ 副主任研究員
連絡先 ; 〒 340-0193 埼玉県幸手市権現堂 1134-2
E-mail takahito_kawakami@cosmo-oil.co.jp

2007 年 1 月 31 日受理



Norihito CHIYODA
1998 年 関西大学大学院工学研究科化学工学専攻修士課程修了
現 在 コスモ石油 (株) 中央研究所 ガソリン製造グループ 副主任研究員
連絡先 ; 〒 340-0193 埼玉県幸手市権現堂 1134-2
E-mail norihito_chiyoda@cosmo-oil.co.jp



Shuji TAJIMA
1993 年 豊橋技術科学大学大学院工学研究科物質工学専攻修士課程修了
現 在 丸善石油化学 (株) 技術開発部 課長
連絡先 ; 〒 290-8503 千葉県市原市五井海岸 3 番地
E-mail shuji-tajima@chemiway.co.jp

留分を含んでおり、これらの重質留分は、既存の異性化技術では触媒反応温度が高く分解してプロパン・ブタンのガス成分が生成され、また重合・コーク化による急激な触媒活性の低下を招くため、石化ラフィネートの高度異性化プロセスは実証化されていないのが現状である。

そこで、本技術開発では、長期連続運転を安定的に行える高度異性化プロセス技術と異性化ガソリン製造時に阻害成分である芳香族留分を除去するための新規芳香族抽出プロセス技術の開発を行い、新たな環境調和型ガソリン基材を製造することを目的とした。具体的には高度異性化プロセスではC₇ヘビア5%含有原料で触媒寿命2年以上、芳香族抽出プロセスではラフィネート中の芳香族分3%以下の達成を目標とした。

3. 高度異性化プロセス技術開発

石化ラフィネートの異性化技術開発では、原料の組成分析から始め、ベンチプラントによる触媒評価および異性化反応性評価を実施した。反応性評価では、前述したように異性化触媒に不適な重質パラフィン、ナフテン、芳香族留分が多く含有されているため、異性化処理を最適に行うにはこれら触媒活性阻害成分を効率よく除去する必要がある。そこで、石化ラフィネートの精密蒸留による原料性状の影響、及び精密蒸留でも除去しきれない水分の影響について検討した。更に、水素ガス中の不純物の影響についても検討し、その検討結果を実証化装置の設計及び運転管理の最適化技術開発へ展開した。

3.1 ベンチプラント試験による触媒最適化検討

石化ラフィネートの異性化反応では、C₆留分の異性化がターゲットとなる。また、石化ラフィネートにはエチレン製造過程で生成されるナフテン環類とC₇ヘビア留分が混在し、異性化活性を阻害することが想定されるため、本技術開発はC₇分解抑制型異性化触媒を選定することが重要である。

そこで精密蒸留により2分割された軽質留分石化ラフィネートを原料油に用いて異性化触媒のスクリーニング評価を実施した。評価に用いた触媒は、コスモ石油(株)が開発した硫酸ジルコニア白金触媒(Pt/SO₄²⁻/ZrO₂²)と一般的なPt担持ゼオライト触媒であり、その異性化反応の結果を図1に示す。Pt担持ゼオライト触媒は、反応温度250℃から異性化活性が現れ、反応温度の上昇と共に異性化活性は向上する。一方、硫酸ジルコニア白金触媒ではPt担持ゼオライト触媒よりも80℃低い170℃から異性化活性が現れ、優れた低温活性を有することを確認した。石化ラフィネートの異性化では、C₇分解反応を抑制するために低温域で異性化活性に優れた硫酸ジルコニア白金触媒が好適な触媒で

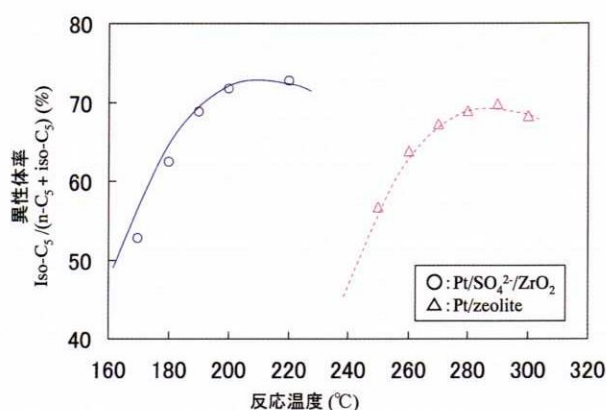


図1 Pt/SO₄²⁻/ZrO₂触媒とPt/zeolite触媒の異性化反応性

であると判断した。

3.2 石化ラフィネートの異性化反応性

石化ラフィネートはC₆～C₈留分で構成されており、狭い沸点範囲に多成分が混在しているため精密蒸留でも数度のカット温度の違いが留出量、C₇含有量に大きな影響を与えることが分かった。また、石油化学装置における原料、運転条件、および需給バランスによって組成が変動する。この組成変動は、異性化反応、延いては液収率、生成油のオクタン価に影響を及ぼす。このため、異性化活性阻害成分を除去するための精密蒸留装置の運転(分留点)を検討する上で、原料組成中のC₇ヘビア含有量、ナフテン含有量が異性化反応に及ぼす影響を明確にした(図2、図3)。

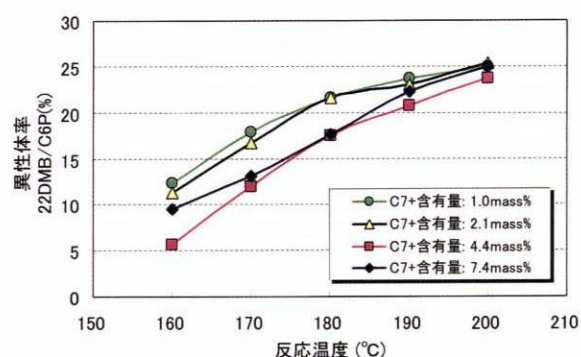


図2 原料中のC₇ヘビア含有量が異性化反応性に及ぼす影響

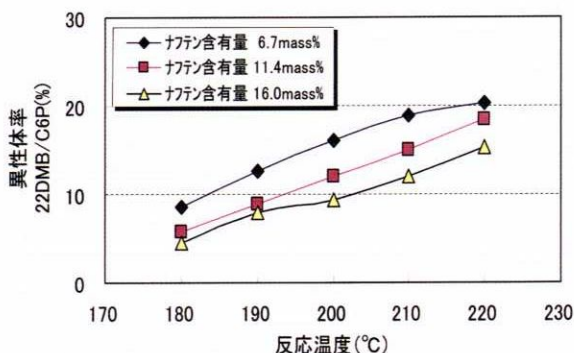


図3 原料中のナフテン含有量が異性化反応性に及ぼす影響

更に、分留点の異なる軽質留分石化ラフィネートを原料として生産される異性化ガソリンのオクタン価バーレル(オクタン価×異性化ガソリン収率[%])について検討した結果、精密蒸留装置の異なる分留点と異性化反応との関係において最適条件が存在することが分かった(図4)。これらの知見をもとに高度異性化プロセスの運転技術開発を行った。

原料中には、僅かではあるが硫黄分が存在する。この硫黄分は異性化反応時に、水素化されて硫化水素に変換し水素ガス中に共存する。また、反応に供給する水素は、水素製造装置から生成されたものであり水素中にも僅かではあるが一酸化炭素も存在する。

実証化プロセスでは、水素ガスの有効活用のために水素ガスのリサイクル方式を採用した。そのため、水素ガスがリサイクルされることにより水素ガス中の不純物が徐々に濃縮される可能性があるため、リサイクルガス中の不純物が異性化反応性へ及ぼす影響を検討した。硫化水素、一酸化炭素を含有した水素を用い不純物の影響を検討したところ、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ることが分かった。

更に、芳香族の抽出後、石化ラフィネートには抽出溶媒

(スルフォラン)が残存するため、抽出溶媒を除去するために水洗工程を経て供給される。この溶媒水洗工程で混入する水分は、塩基として挙動し触媒と接触すると物理吸着し触媒表面の酸性質を低下させると推定される。しかし、その被毒効果は一時的であり脱水処理を施した原料を通油させることで触媒に吸着した水分は徐々に脱離していき、異性化活性は回復することが分かった(図5)。

3.3 触媒オンサイト再生技術開発

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、触媒再生技術の検討として、TPR (Temperature Programed Reduction) 分析より触媒中の活性点を構成する硫酸根の脱離温度を測定し、触媒の使用温度範囲を見極めた。また、TPO (Temperature Programed Oxidation) 分析から堆積コークには、軽質と重質のコークが存在することを確認した。これらの知見から再生温度と触媒物性、触媒活性の関係、酸素濃度と再生温度の関係を把握し、実験室レベルでの最適な再生処理条件として、2段燃焼による再生方法を確立した。

4. 高度異性化プロセス技術開発

これまでの検討結果から単位操作技術を複合的に組合せ①石化ラフィネートの前処理工程(精密蒸留工程)、②水分除去工程、③異性化反応工程、④蒸気圧の調整工程の4工程で構成される石化ラフィネートの高度異性化プロセスを開発・構築した(図6)^{3,4)}。以下に各プロセスを簡単に説明する。

①石化ラフィネートの前処理工程(精密蒸留工程)

エチレン製造装置から留出する石化ラフィネートにはC₇以上の重質留分が含有されているため、異性化反応を阻害する留分を蒸留分離する工程である。

②水分除去工程

精密蒸留工程後の軽質留分石化ラフィネート中に含有される水分を分離除去する工程である。

③異性化反応工程

水分を除去した軽質留分石化ラフィネートを水素存在下で、硫酸ジルコニア白金触媒により異性化する工程である。反応器はナフテンの開環による反応温度の増大を防ぐため2塔にして発熱を分散させ、さらに中間冷却用熱交換器を設置し反応温度を管理する構造とした。

