

環境対策、燃料の環境負荷物質除去

2.1.2 石油の環境負荷物質除去

日本が輸入している原油には、平均で約 1.5%の硫黄分が含まれています。製油所は石油精製工程に燃料脱硫装置を組み込み、ナフサ、灯油、軽油、重油に移行する硫黄分を軽減しています。プロセスは燃料油になる各留分に水素を加え、硫黄分を硫化水素に変換して分離・除去する方法です。硫黄分は粉体の硫黄に変換して回収し、化学原料として出荷しています。

日本の原油輸入量は、2018 年が 1 億 7704 万 kl でしたから、国民一人あたりにすると年に約 1400 リットルになります。輸入原油には硫黄分が含まれているので、そのまま燃料として使えば燃焼用空気の酸素と化合して二酸化硫黄になり、環境に放出されれば大気汚染の原因になります。したがって、製油所が原油から燃料を製造する段階で硫黄分を除去するか、または発電所など燃料の需要側がボイラーの排煙から硫黄分を除去する必要があります。燃料の段階で硫黄分を除去するのが「燃料脱硫」で、燃焼後の排ガスから二酸化硫黄を除去するのが「排煙脱硫」です。本稿では原油から燃料油を製造するプロセスと、その一部を構成する燃料脱硫装置、および関連技術を概説します。

1. 原油と石油製品（燃料）の硫黄含有率

原油に含まれている硫黄分は産油国と油田によって異なり、多い場合は約 3%で少ない場合は 0.1%程度です。日本は大気汚染防止の観点から硫黄含有率の少ない原油の輸入に注力しており、2018 年に輸入した原油の硫黄含有率は平均で約 1.5%でした。一方、製油所が製造する燃料油の硫黄含有率は、表 1 に示すように自動車ガソリンが

10ppm 以下（0.001 質量%以下）、灯油は 80ppm 以下、軽油は 10ppm 以下とされています。一方、産業用に使われる重油の硫黄分は少し多く、A 重油は 0.5%~2.0%とされており、主に中小工場のボイラー、ビルの暖房、小型船舶のディーゼルエンジン、ビニールハウスの暖房に使われています。B 重油は 3%以下とされており、主に中小工場のボイラーや窯業炉の燃料に使われてきましたが、近年は需要が低減しています。C 重油は 3.5%まで許容されており、主に電力、化学、紙パルプ工場のボイラー燃料に使用されています。以前は一般海域を航行する船舶のディーゼルエンジンにも使われていましたが、2020 年からは 0.5%以下に規制が強化されました。製油所は原油から多くの工程を経て、表 1 の規格に適合した燃料油やナフサを製造しています。ガソリン、ナフサ、灯油、軽油に含まれる硫黄分は原油よりはるかに少なく、B 重油や C 重油に含まれる硫黄分は原油より多くなっています。製油所は原油中の硫黄分を燃料脱硫装置で除去して

表 1. 燃料油に許容される硫黄分の規格

石油製品	区分		質量%
自動車ガソリン			0.001 以下
ナフサ	軽質		0.001~0.05
	重質		0.001~0.05
灯油			0.008 以下
軽油			0.001 以下
重油	1 種 (A 重油)	1 号	0.5 以下
		2 号	2.0 以下
	2 種 (B 重油)		3.0 以下
	3 種 (C 重油)		3.5 以下

注：0.001 質量%は 10ppm

いますが、一部はB重油やC重油に移行しているのです。

2. 石油精製プロセスと燃料脱硫装置

図1に製油所の石油精製プロセスを示します。原油にはエタンやプロパンのように、分子量が50以下で沸点の低い炭化水素から、分子量が数百以上の沸点が高い炭化水素まで含まれています。石油精製の最初の工程は、原油を構成する成分を

LPG留分、ナフサ留分、灯油留分、軽油留分、重質軽油留分、重油留分、常圧残油留分に分ける常圧蒸留です。常圧蒸留の基幹設備は、直径が通常は10メートル以上、高さは50メートルにもなるずんぐりした常圧蒸留塔（通称：トッパー）で、遠くからでも特徴のある姿が目立ちます。常圧蒸留塔の上流には原油を加熱してほとんどガス化する加熱炉があり、下流にはガス化した炭化水素を冷却して液化させる凝縮器が設置されています。