④蒸気圧の調整工程

異性化した生成油には、分解生成物(ブタン、プロパン)が含まれるため蒸気圧が高い。本工程は分解生成物の含有量を調節し蒸気圧調整を行う工程である。

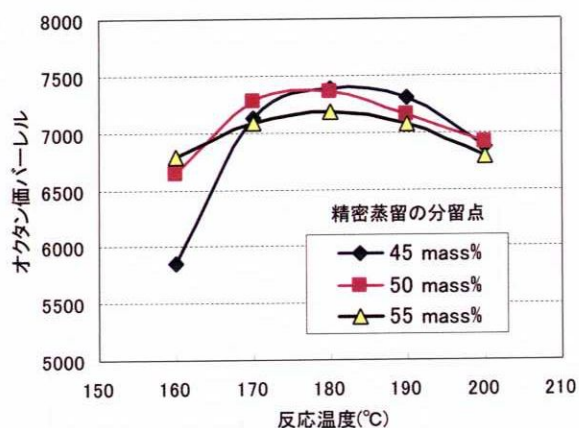


図4 ラフィネートの分留点とオクタン価バーレルの関係

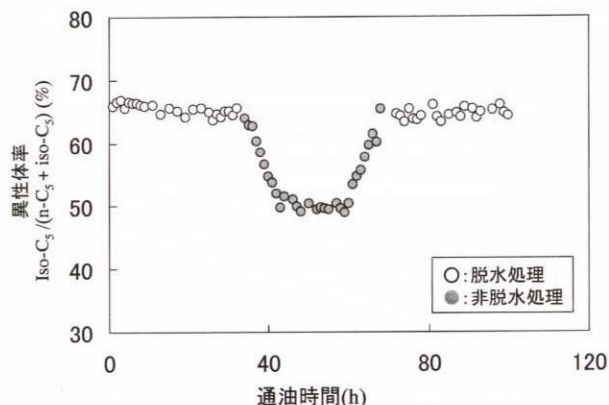


図5 原料中の水分が異性化反応性に及ぼす影響

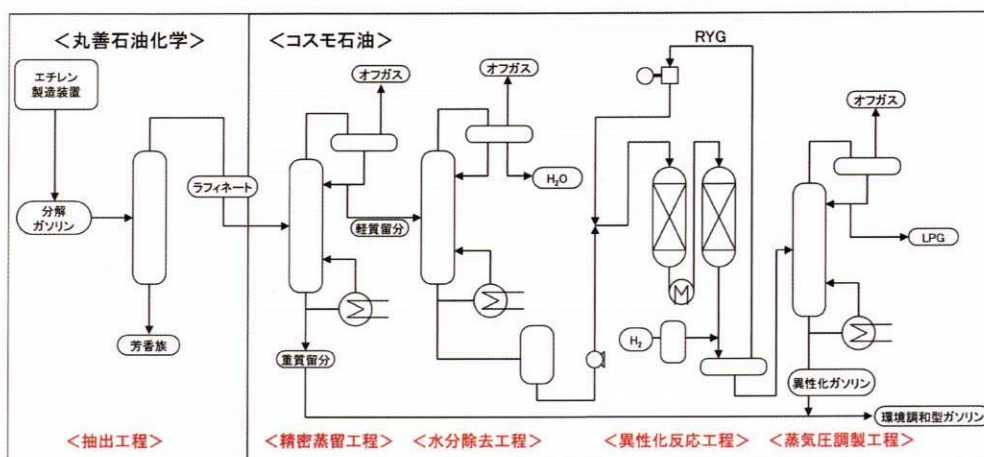


図6 高度異性化プロセスフロー

本プロセス開発において、特にリアクター温度の管理技術開発が解決すべき課題となった。

軽質留分石化ラフィネートにはC₇留分のみならずナフテン分、芳香族分も含まれている。これらの成分はそれぞれ分解反応、開環反応⁵⁾および核水添反応を受けやすく、何れの反応も大きな発熱反応を伴うため、リアクターΔT(リアクターの塔頂と塔底との温度差)は非常に大きくなる⁶⁾。通常のシングルリアクターによる異性化では、リアクターΔTが約50～60℃にまで達しリアクター出口温度が触媒終末温度に到達することが予想されることから事実上運用が不可能と推定される。したがって、C₇分解抑制型異性化触媒を長期的かつ効率的に活用するためには、リアクター温度を均一化し、触媒の長寿命化を図ることが必要となる。そこで、異性化に伴う副反応による発熱を除去し、リアクターΔTを20℃程度に抑制するために、リアクター温度制御技術の検討を行った結果、ダブルリアクターに中間冷却用熱交換器を組合せた温度制御方式を採用することにした。

5. 芳香族抽出プロセス技術開発

石化ラフィネートは、エチレン装置の分解ガソリンから芳香族留分を抽出して得られるが、その工程上、異性化触媒被毒成分の一つである芳香族留分を含有している。コンビナート競争力の強化を可能とする高度異性化プロセスの開発には、溶剤抽出による石化ラフィネート中の芳香族残存量を極力減少させることが望ましい。したがって、石化ラフィネートを高度異性化装置へ触媒被毒留分である芳香族留分の少なく品質の安定した原料として供給するために、従来技術の「RDC法」、「多孔板法」に比べ抽出効率の高い「堰板法」を利用して新規芳香族抽出プロセス技術の開発を実施した。

6. 実証試験結果

前述の検討を踏まえ完成した高度異性化プロセスを用いて実施した実証試験の結果を以下に示す。

6.1 高度異性化プロセス実証試験

実証試験では、プロセスを構成する精密蒸留装置、水分除去装置および異性化装置の性能確認運転を行い、生成される異性化ガソリンは、オクタン価79以上、収率95.5%以上との結果が得られた。

また、ベンチ試験から反応速度式をもとに開発した評価方法を用いて触媒活性評価を行ったところ、限定的な期間ではあるがC₇ヘビア5%含有原料で顕著な触媒劣化は見られなかった(図7)。この結果をもとに触媒寿命を評価したところ2年以上と推定された。

このことから、現状では報告されていない世界で初めての試みである石化ラフィネートを原料とした高度異性化プロセスの実証化プロセスの開発ができた。

6.2 新規芳香族抽出プロセス

新規抽出設備の実証試験では、分離性能、処理能力の確認、性能評価試験を実施し、石化ラフィネート中の芳香族含有量は、目標である3%以下を維持していることを確認した(図8)。

これにより、触媒被毒成分の少ない品質の安定した原料

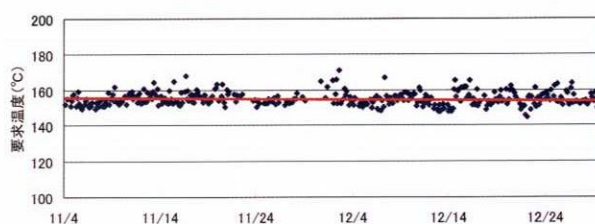


図7 高度異性化装置における連続運転結果

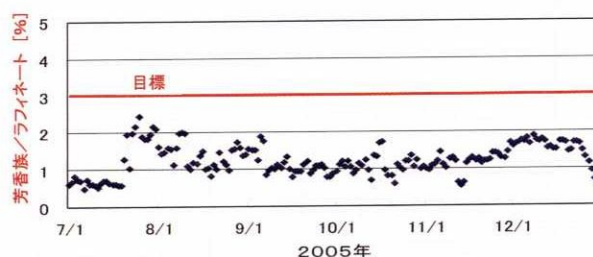


図8 新規芳香族抽出装置における性能評価試験結果

表1 環境調和型異性化ガソリン基材の性状分析結果

	石化ラフィネート	環境調和型ガソリン基材
GC-RON (積算値)	60.0	71.0
密度 15℃, g/cm ³	0.696	0.693
蒸気圧 (リード法) kPa	35.0	47.5
窒素分 mass ppm	< 1	< 1
硫黄分 mass ppm	< 1	< 1
蒸留性状 IBP ℃	66.5	50.5
10% ℃	70.0	64.0
50% ℃	74.0	72.0
90% ℃	85.5	88.5
EP ℃	106.0	110.0

として石化ラフィネートを高度異性化装置へ供給することが可能となった。

6.3 環境調和型ガソリン製造技術開発

本技術開発で生成される環境調和型ガソリン基材は、異性化ガソリンと精密蒸留により分割された重質留分石化ラフィネートがブレンドされて環境調和型ガソリン基材となる。その代表性状を表1に示す。

分析の結果、オクタン価は約11上昇し、蒸気圧は約48kPa、硫黄分、窒素分はともに1 mass ppm以下であり、その他の性状である蒸留性状、未洗浄ガム分、誘導期間もガソリン基材として問題ないことが分かった。

以上の結果から、今回の石化ラフィネートの高度異性化技術により開発・製造された環境調和型ガソリン基材は、高オクタン価、低硫黄、低蒸気圧の性状を有する環境に適した新たなガソリン基材であることが分かった。

7. おわりに

平成15年度から3ヵ年計画で行われた副生成物高度異性化統合製造技術開発において、石油化学装置から副生される石化ラフィネートの高品質化を達成する高度異性化プロ

セスの開発に成功した。同プロセスは省エネルギー量3,400KL/年(CO₂排出量換算で9,000トン/年)の環境負荷低減効果が期待できる。

また、本研究は触媒性能面では触媒寿命およびオンサイト触媒再生方法の検証、運転管理面ではダブルリアクターの温度管理方法および高度異性化プロセスの統合最適運転方法の確立等解決すべき課題を残しているが、高度異性化プロセスはエチレン分解炉を有する石油・石化コンビナートに適応可能な技術であり、また、従来の石油精製/石油化学間の垣根を越えた高度一体運営を促すことからコンビナート競争力強化に寄与する技術である。現在、研究開発は早期商業化に向けて実証化試験を継続している状況であり、今後の研究成果と実証研究後の波及効果を大いに期待している。

引用文献

- 1) N. A. Cusher, A. S. Xarchy, T. C. Sager, M. E. Reno: *NPRA Annual Meeting* AM-90-35 (1990)
- 2) K. Watanabe, N. Oshio, T. Kawakami, T. Kimura: *Appl. Catal A: Gen.*, **272** (1-2), 281 (2004)
- 3) 特開 2006-111754 (2006)
- 4) 特開 2006-249192 (2006)
- 5) D. Satoh, H. Matsuhashi, H. Nakamura, K. Arata: *Catal. Lett.*, **89**, 105 (2003)
- 6) 化学工学協会, “プロセス機器構造設計シリーズ2 塔槽類”, pp.15, 丸善 (1970)

冷熱・副生ガス総合利用最適化技術開発

上 田 勉

特
集

1. はじめに

冷熱・副生ガス総合利用最適化技術開発は、堺・泉北臨海工業地帯に位置する石油精製・石油化学・都市ガス製造が連携し、LNG（液化天然ガス）冷熱を最適に利用した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分離によるコンビナート原料・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膜を用いて炭酸ガスを効率的に分離回収する先端技術の開発を目指すものである。

本研究開発には、東燃ゼネラル石油、新日本石油精製、三井化学ならびに大阪ガスの4社が参画している。

2. 研究開発の背景と目的

近年、二酸化炭素・硫黄酸化物等の排出量抑制が、地球環境保全に対して重要な課題になっており、それら環境問題や省エネルギーへ対応しながら、国際競争にも耐えうる最適なコンビナート生産体制を構築していくためには、企業や業種といった枠組みを超えて、石油精製、石油化学、ガス等の異業種間の、より高度な一体運営を積極的に推進していく必要性が一段と高まっている。

このような状況のもと、コンビナートにおける環境負荷低減対策技術の確立、更なる合理化・高度化を図るためのコンビナート副生成物高度利用化、コンビナートにおけるエネルギーの回収・利用等に係る高度統合技術の開発を行うこととした。国からの補助を受けた研究開発の一環として取り組んでいるこれらの技術は、実証化後には類似のコンビナートへの適用も可能であり、国内の省エネルギーや環境対策に大きく寄与するものと考えている。

3. 研究開発の全体概要

本研究開発は、(1) LNGの冷熱を低温域から常温域まで順次利用する冷熱最適利用カスケードプロセスおよび蓄冷技術の開発、先端的で高効率な炭酸ガス液化プロセスの開発およびガスタービン吸気冷却技術の開発、(2) 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の2つのテーマから成っている。

(1) 冷熱最適利用カスケードプロセス

現在、LNG冷熱利用技術として、「冷熱発電」「空気液化分離」「冷凍倉庫」等の実用化がなされている。本研究では、LNG冷熱の更なる有効利用を図るべく、世界で初めてとなる冷熱利用カスケードプロセスを使った最適システムの開発を実施した。すなわち、冷却温度レベルの異なる複数の流体（極低温～常温域）とLNGとを直列に順次熱交換することによって、LNG冷熱を最大限に有効利用できるプロセスである（図1）。1つの設備で3つ以上の操業条件の異なる利用先にLNG冷熱を供給するプロセスは非常に珍しく、今回の冷熱利用先は次の①～④の4箇所である。各冷熱利用先は直列につながって、相互に影響しあうため、これらをいかに安定運転させるかが技術課題となる。また、LNGが加温されて蒸発していく過程において気液2相流の状態が発生するが、これが配管や熱交換器等に悪影響を及ぼさないよう、設計上の工夫が必要となる。

① FCC オフガス分離（－100℃レベル）

LNG冷熱を利用することによって、低圧下での蒸留分離操作が可能となるため、石油精製工場の流動接触分解装置（FCC）から副生されるオフガス（軽質炭化水素）を石化原料として、有用なエチレン等のオレフィン成分を効率よく回収する技術について研究開発を行う。

② 炭酸ガス液化（－55℃レベル）

石油精製工場の脱硫用水素製造プロセスから副生される炭酸ガスを圧縮、精製、冷却することによって液化炭酸を製造する。この際、圧縮工程において、原料炭酸ガスとLNGとを直接熱交換して、効率的に予冷する方法で、炭酸ガスの液化に要する動力を大幅に削減するプロセスの実証試験

Tsutomu UEDA

1990年 大阪大学工学部産業機械工学科卒業

現 在 東燃ゼネラル石油株式会社 堺工場 技術部計画技術課 課長

連絡先；〒592-8550 大阪府堺市西区築港浜寺町1

E-mail tsutomu.ueda@exxonmobil.com

2007年1月31日受理

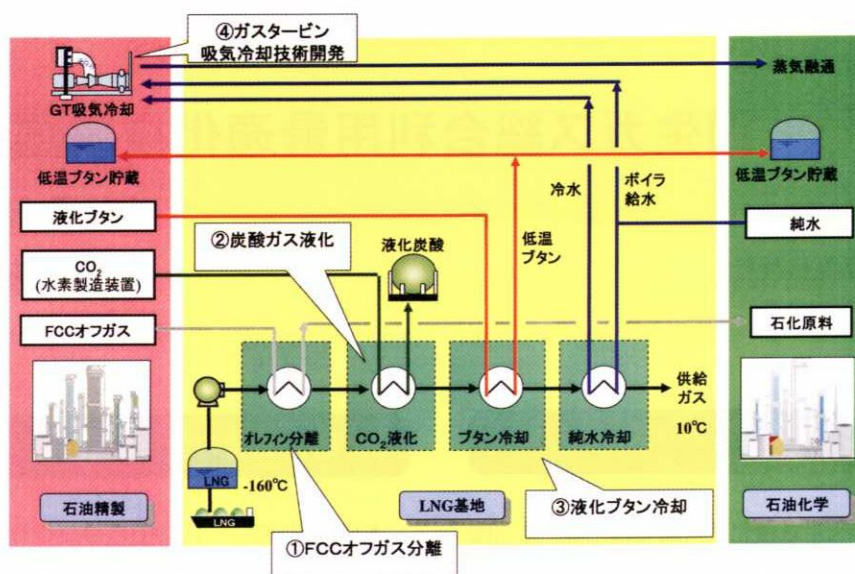


図1 冷熱最適利用カスケードプロセス

を行う。また、環境負荷低減の観点から、大気に放散されている炭酸ガスを最大限に回収し、収率の高いプロセスを目指している。

③液化ブタン冷却（ -8°C レベル）

常温の液化ブタンを冷却して低温貯蔵することによって季節間のブタンの需給バランスを調整する。LNG冷熱の利用により、従来の電動冷凍機方式に比べて、消費動力を極力抑えた省エネルギー型の冷却プロセスの実証試験を行う。

④純水冷却（ -10°C レベル）

ガスタービンは、夏場の外気温上昇によって吸気密度が低下し、それによっても発電出力が低下する。本研究では、LNG冷熱によって冷却した純水を、ガスタービン吸気部に直接噴霧して吸気温度を下げ、これによって発電出力を向上させるプロセスの実証試験を行う。さらに、このガスタービンの出力向上によっても増大する廃熱蒸気について、コンビナート間での融通に関する実証試験も行う。

(2) 炭酸ガス分離回収膜の技術開発

石油精製工場におけるPSA式水素製造装置から排出されるオフガスより、炭酸ガスを分離回収する技術について研究開発を行う。PSA式水素製造装置は従来のアルカリ吸収式に比べて設備コストが安く、運転も容易であるという特徴があり、最近の水素製造装置の主流となっている。一方、PSA式のオフガス中の炭酸ガス濃度は50%程度と低く（従来のアルカリ吸収式は98～99%前後の高濃度）、通常の膜分離法では炭酸ガスを高濃度で回収することは難しい。本研究では、アルカリ吸収と膜分離を組み合わせたハイブリッド膜の原理を用いて、効率の良い炭酸ガスの分離回収方法の開発を目指している。

4. 技術開発内容

4.1 FCC オフガス分離技術の基礎研究

石油精製工場では、流動接触分解（FCC）装置で重質軽油分を分解し、有益なガソリン留分等を生産している。従来、FCC装置から発生する各留分のうち、低沸点領域では主にC3留分まで回収され、石油化学工場で有用となるプロピレンの有効活用を推進してきた。しかしながら、C3留分回収後の軽質炭化水素（FCCオフガス）からの有効成分の回収は、これまでほとんど推進されておらず、燃料として消費されていた。これは、常温領域で蒸留分離するためには高圧が必要であり、多量のエネルギーを消費することが理由である。LNGの持つ -160°C の低温を冷熱源として利用することにより、低圧での蒸留分離が可能となり、エネルギーをあまり消費しないでC2留分のエチレンが分離回収できる可能性がある。本研究では、LNGの冷熱を利用した深冷分離技術を中心に、FCCオフガスから石油化学で有用なオレフィンであるエチレン等の成分の分離回収に関する基礎研究を、ベンチプラントを用いて実施し、分離技術の確立を目指している。

4.2 炭酸ガス液化プロセスの開発

原料炭酸ガスをLNGと直接熱交換して効率的に予冷する方法により、炭酸ガス液化に要する動力を大幅に削減するプロセスの実証試験を行った。また、大気に放散されている炭酸ガスを最大限に回収することを目的に、以下に示す各項目について技術検討を行った（図2）。

- ・石油の脱硫に用いる水素製造プロセスにおいて副生物として大気放出されている炭酸ガスの回収

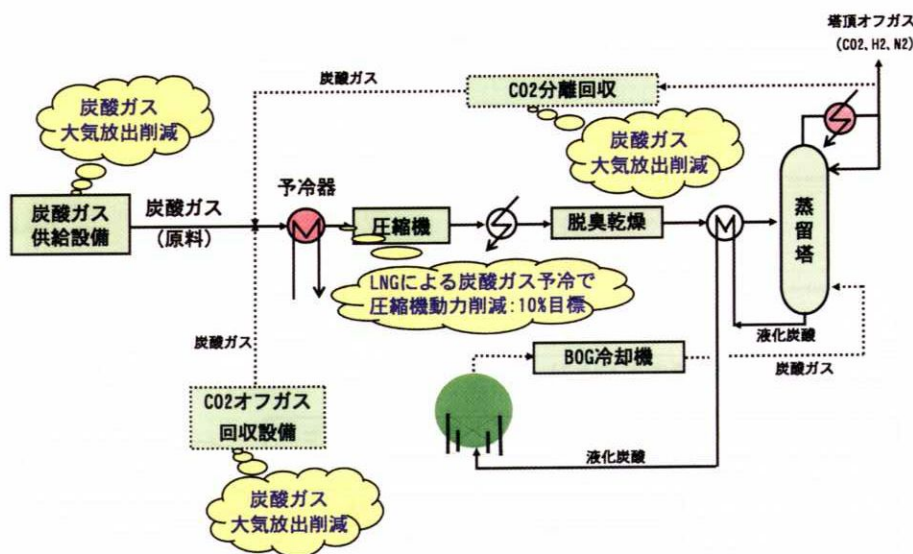


図2 炭酸ガス液化プロセス開発

- ・ 精留塔オフガス（約80%が炭酸ガス，残りは水素，酸素，窒素，メタン等）からの炭酸ガス回収
- ・ 原料炭酸ガス吸着乾燥器の空気再生（通常は精留塔オフガスにて再生）
- ・ 液化炭酸球形タンクからのボイルオフ炭酸ガスの冷却および回収
- ・ 隣接のドライアイス工場からの圧力エネルギーを有する炭酸ガスの回収

4.3 液化ブタン冷却プロセスの開発

従来，石油精製工場においては，冷凍機等を用いてブタンの低温貯蔵を行っている。これに対して，LNG冷熱をカスケード利用することによって，従来方式に比して動力を極力抑えた省エネルギー型の冷却プロセスの開発が可能である。熱交換方式としては，LNG気化器等において実績が多く，安全性の高い間接熱交換方式を採用した。前述のようにLNGが加温されて蒸発していく過程において，気液2相流の状態が発生するが，本冷却プロセスでこれが顕著に現れると考えられ，液体成分の滞留や配管・熱交換器への振動等の悪影響を及ぼさないよう，設計上の工夫がなされている。

一方，都市ガスの需要は季節や時間帯に応じて変動するため，「LNG冷熱の発生量」と「冷熱利用設備が要求する冷熱量」との間にならずギャップが生じる。そこでこの冷熱の需給ギャップを調整できるよう，本プロセスに適用可能なマイクロカプセル型蓄熱材の開発も行った。マイクロカプセル型蓄熱材とは，耐久性に優れたポリマーを壁膜材として，ペンタン等の相変化物質をマイクロカプセル化したものである。そのサイズは約0.5～10 μm と非常に小さいため，相変化物質内の伝熱は非常に速く，媒体との熱

交換速度も非常に速い特長を有する。内包する有機性相変化物質を変更することによって，種々の温度領域の冷熱を蓄冷することが可能となる。また，内包物である相変化物質の状態（液体～固体）に関わらずカプセル自体は常に固体であるため，流体との直接熱交換も可能である。

4.4 ガスタービン吸気冷却技術の開発（純水冷却）

ガスタービンは，夏場の外気温により吸気温度が上昇することで発電出力が低下する。本開発では，純水をLNG冷熱で冷却して吸気部に直接噴霧することにより，吸気温度を抑えて発電出力を向上させるとともに，ガスタービンの効率向上にともない余剰に発生する蒸気をコンビナート間で融通する技術の開発を行っている（図3）。タービン羽根の侵食や塗膜の磨耗を避けるために，噴霧水の粒径を均一かつ微細化するための噴霧ノズルの開発が主な技術課題であり，実証プラントでの性能検証を実施した。

4.5 炭酸ガス分離回収膜の技術開発

本技術開発では，膜・吸収ハイブリッド法を用いた。この方法は，炭酸ガス吸収液を膜透過させ，膜の一方の側で炭酸ガス吸収を行わせて，他の側で炭酸ガス放散を行わせる方法である。炭酸ガス吸収反応での発熱が炭酸ガス放散反応での吸熱に利用されて，熱利用効率に優れることから，既存の分離法に比べて大幅に少ないエネルギーで高濃度の炭酸ガスが得られる。膜・吸収ハイブリッド法の概念を図4に示す。本概念を基に，炭酸ガス膜分離ベンチスケール実験機器を設置してベンチスケール試験を実施し，吸収液素材と炭酸ガス分離膜素材の選定，PSAオフガスの模擬実ガス試験による微量成分の挙動確認，連続運転試験による膜の挙動について研究し，これらの試験で得られたデータから，プロセスの概念設計に必要なパラメータを算出した。

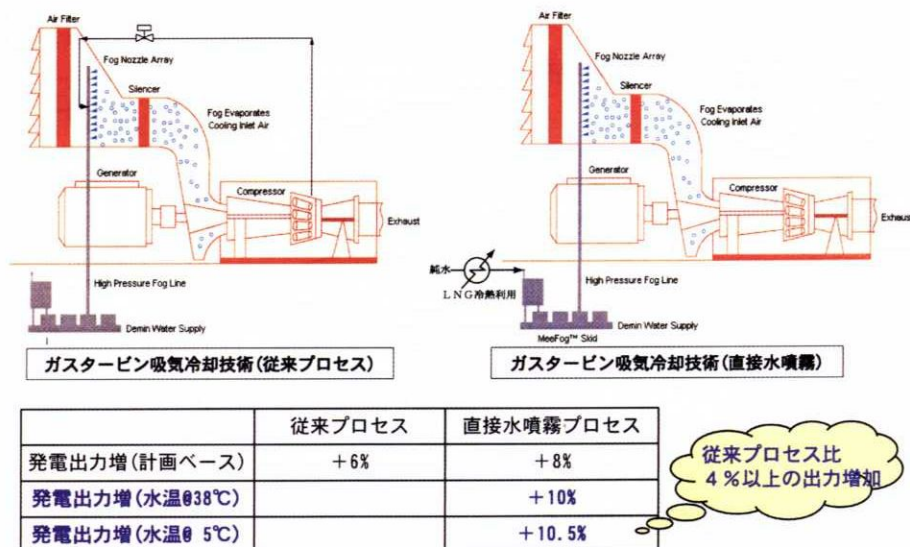


図3 ガスタービン吸気冷却技術開発

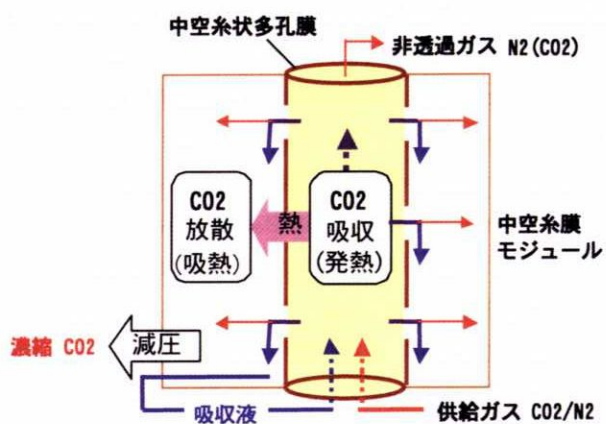


図4 炭酸ガス分離膜の技術開発

5. 今後の展望

平成15～17年度の3年間にわたって、冷熱・副生ガス総合利用最適化技術開発を行った。各研究設備を用いた実証研究より、全システムの基本的な性能確認を行い、成果を上げることができた。