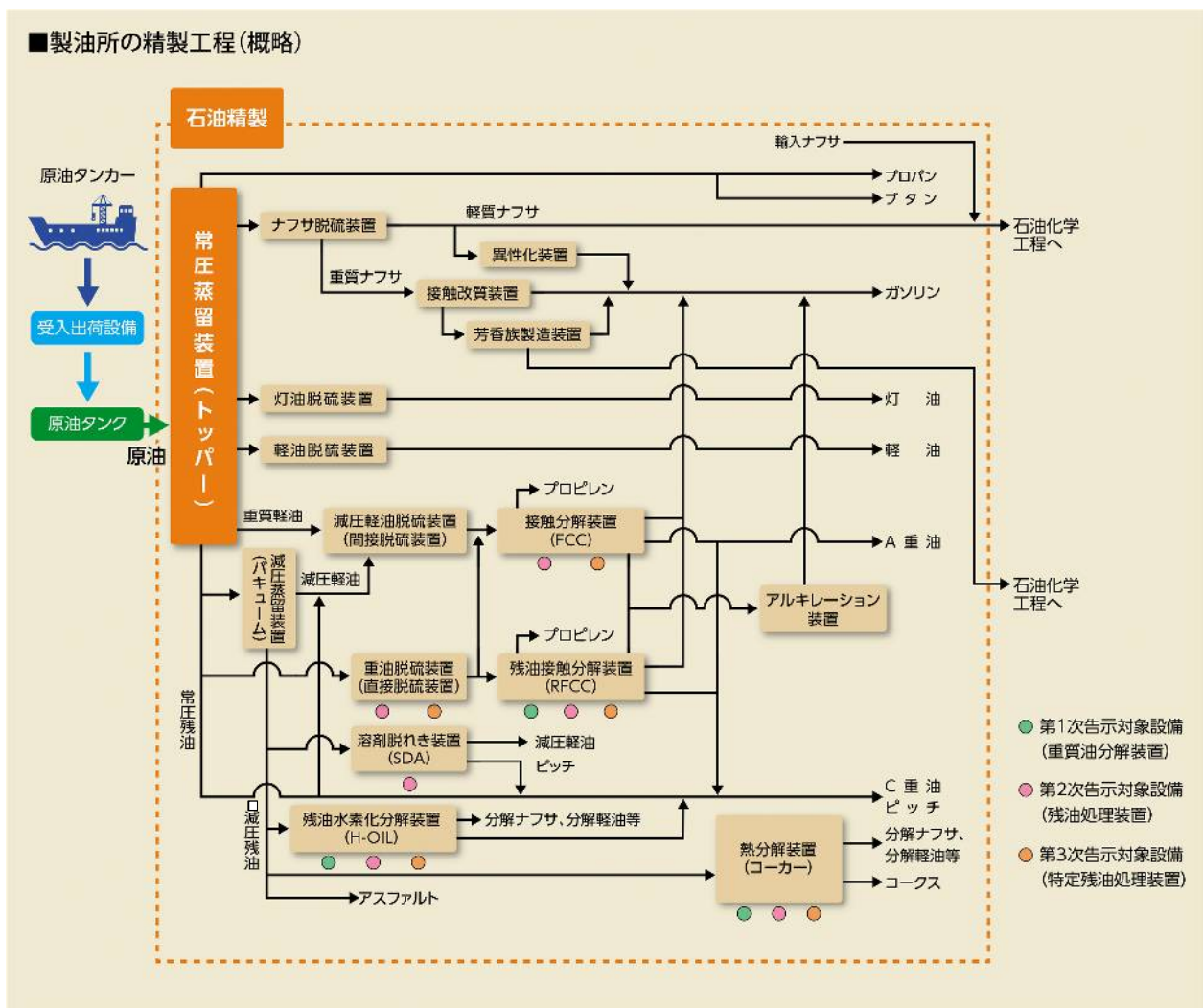


図1. 石油精製プロセス（出典：石油連盟HP）

原油は常圧蒸留塔の下部から塔内に入り、内部に組み込まれた 40 段から 50 段の棚段を上昇しながら、上部から落下してくる凝縮液と接触します。すると沸点の低い成分が上部に、沸点の高い成分が下部に濃縮されるので、気体の炭化水素は塔頂から、液体の炭化水素は塔の横から抜き出します。最も沸点が低い成分はプロパンやブタンなので、塔頂から LPG 留分として回収します。少し下の段からはナフサ留分が得られるので、下流の脱硫装置に送ります。ナフサは一部が石油化学工場に送られ、一部はオクタン価を高める改質装置を経てガソリンになります。なお、留分というのは沸点が近い成分の集合体で、製油所の最終製品ではありません。留分の段階では沸点の範囲や引火点が燃料の規格に適合していないのと、他の工程から得られる留分と混合する場合があります。このため最終製品にするには、下流でさらに数段階の分離や精製の工程が必要です。

灯油留分はナフサ留分より沸点が高いため、ナフサより少し下の段から抜き出して脱硫装置に送ります。軽油留分は灯油留分より構成成分の分子量が大きく沸点が高いため、さらに下の段から抜き出して脱硫装置に送ります。しかし量が多いので、灯油に近い沸点範囲の軽質軽油と、より沸点の高い重質軽油に分けて違う段から抜き出す場合があります。重質軽油は構成成分の分子量が大きいため、脱硫装置を経て接触分解装置（FCC:流動接触分解装置）に送られます。接触分解装置は独特の形をした触媒反応器で、重質軽油の構成成分をナフサ留分、灯油留分、軽質軽油留分に分解します。重質軽油よりナフサ留分や灯油留分、軽質軽油留分の方が市場価値が高いからです。

常圧蒸留塔の塔底からは、原油の中で最も分子