今後、これまでの実証研究結果を基礎として連続運転における各種技術課題の詳細な研究を行い、冷熱最適利用等に関わる様々なデータの収集・検討および解析を継続していく。

本事業の実証化完了後は、省エネ1,000 kJ/年(原油換算)、CO₂排出量削減50,000トン/年の効果が見込まれる。

また、本研究開発はLNGを扱う類似のコンビナート等での応用が可能であり、従来プロセスに比して大幅な動力削減と環境負低減が期待できる。

副生炭酸ガス分離回収統合利用技術開発 (水島地区①)

小林 宏 二

1. 背景と目的

最近の内外競争激化により、石油精製、石油化学を中心とする国内石油コンビナートも、より一層の合理化、効率化による国際競争力強化が求められている。

一方、エネルギー構造の変化により、石油コンビナートの構成も徐々に変化し、原料やエネルギーの相互融通で従来に無い可能性も拡大している。また、世界的課題である環境負荷低減に向けた新技術導入も石油コンビナートに求められる大きな課題となっている。

このような背景の中、岡山県水島コンビナートでは、「副生炭酸ガス冷熱分離回収統合利用技術開発」として、液化天然ガス（以下 LNG (Liquefied Natural Gas) と記す）の冷熱を利用した副生炭酸ガスの分離回収と、石油化学工場での熱および原料としての有効利用の技術開発を行っている。

本研究開発は新日本石油精製（株）、三菱化学（株）およびヴィテック（株）の3社が共同して実施しているものであり、図1に水島コンビナートにおける3社の位置関係を示す。

2. 概要

本技術開発は、石油精製工程で副生放散されているガスから炭酸ガスを分離回収し、石油化学工場に送り原料として有効活用するとともに、LNG と液化炭酸ガスのエネルギー

ギー（冷熱）の統合利用により、環境負荷の低減を図ることを目的としている。

すなわち、新日本石油精製（株）水島製油所の水素製造装置で副生されるオフガスを、LNGの冷熱を利用して炭酸ガスを液化分離し、水素と炭酸ガスの効率的な回収を行う。続いて、回収した液化炭酸ガスは、水島港対岸の三菱化学（株）水島事業所およびヴィテック（株）水島工場へ移送し、これらの石油化学工場では、液化炭酸ガスの冷熱を製造工程の冷熱源として効率的に利用し、冷熱利用後の炭酸ガスを石油化学原料として使用するものである。

LNG冷熱は、新日本石油精製（株）水島製油所構内に建設された「水島 LNG 基地」から、供給を受ける。

図2に技術開発の概念図を示す。本技術開発は大きく次



図1 水島コンビナート事業所位置図

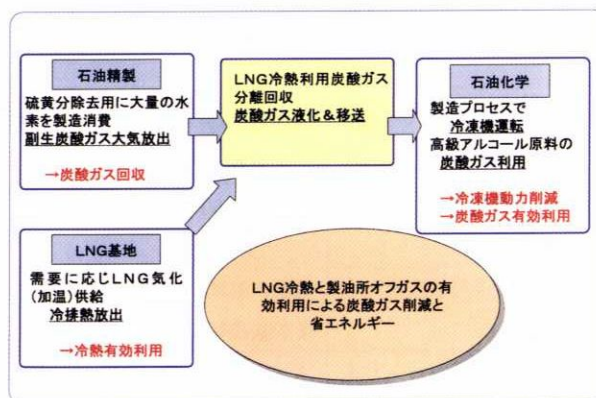


図2 技術開発の概念



Koji KOBAYASHI

1980年 北海道大学工学部機械工学科卒業
現在 新日本石油精製株式会社 技術部
技術企画グループ チーフスタッフ
連絡先：〒105-8412 東京都港区西新橋1-3-12

E-mail koji.kobayashi@eneos.co.jp
URL http://www.eneos.co.jp

2007年1月29日受理

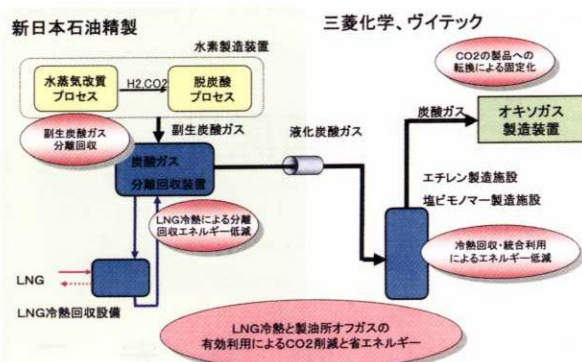


図3 技術開発設備の概要

の3つの技術開発要素（設備）に分けられる。

- ① LNG冷熱を用いた副生炭酸ガス分離回収技術開発
- ② 石油精製・石油化学工場での炭酸ガス最適融通システム技術開発
- ③ LNG冷熱の最適有効利用技術開発

技術開発による実証化装置設備の全体イメージは、図3のとおりである。

3. 研究開発の内容と結果

(1) LNG冷熱を用いた副生炭酸ガス分離回収技術開発

製油所の水素製造装置では、水蒸気改質にて水素を製造する過程で、炭酸ガスを主体とする大量の混合ガスが副生するが、ほとんどの場合、大気に放散されているのが現状である。

一方、LNGは約 -160°C で貯蔵されており、気化器により気化され常温の天然ガスとして需要家へ供給される。気化器の熱源としては、一般に海水が使用されているが、気化工程で海水に持ち込まれた冷熱は必ずしも有効に利用されていない。

本技術開発は、このLNG冷熱を有効に利用し水素製造工程で副生された混合ガスから炭酸ガスを効率的に分離、回

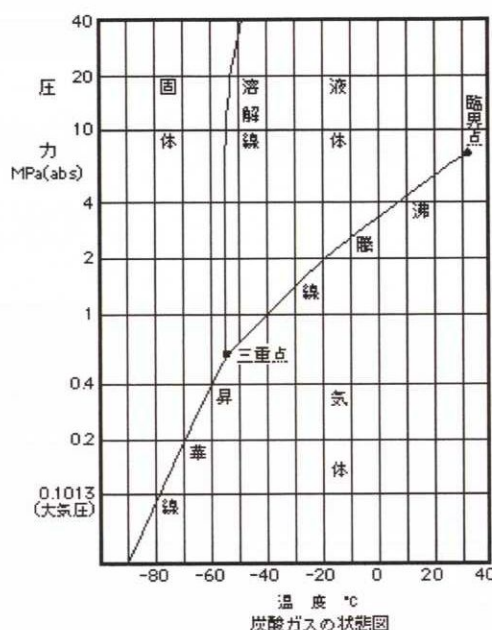


図4 炭酸ガスの状態図

収するものである。

炭酸ガスは図4の状態図¹⁾に示すように、約 -55°C 、0.5MPaGの三重点を持つ。炭酸ガスの分離回収方法としては、この特性を利用した液化分離、固化分離、吸収蒸留およびハイドレートを利用する分離技術等が考えられるが、各方式を比較検討した結果、実用性の高さから本技術開発では液化分離方法を採用した。

表1に炭酸ガス分離技術の比較検討結果の概要を示す。

炭酸ガス分離回収設備の概要図を図5に示す。水素製造装置から供給される副生ガスは、表2に示すように20%程度の炭酸ガス、70%程度の水素ガスに加え水蒸気が多く含まれ、このガスから炭酸ガスを分離回収するには、高度な分離技術が必要である。今回の実証設備では、原料ガスは8 MPaG程度まで加圧し水分を除去した後に、分離器に送られる。

分離器ではLNGと熱交換した冷媒によって冷却されることで、炭酸ガスを液化分離し、水素ガスを回収する。液

表1 炭酸ガス分離技術の比較検討概要

	方式	課題	評価
液化方式	圧縮と冷却 (-50°C) により液化して分離	固化を回避し分離効率を上げるためにはガスの昇圧が必要	採用
固化方式	冷却 (-90°C) し固化して分離	連続運転を想定すると熱交換時に固化する炭酸ガスの扱いが困難	不採用
低温吸収蒸留方式	低温の溶媒に炭酸ガスを吸収させ、その後蒸留して分離	適当な冷媒の選定が難しい 吸収後の溶媒が分離ガスへ同伴する懸念がある	不採用
ハイドレート方式	水分と共に圧縮、冷却 (10°C) し、ハイドレートとして分離	ハイドレートに関するデータが少なく、開発には不確定要素が多い	不採用

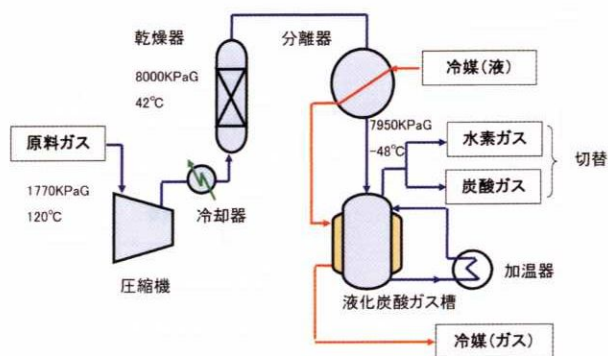


図5 炭酸ガス分離回収設備の概要

表2 炭酸ガス分離回収設備の設計条件と実証運転結果

原料ガス

	設計	実証運転
H ₂	67.0vol%	75.8vol%
CO ₂	20.5vol%	21.8vol%

分離後水素ガス

	設計	実証運転
H ₂	84.3vol%	82.3 ~ 82.9vol%
CO ₂	13.4vol%	14.3 ~ 15.0vol%

分離後炭酸ガス

	設計	実証運転
H ₂	1.9vol%	分析せず
CO ₂	97.1vol%	分析せず

化炭酸ガス槽に生成した液化炭酸ガスは、分離運転終了後に加温しガスとして回収するバッチ式の運転方式を採用している。

完成した炭酸ガス分離回収設備の外観を写真1に示す。炭酸ガス分離回収設備の実証試験運転の結果、表2に示すとおり、ほぼ設計と等しい結果が得られた。なお、回収した水素の純度は83vol%程度であり、実用性の高い90vol%以上の純度を得るには、より高压の分離設備が必要となる



写真1 炭酸ガス分離回収設備外観

等、将来の実用設備に必要な貴重なデータが得られた。

一方、石化工場で原料となる液化炭酸ガスを製造する液化炭酸ガス製造設備も設置し実証運転を行った。

液化炭酸ガス製造設備の概要を図6に示す。基本的な構成は、炭酸ガス分離回収設備と同じく、圧縮工程と分離回収セクションよりなり、分離回収セクションでは、冷媒を介して供給されるLNG冷熱により、炭酸ガスを連続的に液化し分離蒸留塔で分離回収される。写真2に同設備の完成後の外観を示す。

なお、LNG基地から供給される冷熱は、天然ガスの需要により変動するため、安定的な炭酸ガス製造を目的にバックアップとして冷凍機からの冷熱供給が可能な構成としており、LNG冷熱変動に追従する制御システムを構築している。