量が大きく沸点の高い成分の常圧残油が得られません。常圧残油は量が多く、原油によっては約半分を占めることもあります。そのままでは市場価値の低い燃料用の重油にしかありません。そこで多くの製油所が常圧蒸留装置の下流に減圧蒸留装置を設置し、常圧残油に含まれている軽油留分を回収しています。塔内の運転圧力を 3 mg から 100 mg Hg 程度に下げると沸点が下がり、より多くの炭化水素がガス化して、冷却すると軽油留分になるからです。得られた軽油留分は減圧軽油と呼ばれ、(間接) 脱硫設備に送られます。間接と呼ぶのは常圧残油を直接脱硫するのではなく、減圧蒸留装置を経て脱硫するからです。減圧軽油は重質軽油なので、間接脱硫設備を経た後に接触分解装置でナフサ留分や灯油留分、軽質軽油留分に分解します。一方、減圧蒸留設備を設置せずに常圧残油を直接脱硫する方法もあり、この場合は(直接) 脱硫設備に送られます。以上のように、石油精製プロセスに組み込まれている燃料脱硫装置は、ナフサ脱硫装置、灯油脱硫装置、軽油脱硫装置、間接脱硫装置、直接脱硫装置の 5 種類です。このうちナフサ留分は、硫黄含有率が概ね 0.05% 以下と少ない場合、脱硫装置を設置しない場合も少なくありません。このため次節以降では、硫黄分の含有率が概ね 0.05% から 2% の灯油留分と軽油留分の脱硫装置、および間接脱硫装置と直接脱硫装置について概説します。ちなみに燃料脱硫は、灯油留分と軽油留分について 1950 年代に技術開発が成功し、広く普及しました。続いて常圧残油についても技術開発が進められ、1967 年に直接脱硫の 1 号基が日本で稼働を開始しました。以降は間接脱硫装置も直接脱硫装置も建設が進み、現在は原油に含まれている硫黄分の約三分の二が製油所の燃料脱硫装置で除去されています。製油所が原油から硫黄分を分離・回収するようになった結果、そ