本設備の液化炭酸ガスの分離回収条件は圧力 1,300kPaG 程度、温度は約 -30℃となっている。

液化炭酸ガス製造設備の実証運転結果は表3に示すとおりであり、純度 99.99vol%の炭酸ガスが回収可能である。

(2) 石油精製・石油化学工場での炭酸ガス最適融通システム技術開発

液化炭酸ガスはタンクに一旦貯蔵後、移送ポンプによ

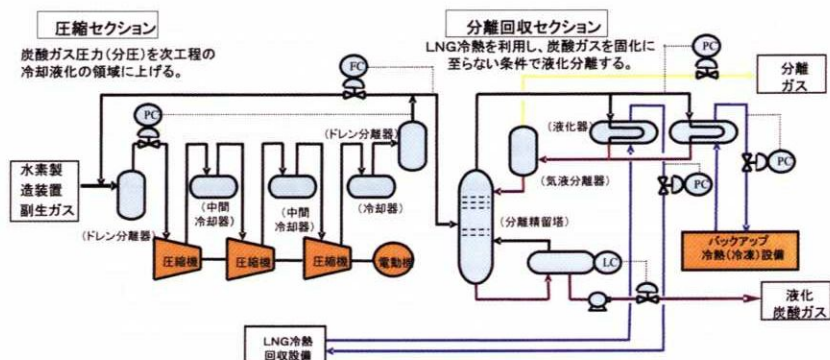


図6 液化炭酸ガス製造設備の概要



写真2 液化炭酸ガス製造設備外観

表3 液化炭酸ガス製造設備実証運転結果

原料ガス (Dry ベース)

	設計	実証運転
CO ₂	97.1vol%	97.8vol%
H ₂	1.46vol%	0.77vol%
O ₂	0.27vol%	0.23vol%
N ₂	1.20vol%	1.18vol%

液化回収ガス

	設計	実証運転
CO ₂	99.98vol% 以上	99.99vol%
H ₂ O	10vol ppm 以下	10vol ppm 以下
H ₂ S	0.02vol ppm 以下	0.01vol ppm
油分	0.3wt ppm 以下	0.1wt ppm

て昇圧され石油化学工場へ移送される。-20℃程度で移送された液化炭酸ガスは石油化学工場にて気化され、気化熱を冷熱として利用するとともに、発生した炭酸ガスは炭酸ガス消費プラントの原料として利用される。

図7に炭酸ガス融通システムの概要を示す。液化炭酸ガスを水島港対岸の石油化学工場へ送る場合、長距離の輸送

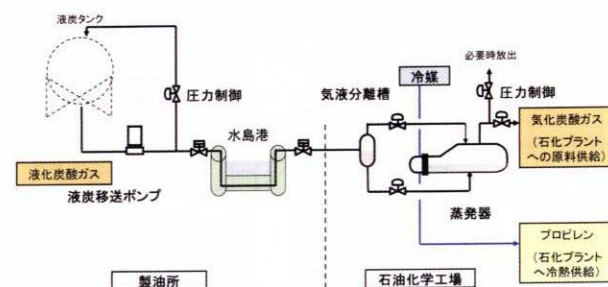


図7 液化炭酸ガス融通システムの概要

により液化炭酸ガスの一部が気化することは不可避であり、受入側の設備では気液分離設備を設ける等の対応を行っている。

また、図8に示す実証試験結果のとおり、運転条件によっては、配管中での炭酸ガス気化により、融通に支障を生じる恐れがあるため、流量変化に応じた圧力と温度の管理が非常に重要である。

(3) LNG 冷熱の最適有効利用技術開発

冷熱の有効利用としては、LNG冷熱の有効利用と液化炭酸ガス冷熱の有効利用の二つの技術開発をおこなっている。

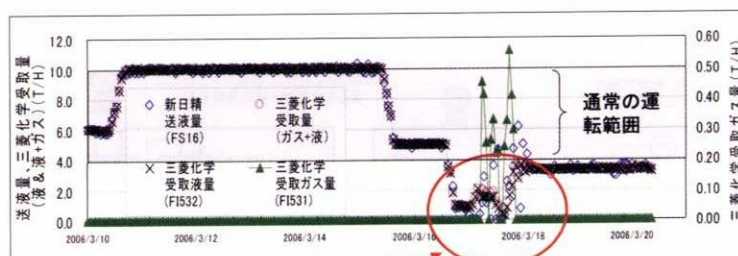
LNG 冷熱の回収を行う LNG 冷熱回収設備の概要を図9に示す。

LNGと炭酸ガスを直接熱交換すると、炭酸ガスが固化してしまう恐れがあるため、冷媒と熱交換し、間接的に炭酸ガスに冷熱を供給する。

冷媒との熱交換で気化したLNGは、天然ガスとして安定した温度でLNG基地に返送する必要があるため、返送前に温水気化器により、温度を調整し、LNG基地の運転に変動を与えないよう配慮している。LNGは産地により組成が異なるほか、貯蔵中にも組成が徐々に変化するため、LNG冷熱回収設備の設計には、これら組成の変化に対しても対応可能な様、配慮をおこなっている。

写真3にLNG冷熱回収設備の外観を示す。

石油化学工場における液化炭酸ガスの冷熱利用について



送液量を低下させると、入熱による温度上昇と圧力のバランスが崩れ、気化ガスが大量に発生するため、送液に大きな乱れが生じる。(運転範囲内は問題なし)

図8 液化炭酸ガス融通実証試験結果

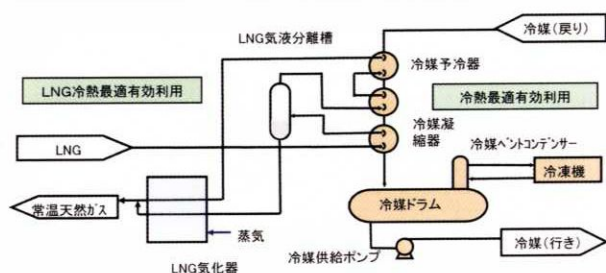


図9 LNG冷熱回収設備



写真3 LNG冷熱回収設備外観

は、ピンチポイント解析を用いて省エネルギーの観点から液化炭酸ガス蒸発器の設置場所をピックアップし、下記項目を考慮し冷熱利用方法を決定した。

- ① 液化炭酸ガス量に変化しても、安定運転が可能であること。
- ② 各社のプラント定修時期のずれによる液化炭酸ガス供給停止時も、石油化学工場で運転継続可能であること。

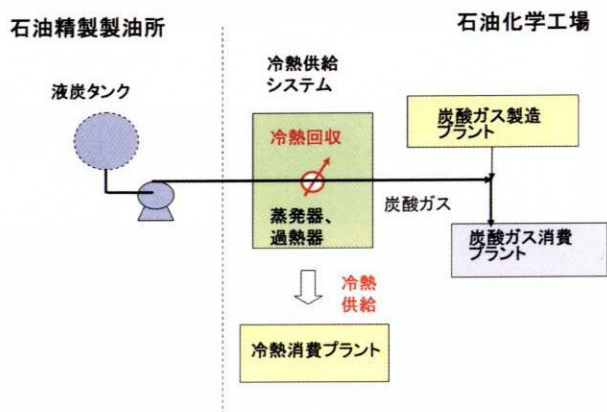


図10 石油化学工場での冷熱回収の概要

- ③ 設備コストを考慮しつつ、大きな冷凍機馬力削減効果が得られること。

図10に石化工場での冷熱回収システムの概要を示す。

4. 今後の課題

本技術開発では、コンビナート内での冷熱、副産品原料の授受の過程で予想される各プラントの運転変動要素に対し、安定した運転を可能とする設備について研究し、実証運転で基本性能の確認を行った。

しかし、商業化に向けて、冷熱系への季節変動の影響、コンビナートの運転状況変化への対応、長期運転による設備の信頼性確認等の種々の課題があり、現在も実証運転を継続中である。

引用文献

- 1) 液化炭酸ガス取扱テキスト 炭酸ガス工業会

熱分解軽質留分統合精製処理技術開発

武 本 耕 作

1. 目的

熱分解軽質留分統合精製処理技術開発は、水島地区コンビナートに位置するジャパンエナジー水島製油所の熱分解プロセスからの未利用軽質留分を精製処理し、山陽石油化学にて石油化学原料化するとともに、ジャパンエナジーにてクリーンガソリン基材化し、有効活用することで、石油精製・石油化学の競争力強化を目指すものである。

この研究開発は、上記2社と旭化成ケミカルズの3社で実施した。

1996年の特石法の廃止を代表とする規制緩和の中、石油精製では製油所の統廃合を含む合理化が行われ、アジアの中での競争力強化が急務になっている。

日本の石油需要はピークを迎えつつあるといわれる中、石油製品のうち、軽油・重油の需要は減少傾向に転じている。特に、非石油系燃料への転換などから重油の需要は大幅に減少している。一方、中国をはじめとする世界的なエネルギー需要の増加により、原油、特に重油留分の少ない軽質原油の供給不足が顕著となっている。

このような需給動向の変化は、世界的な好景気も手伝って、当初の予想よりも加速しており、重油留分から高付加価値のガソリン・中間留分を生産できる熱分解プロセスの需要は、今後大幅に増加すると考えられる。しかしながら、分解軽質留分は有効利用できておらず、熱分解プロセスの稼働抑制要因になることもある。

一方、石油化学においては、産油国でのエチレン装置新設等に伴い、競争力確保のためには、原料の低廉化が急務である。



Kousaku TAKEMOTO

1994年 九州大学大学院工学研究科応用化学専攻修士課程修了

現在 株式会社ジャパンエナジー 精製部 エンジニアリングセンター

連絡先：〒712-8588 岡山県倉敷市潮通2-1

E-mail k.take@j-energy.co.jp

2007年2月2日受理

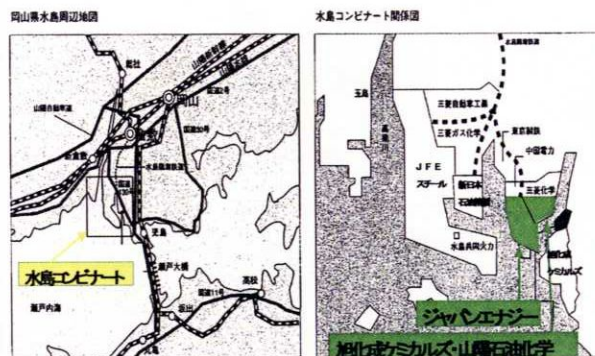


図1 水島コンビナート概要

熱分解プロセスからの軽質の未有効利用留分を精製し、クリーンガソリン基材化および石油化学原料化することは、石油精製・石油化学にとって競争力強化につながる。

図1に水島コンビナートの概要を示す。

2. 研究開発の概要

熱分解軽質留分は、オレフィン留分を多く含有し、オクタン価が高く付加価値の高いクリーンガソリン基材や需要が急増しているベンゼンの製造装置原料に適している。しかしながら、ヘテロ化合物を中心とした不純物を比較的高濃度で含有しており、従来は有効利用ができなかった。

本技術開発においては、吸着除去技術を採用し、不純物の除去を行うことにした。吸着除去は、高性能の不純物除去が可能であること、常温で行えるため省エネルギー型のプロセスであること、比較的小規模・省プロット型であること、水添等と比較してオレフィンロスを抑えられること、水素等の用役が不要で初期投資額を抑えられること、といった利点がある。更に、これまで長年にわたり、研究を続けてきたが、最近では、燃料電池等への活用も期待され、活発に研究が行われている分野である。

熱分解装置では減圧残渣という原油中のもっとも重質な留分を原料とし、多種多様な不純物およびオレフィン類を多く含んでいること、コークドラムを切り替えて使用するバッチプロセスであり、生成物の組成・生産量の変化は周期的で、大きいといった特徴があり、これらが吸着技術開

発の鍵となる。

図2に実証化研究設備の概念フローを示す。また、図3に熱分解装置の概略フローを、表1に熱分解軽質留分の代表性状を示す。

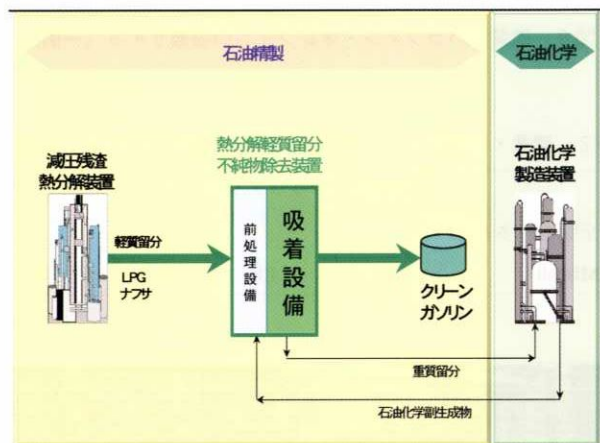


図2 実証化研究設備概念フロー

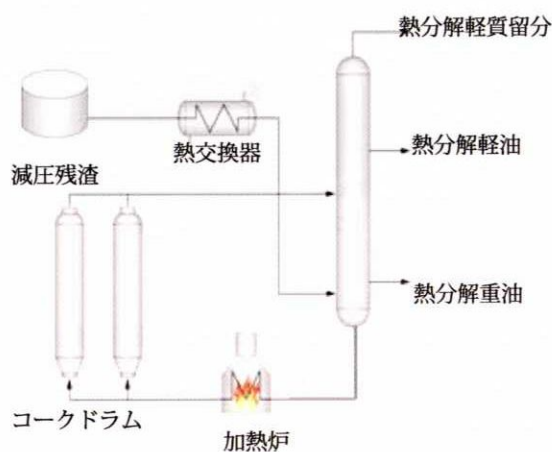


図3 熱分解装置概略フロー

表1 熱分解軽質留分の代表性状

			LPG	ナフサ
組成	パラフィン	%	54	50
	オレフィン	%	45	48
	ジエン	%	1	2
硫黄分	メルカプタン	%	12	38
	スルフィド	%	0	17
	ジスルフィド	%	88	28
	他	%	0	17
窒素分	プロピオニトリル	%	-	55
	ブチロニトリル	%	-	27
	他	%	-	18

3. 研究開発の内容と結果

研究に当たっては、机上の浸漬式実験、流通式実験を通じ、吸着剤の選定開発、吸着条件の探索を行った。

原料油に吸着剤を入れ攪拌し、一定時間の吸着時間を与えた後、原料油中の吸着質の濃度変化により吸着剤への吸着量を測定するものである(図4)。

吸着剤のスクリーニング試験を実施した後、吸着能力の高い吸着剤については軽質油中の吸着質の濃度と吸着量の関係を明らかにした。実験結果の一例を図5に示す。

次に実際の吸着設備により近い流通式実験設備を用いて吸着条件の最適化を行った。使用した実験設備を図6に示す。

原料供給速度は可変で自由に線速度を設定できる。吸着管部には複数の吸着管があり、使用する本数や1本当たりの充填量を変えることにより吸着槽の長さを変えられる。又、ヒーターを備えており、吸着温度を自由に設定することができる。

実験の成果の一例を図7に示す。化学系吸着剤は高温で非常に高い吸着能力を有しているが、熱分解軽質留分の場合は高温ではオレフィン留分が熱により重合し吸着剤の閉塞につながるため連続的な流通が難しいこと、重合が起こ

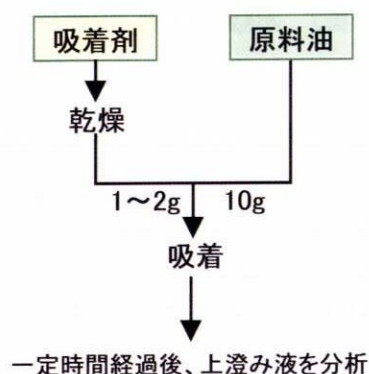


図4 浸漬式実験フロー

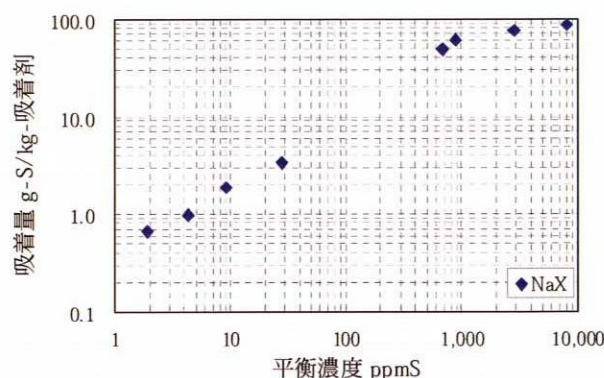


図5 浸漬式実験結果(一例)

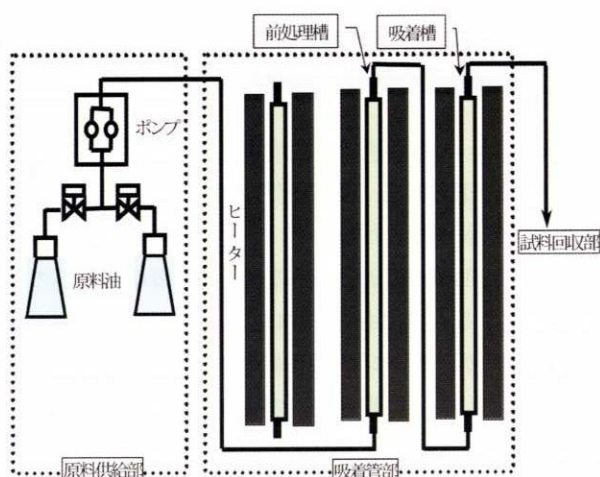


図6 流通式実験設備

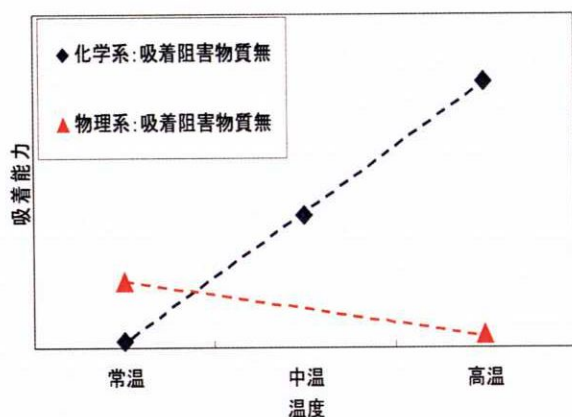


図7 流通式実験結果（一例）

らない低温度域では物理系吸着剤の方が高い吸着能力を有することがわかった。

吸着剤の選定にあたっては、計算化学を用いた検証もを行い、吸着種（硫黄分）・非阻害物質（パラフィン）・阻害物質（オレフィン分）の吸着サイトは同じだが、オレフィンは高い吸着エネルギーをもつので阻害物質となっていることを確認した。図8に硫黄・パラフィン・オレフィンの吸着サイトを、表2にそれぞれの吸着エネルギーを示す。吸着質の吸着計算にはグランドカノニカルモンテカルロ法計算ソフト『Monta』を、計算結果の視覚化には分子計算視覚化解析ソフト『New-Ryuga』を用いた。

熱分解プロセスは、半日程度のバッチプロセスであり、そこからの中間製品である軽質留分の性状、不純物濃度は一定周期で変化する。また、ジエン類等、非常に反応性の高い留分を含んでおり、机上評価だけでは、プロセス設計を行う上で、確認できないことが多々あった。そこで、熱分解プロセス装置に隣接したフィールドテスト装置を設置し、熱分解プロセスで生成した軽質留分を用いて流通実験を行った。図9にフィールドテスト装置を示す。

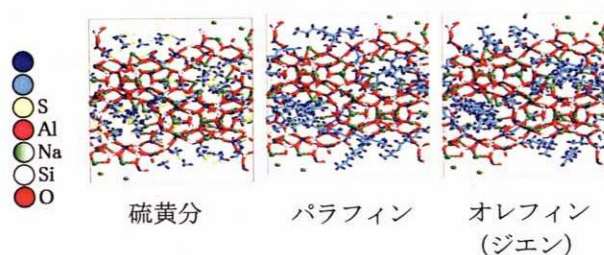


図8 硫黄・パラフィン・オレフィンの吸着サイト（一例）

表2 硫黄・パラフィン・オレフィンの吸着エネルギー（一例）

	硫黄分	パラフィン	オレフィン	（ジエン）
全吸着エネルギー MJ/cell	- 6.1	- 1.8	- 3.5	（- 5.0）



図9 フィールドテスト装置

その結果、実際の油の系で常温で実験を行う限り高温の机上実験結果から懸念された様な閉塞がおこらないこと、原料の不純物濃度等が変化しても所期の不純物除去が達成できること、実際の多成分の不純物を含む油で机上実験からの推定通りの吸着性能が得られることを確認した。

図10に吸着槽の入口出口温度に差は無く吸着槽の差圧もあがっておらず、閉塞するような変化はおきていないことを、図11には入口の硫黄濃度が変化した時に出口の硫黄濃度の挙動を、図12に机上実験（阻害要因あり）とフィールドテスト結果が良い一致を示していることを示す。

さらに、机上実験、フィールドテストで得られた知見をもとに設備の設計設置を行い、計画通りの不純物除去に関する基本性能を得ることを確認した。図13に吸着槽の一例を示す。

得られた留分は、ベンゼン製造装置原料、エチレン装置原料として、従来原料に比較して4～5%の得率向上ができることがわかった。また、クリーンガソリン基材として10%程度のブレンド比率で有効利用できる技術の開発を行ってきた。

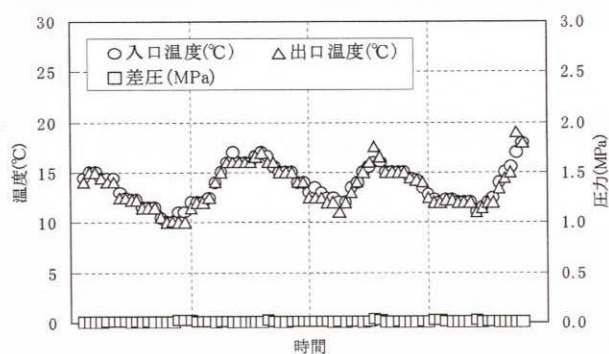


図 10 吸着槽の温度と差圧の経時変化（一例）

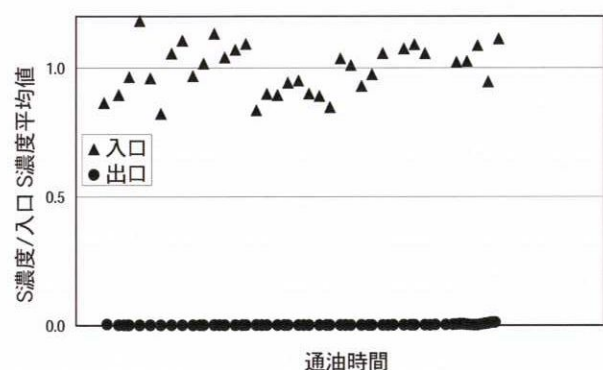


図 11 入口と出口の硫黄濃度の経時変化

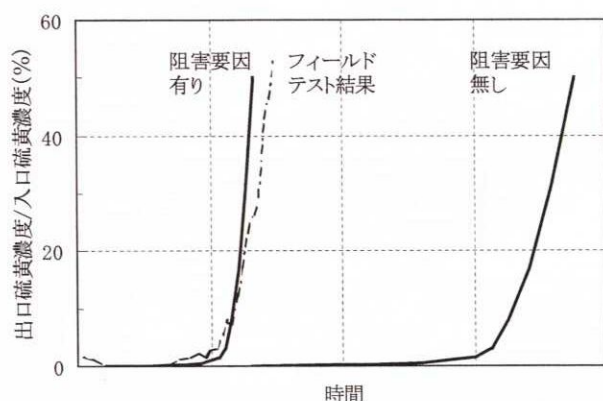


図 12 机上実験（阻害要因有り・無し）とフィールドテスト結果の比較



図 13 吸着槽の一例

4. 今後の課題

本技術開発は、未利用の熱分解軽質留分のクリーンガソリン化、廉価な石油化学原料化といった直接的な効果に加え、熱分解プロセスの稼動アップへの寄与も期待できる。重油から白油化できる熱分解プロセスは、すでに米国では多数設置されており、日本でも需給環境の変化をとらえ、本技術のニーズは高い。