れまで硫黄を市場に供給していたすべての硫黄鉱山の経営が成り立たなくなり閉山しました。第二次大戦の激戦地となった硫黄島も、大戦前は硫黄を採取していた硫黄鉱山の一つだったのです。

3. 灯・軽油脱硫装置の脱硫プロセス

灯油と軽油の脱硫装置は、設備は別でも同じプロセスなのでまとめて紹介します。脱硫には水素を使うので、水素化精製プロセスとか水素添加脱硫プロセス、または略して水添脱硫プロセスとも呼ばれています。図2に灯軽油の脱硫プロセスを示します。

常圧蒸留装置で得られた灯油や軽油の留分は、水素と混合して気体と液体の混相状態にし、加熱

いますが、反応器では触媒の作用で炭化水素から分離し、硫化水素になってガス化します。反応器では脱硫反応のほかに脱窒素反応や分解反応も起きるので、硫黄以外の不純物も炭化水素から分離します。反応器に充填される触媒は、ペレット状に成形されています。使用物質と構成は、反応に寄与しないが強度があるアルミナに、モリブデン、コバルト、ニッケルを組み合わせた金属を保持させた構造です。図3に示すのが反応器の構造例で、上部から脱硫前の留分と水素の混合物が送入され、下部から反応生成物が得られます。反応器の圧力は、通常の脱硫なら2MPa~3MPa程度で、特に厳しく硫黄分を除去する深度脱硫では4MPa~6MPaが採用されています。操作温度は、通常、320°C~380°Cです。反応性生物は高压高温分離槽に入り、水素は分離されて循環使用されます。水

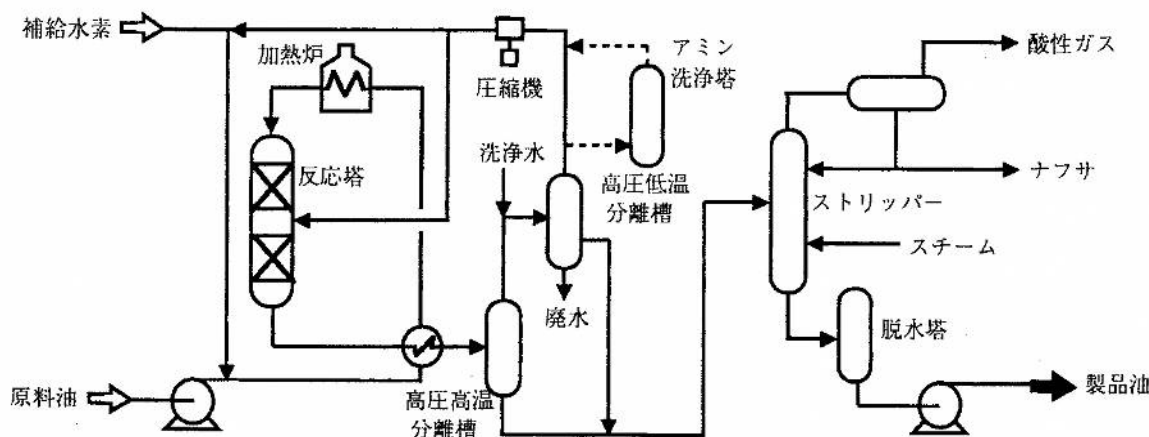


図2. 灯軽油の脱硫プロセス (出典：石油精製プロセス・講談社)

炉で昇温して反応器に送入します。加熱炉の燃料を節減するため、通常は反応器に送入する前に熱交換器で反応生成物から熱を回収します。灯油や軽油に含まれている硫黄分は炭化水素と結合して

素を分離した反応性生物は、硫化水素ガスを含んだままストリッパーに入り、ここで硫化水素を含むガスが酸性ガスとして分離されます。ストリッパーの塔底からは、脱硫された灯油や軽油が得ら