一方、吸着除去技術に関しては、熱分解系への適用は確認できたが、経済性の改善が不可避であり、吸着コストの低廉化を中心に研究開発継続中である。研究が完了し、本格的な運用が可能になれば、未利用分の有効活用で年間数億円の収益改善効果が期待できる。

尚、2006年度からの第3次RING事業に、新日本石油精製、三菱化学を加えた5社にて参画し、コンデンセート留分の石油精製・石油化学における効果的な留分活用のための技術開発を行い、更なるコンビナートの競争力強化を図っていく予定である。

コンビナート原料副生成物マルチ生産技術開発

阿 部 信 夫

1. はじめに

周南地区のコンビナート9社は、コンビナートの競争力強化の要となる原料、用役の安定供給および副生成物などの処理について、協力して新たな「コンビナート原料副生成物マルチ生産技術開発」に取り組んでいる。

具体的には、コンビナートで副生するC₄オレフィン留分から、環境低負荷燃料・クリーン溶剤等を、原料性状や製品需要の変動に対してフレキシブルに生産可能としたり、精製ナフサ等を高効率に生産する「コンビナート原料多様化マルチ生産システム技術開発」および、コンビナート内の各工程で副生する再利用が困難な炭化水素系および無機系廃棄物などの処理を中心とした「コンビナート廃棄物先端的マルチ回収利用研究開発」を行っている。

その全体概要を図1に示す。

2. 分解系C₄留分原料マルチ生産システム技術開発

2.1 技術開発の目的

コンビナートで副生するC₄オレフィン留分を原料として、硫黄分・アロマフリーの環境低負荷燃料（ガソリン・灯油・軽油）、および潤滑油・加工油基材等として使用される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う。ここでは、分解系C₄留分原料マルチ生産システム研究用装置（以下、C₄マルチ装置）を設置し、重合反応の操作因子を最適に設定することで、低原単位かつ低反応負荷で、高得率での長期運転が可能となる。

またエチレン装置の原料や運転条件の変化に伴い変動す

るC₄性状を、リアルタイムに分析・把握し、コンビナート内の関連する各装置の運転をフレキシブルに安定化、最適化する。図2にC₄マルチ装置を示す。

2.2 技術開発の概要

原料となるC₄留分は、FCC分解系C₄留分とナフサ分解系C₄留分があり、これらをC₄マルチ装置にて処理する。

プロセス設計において、不飽和C₄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調整することで、各種留出油を幅広くフレキシブルな生産を可能とした。具体的には、各C₄成分（ブタン、イソブテン、ノルマルブテン等）の重合反応性およびその反応速度の差に着目し、条件の異なる2つの反応系を組み合わせることに

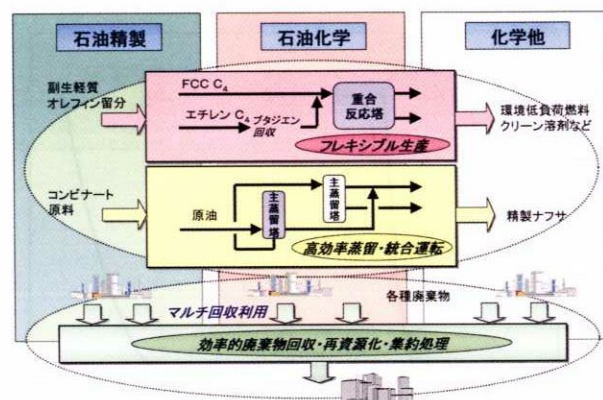


図1 技術開発の概要



図2 C₄マルチ装置



Nobuo ABE
1972年 九州工業大学制御工学科卒業
現在 出光興産株式会社 技術部プロセスシステムセンター 技術士
連絡先：〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸26番地
E-mail nobuo.abe@si.idemitsu.co.jp

2007年1月31日受理

よって、各成分の反応度合いを統合的に制御可能な構成とした(図3参照)。

このことにより単一装置で複数の誘導品、あるいはその原料を生産し、原料、製品の需給環境変化に応じて、フレキシブルに統合的な最適生産を行うことが可能となる。

基本プロセス構成について、図4に示す。

2.3 技術開発の内容と結果

研究運転においては、処理量一定のもと、各ブテン類の転化率を満足するよう各反応塔の入口温度を調整した。図5にマイルド重合反応試験時におけるノルマルブテンの転化率の推移を、表1に、各留出品の生成比率について設計値と運転実績値を示す。転化率は、研究開始初期において、

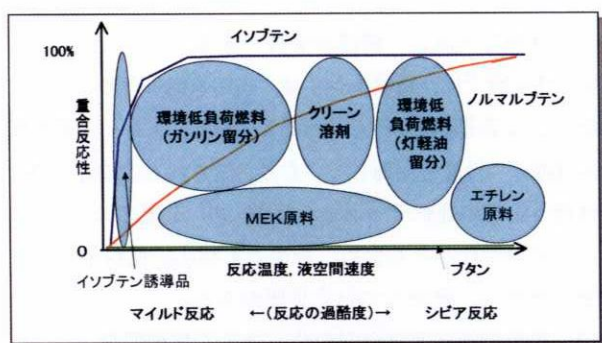


図3 C₄成分の重合反応性

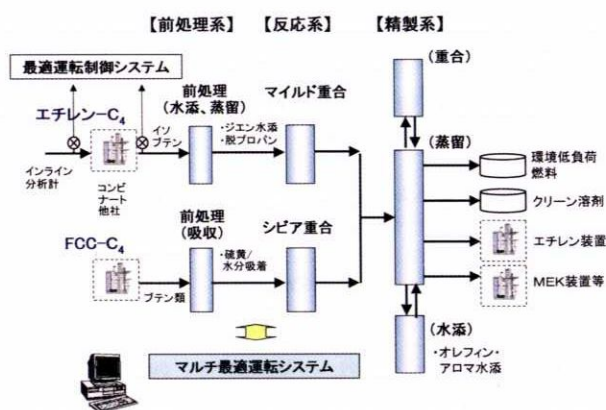


図4 分解系C₄留分原料マルチ生産システム

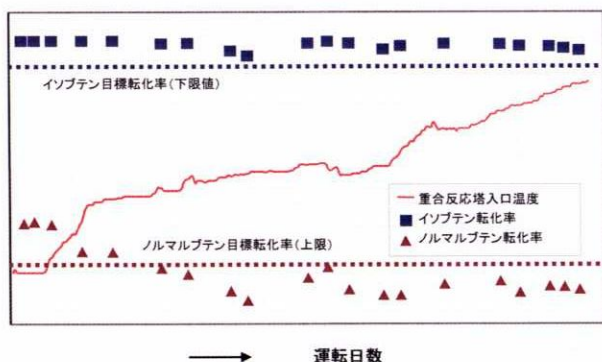


図5 マイルド重合反応試験でのブテン転化率（例）

表1 実証試験結果（例）

		マイルド 重合反応塔		シビア 重合反応塔	
		設計	実績	設計	実績
転化率	イソブテン	95 ≤	95 ≤	99.8 ≤	99.8 ≤
	ノルマルブテン	20 ≥	20 ≥	75 ≤	75 ≤
生成比率	環境低負荷燃料（軽質）	33	32	35	39
	軽質クリーン溶剤	49	49	33	21
	中質クリーン溶剤	13	11	22	26
	環境低負荷燃料（重質）	5	8	10	14

触媒の高活性などから一時的に設計値を上回ることもあったが、現在、転化率・生成比率とも安定、設計値を満足し、触媒性能を維持している。また、計画通りのフレキシビリティがあることも確認できた。

今後とも、コンビナート全体の安定化・最適化に向けた実証試験を継続する。

3. コンビナート原料多様化精製システム技術開発

3.1 技術開発の目的

既設原油蒸留塔を最大限に有効活用しながら新蒸留塔と組み合わせ、重質から軽質までの幅広く多様な原油処理を可能とし、コンビナート原料である精製ナフサを大量に安定して連続生産できるところの新型トレイ等を含む省エネ型のマルチ蒸留システム技術開発、さらに混合原油性状の変化に対して、複数装置間でリアルタイムに安定運転が可能な制御および支援システムの技術開発を行う（図6参照）。

3.2 技術開発の概要

(1) 省エネマルチ蒸留システム技術開発

蒸留塔はそのインターナルトレイ構造により、製品の分



図6 新蒸留塔

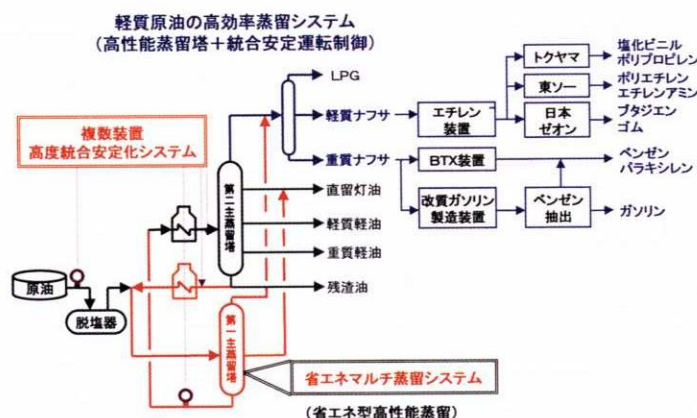


図7 コンビナート原料多様化精製システム技術開発

留性能やエネルギー消費性能が決定される。今回の技術開発では、対象となる蒸留塔には従来以上に省エネ性能やフレキシブルなターンダウン性能などが必要となる。実証化すべく採用したインターナルトレイを中心として、原油多様化蒸留および効率的熱回収等を考慮した新蒸留塔への原料供給と既設蒸留塔と統合したマルチ蒸留システム技術を実証化開発する。

(2) 複数装置高度統合安定化システム技術

既設蒸留システムへの新たな主蒸留塔の組み込みにより、原油の混合、既設と新設部への原料処理配分など運転方策の選択肢が大きく拡大する。その中で最適、かつ安定的な運転を実現するためにはリアルタイムな高度運転制御技術の開発が必須となる。

コンビナート原料多様化精製システムにおける技術開発のフローを図7に示す。

3.3 技術開発の内容と結果

(1) 省エネマルチ蒸留システム技術開発

本高性能トレイは、従来のバルブに相当する構造物に替えて、特殊な構造および性能の新型トレイを設置し、省エネ型の蒸留処理を可能とするもので、塔槽内を上昇する気体と液体との気液接触を増加させ、従来のトレイよりも大幅に気液の接触効率を向上することができる(図8参照)。

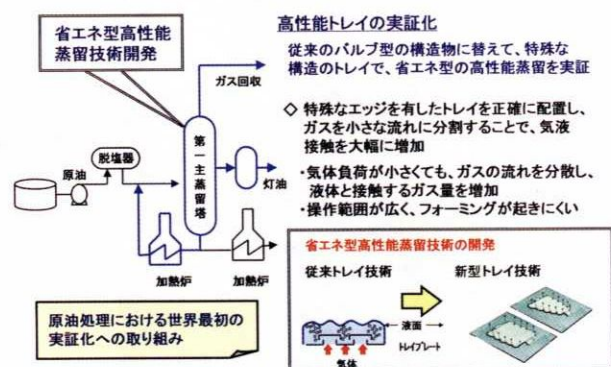


図8 コンビナート原料多様化精製プロセス

但し、原油系においては、世界的に初の導入であることから、詳細な実証化・確認が必要である。

実証化試験では、新設トレイは、当初予定したところの設計条件とほぼ同等の条件で運転できており、トレイ効率も概ね設計通りの性能を発揮していると判断される。設計での計画性能と実際の運転データとの比較(例)を表2に示す。

トレイの汚れなども含め、今後とも幅広い原料油により試験を継続し、検証していく必要がある。

(2) 複数装置高度統合安定化システム技術開発

新しく付加された第1主蒸留塔にて分留された軽質の留分は、既設の主常圧蒸留装置にて分離された留分と混合されたものが最終的な留出品となる。そこで、新蒸留塔と既設蒸留塔も含めた全体システムにおいて運転の安定化を図り、各蒸留塔から留出・混合された各製品の性状仕様を満