4. 減圧軽油脱硫装置（間接脱硫）と常圧残油脱硫装置（直接脱硫）の脱硫プロセス

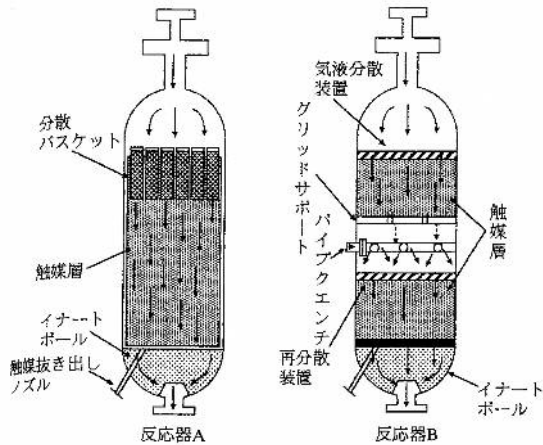


図 3. 脱硫反応器の構造例

(出典：石油精製プロセス・講談社)

れるので、脱水して中間製品タンクに送ります。硫化水素を含む酸性ガスは、他の脱硫措置でも発生する酸性ガスとともに濃縮装置に送り、濃縮してから硫黄回収装置で硫黄を分離・回収します。

間接脱硫と直接脱硫は処理対象の留分が異なりますが、水素を添加して硫黄分を硫化水素に転換する原理は同じです。このため類似のプロセスになるので合わせて概説します。図4に示すのが減圧軽油または重質軽油を処理する間接脱硫と、常圧残油を処理する直接脱硫のプロセスです。両者の主な違いは、処理工程よりも表2に示す操作圧力と温度です。原料留分は灯油や軽油の脱硫プロセスと同様に、水素と混合させた状態で反応生成物から熱回収し、加熱炉で昇温されて反応器に入ります。反応器では原料留分に含まれている硫黄分が水素と結合して硫化水素ガスになり、原料留分から分離します。反応器の操作圧力は、間接脱硫なら 9 MPa～11 MPa、直接脱硫なら 14 MPa～16 MPa とかなりの高压です。このため反応器の

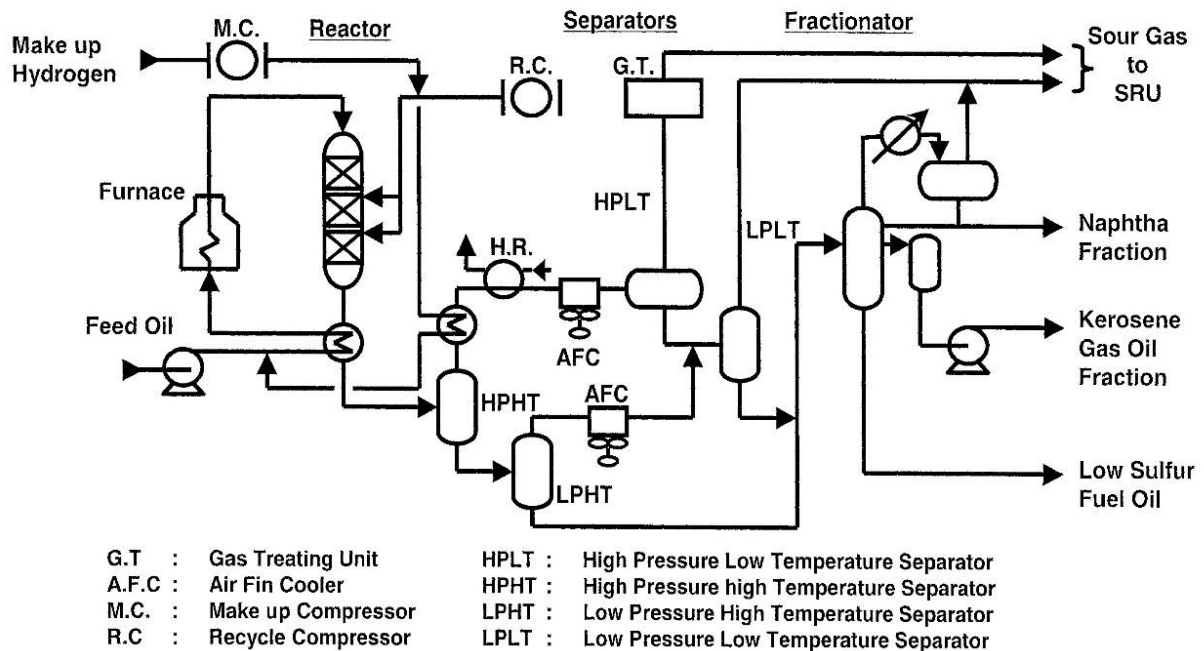


図 4. 間接脱硫と直接脱硫のプロセス

肉厚は 20 cm を超えることが珍しくありません。操作温度も約 450℃の高温が必要です。高い操作圧力と操作温度が必要なのは、処理する留分が原油中で最も分子量が大きく沸点が高いからです。特に直接脱硫の操作圧力が高いのは、常圧残油が減圧軽油や重質軽油より沸点の高い成分を多く含むからです。

表 2. 直接脱硫と間接脱硫の特性対比

装置の特性	直接脱硫	間接脱硫
反応器温度 (°C)	450 以下	450 以下
反応圧力 (MPa)	14~16	9 ~11
触媒寿命 (年)	0.5~2.0	3.0~5.0
水素消費量 (Nm ³ /kl.)	100~135	50~70
脱硫後の硫黄分 (重量%)	0.1~1.0	0.2~0.4
設備費	高	低
運転費	高	低

注：直接脱硫はニッケルとバナジウムの含有量が多い留分には不適

触媒は反応に寄与しないが強度があるアルミナに、酸化モリブデンと酸化コバルト、または酸化ニッケルを担持した構造が一般的です。触媒の形状は直径が 1 mm~2 mm、長さが数mmの円柱形が一般的です。直接脱硫の場合は、常圧残油中のアスファルテンと重金属が脱硫反応中に分解し、触媒内部の活性金属（モリブデンやコバルト）表面を覆って活性を失わせることがあります。間接脱硫は直接脱硫より脱硫効果が少ないのですが、時期的には直接脱硫より早期に開発され普及しました。その理由は常圧残油を脱硫対象から除くことで、アスファルテンと重金属の触媒への悪影響を回避する必要があったからです。直接脱硫技術の開発では、この触媒への悪影響をいかに軽減し、触媒

寿命を長期化できるかが重要な課題でした。

反応性生物は高压高温分離槽、低压高温分離槽、低压低温分離槽で硫化水素や二酸化炭素を分離します。脱硫された原料留分は蒸留塔に送られ、塔頂から反応で生成したナフサ留分を、塔頂近くの段から灯油留分を抜き出します。塔底からは脱硫された重質軽油留分が得られます。複数の分離槽を経て排出される硫化水素や二酸化炭素は、下流の酸性ガス処理装置に送られ、沸点の低い炭化水素ガスから分離して濃縮します。濃縮された硫化水素や他の硫黄化合物は、硫黄回収装置で硫黄を分離・回収します。なお、硫化水素や二酸化炭素を含む沸点の低い炭化水素ガスは、酸性ガス (Sour Gas) と呼ばれます。

重油の直接脱硫は間接脱硫に比べて操作圧力が高く、触媒寿命が短く、水素消費量が多いので、設備費も運転費も高くなります。一方、常圧蒸留の残油全量を脱硫できるので、脱硫率が高く製品重油の硫黄含有率を低くすることができます。このため 1970 年代は間接脱硫が主流でしたが、徐々に直接脱硫装置が増えて、2000 年以降は処理能力の約 4 割を直接脱硫が担っています。

5. 酸性ガス処理装置と硫黄回収

脱硫装置の下流に設置して、硫化水素や二酸化炭素を濃縮する酸性ガス処理装置と、その下流に設置する硫黄回収装置は、前節の「天然ガスの環境負荷物質除去」と同じプロセスです、このため本稿では割愛しますが、関心のある方はご参照ください。

(おわり)