表2 省エネ型トレイ性能比較(設計・実績)

		設計条件	運転条件
トレイ ΔP	kPa	25	23
フルレンジナフサ SEC.	蒸気負荷 Ton/h	161.3	154.5
	液負荷 Ton/h	50.0	57.6
重質ナフサ環流 SEC.	蒸気負荷 Ton/h	248.6	220.9
	液負荷 Ton/h	348.3	273.8
灯油 SEC.	蒸気負荷 Ton/h	264.4	218.7
	液負荷 Ton/h	104.7	114.9
灯油環流 SEC.	蒸気負荷 Ton/h	313.0	274.4
	液負荷 Ton/h	293.8	253.0
軽質軽油 SEC.	蒸気負荷 Ton/h	267.4	266.7
	液負荷 Ton/h	27.2	137.3
塔底	蒸気負荷 Ton/h	243.3	253.5
	液負荷 Ton/h	3.0	66.6
第一蒸留塔加熱炉 負荷/通油量	(Kcal/h) / (KL/D)	1,560	1,480
トレイ効率	%	70	70<

足する必要がある。さらには、コンビナート全体として最適な運転を実現する必要がある。

そこで、新設/既設蒸留塔にそれぞれ最適な原料処理配分を行うとともに、原油性状変化にリアルタイムに対応し、安定運転を達成すべく、複数装置高度統合安定化システムの技術開発を行なった。

複数装置高度統合安定化システム全体システム構成を、**図9**に示す。生産計画策定支援システム、リアルタイム最適化システム他の4つで構成される。

(a) 生産計画策定支援システム

今回の生産計画策定支援システム（以下、計画システム）としては、十分な精度を有した得率管理が必要であり、特に、コンビナート原料である精製ナフサの得率、性状を精度よく推定できる必要がある。そこで、具体的には、従来のアッセイでの留分管理ベースのモデルにかえて、組成(成分管理)ベースでの生産計画策定に転換することで、大幅な計画精度の向上に繋がった（**図10**参照）。

生産計画策定の支援に対し、本システムの実証試験の結果、種々の原油、輸入ナフサの変化に対応して、計画策定業務において高速に活用可能であることを実証した。また、成分ベースの計画として、その精度は、実績対比で約±1%程度を確保することができた。

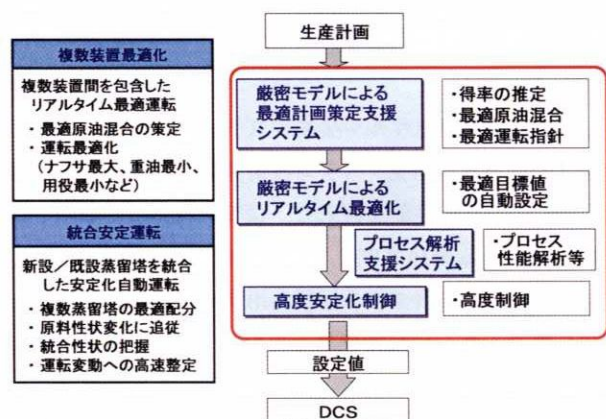


図9 複数装置高度統合安定化システム構成

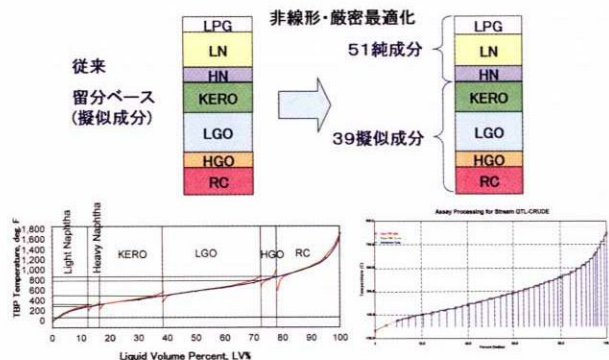


図10 成分管理ベースの厳密モデル構成

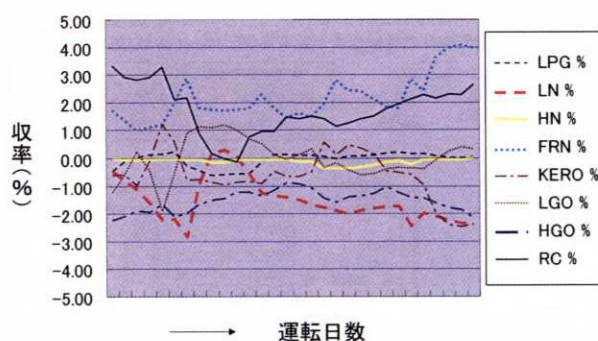


図11 最適化収率/実績の比較

(b) リアルタイム最適化制御システム

装置の最適化運転を行うに際して、厳密シミュレーションモデルをベースとしたリアルタイム最適化制御システムを構築し、複数蒸留装置を包含した広域最適化に繋げる。

原料データをナフサ相当まで組成データとして取り扱う構造は、従来のリアルタイム最適化と大きく異なる。さらに、データリコンシリエーション（DR）において、原油データ自体を補正する機能を有している。

計測点数151個、調整パラメータ数44個の大規模システムであるが、目標通りの収束性、性能を確認した。DRは、定常状態判定から、最適化計算、出力まで、約5分で終了する。各種運転条件における最適性、さらには運転性の向上を図るべく、検証・機能向上を継続して行う。**図11**に最適化収束結果と運転実績における収率の相対比較トレンドを示す。

4. コンビナート廃棄物先端的マルチ回収利用研究開発

4.1 研究開発の目的

「コンビナート廃棄物先端的マルチ回収利用研究開発」は、コンビナートで発生する多種多様の難処理廃棄物に対して、減容化、回収を最大限に図るとともに、高度燃焼技術などの先端的な省エネ・環境低負荷集約処理技術などを研究し、高効率かつ環境低負荷型の「ゼロエミ型コンビナート」構築に向けた研究開発である。

この研究開発の概要を**図12**に示す。

4.2 研究開発の概要

周南コンビナートの各事業所の廃棄物は、多種多様であるが、そのほとんどは処理センターに一括集約して、ロータリーキルンにて焼却処理を行っている。各社の努力で減容化してきているものの、その中身は益々難燃性の傾向にあり、クリンカーの生成や、窒素や塩素の含有率の高い廃棄物などの燃焼処理が不可能といった課題がある。

本研究開発では、これら諸問題の解決に向け、エマルジョ

◇ 周南コンビナートのゼロエミ化に向けた、コンビナート内での処理が困難な副生成物・廃棄物を環境低負荷で効率良く低コストで回収・処理

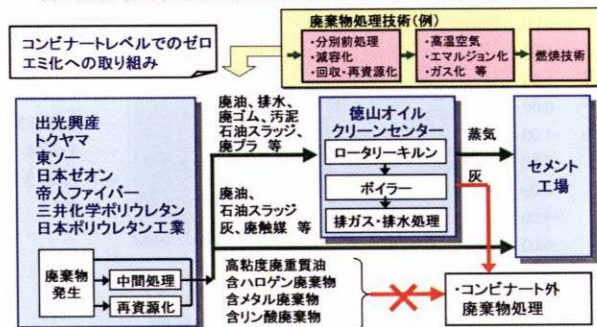


図12 廃棄物先端的マルチ回収利用研究開発の概要

ン燃焼および高温空気燃焼を活用した燃焼技術の研究に取り組んだ。なお、燃料としては、従来使用していたA重油に代え、分解系石油燃料(LCO)を用いる研究も行なった。

4.3 研究開発の内容と結果

研究開発を実施するに当たり、コンビナート廃棄物のうち、現在処理センターで集約処理が困難な窒素分や塩素分を含有する廃棄物等を中心に研究を行なった。

また、液状廃棄物および固形廃棄物の燃焼試験を行うため、エマルジョン試験装置や高温空気燃焼試験装置の仕様検討を行い整備した。模擬燃焼試験炉の外観を図13に示す。

廃液の燃焼試験は、廃液をLCOとエマルジョン燃料化し、従来燃焼と高温空気燃焼でスモーク濃度、CO、NO_x、ダイオキシン濃度、燃料消費量等を比較した。

その結果、3%以上の排ガス酸素濃度により、スモークやCOの発生もなく完全燃焼が可能なが分かった。また、NO_x発生量は、高温空気燃焼の方が低く、窒素分を含む廃液処理に有効であることがわかった。

固形廃棄物の燃焼試験では、廃棄物中の残留炭素分を指標に燃焼性を評価した。

その結果、固形廃棄物の燃焼性の比較においては、高温空気燃焼の方が燃焼処理が早く進み、低酸素濃度、低炉内

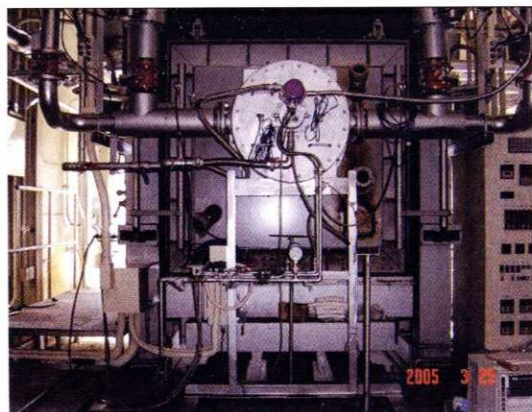


図13 模擬燃焼試験炉

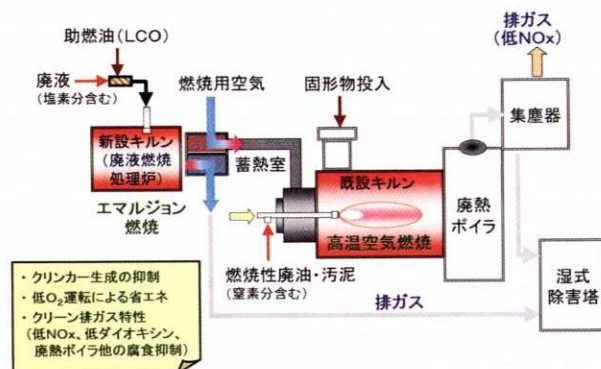


図14 2段燃焼方式による廃棄物集約処理検討

温度で燃焼処理でき、クリンカー生成も認められなかった。また全体で30%以上の補助燃料およびCO₂の削減が可能である。

さらに、集約処理技術の既存燃焼キルンへの適用として、新しい燃焼方式である2段燃焼処理方式の適用を研究した。

1段目はエマルジョン燃焼他により、廃液の燃焼処理および、2段目にて使用する高温空気を生成する。2段目は、既存のキルンにて高温空気による均一燃焼を行なうことにより、廃棄物処理量の増加とともに熱回収の増加、クリーン燃焼による制約緩和、助燃油の燃料転換などが可能となる。

新燃焼方式による集約処理の構成図を図14に示す。

5. 今後の課題

分解系C4留分原料マルチ生産システム技術開発、コンビナート原料多様化精製システム技術開発について、実証試験を通して基本的性能を確認し、環境低負荷型での副生成物高度化による統合プロセス構築の基盤ができた。また、コンビナート廃棄物マルチ回収利用研究開発について、実証化に繋がる多くの技術成果を得た。

実証化完了後は、同種の未利用留分が各地区のコンビナートに存在するため、これら研究成果を全国レベルに波及させることが可能である。

今後、引き続き、各種原料・副生成物・運転条件における実証データの採取、性能解析と更なる精度アップ、複数装置間の情報共有化と広域最適化に向けた技術の確立に向け、実証研究に取り組んでいく。

引用文献

- 1) 阿部信夫, 小出喜右衛門, 下 紳郎, 玉手友康: 石油学会第35回石油・石油化学討論会要旨集, 1E05 (2005)
- 2) 阿部信夫, 藤田敏泰: 石油学会第35回石油・石油化学討論会要旨集, 2E07 (2005)
- 3) 下 紳郎, 小出喜右衛門, 阿部信夫: 日本燃焼学会第43回燃焼シンポジウム, D313 (2005)
- 4) 平田光司, 本庄正臣: 出光技報, 49 (2), 134-138 (2006)