

製油所の高度化を図る重金属除去

愛媛大学客員教授（工学博士） 幾島賢治

IHテクノロジー-㈱代表取締役社長 幾島嘉浩

IHテクノロジー-㈱代表取締役副社長 幾島將貴

1 はじめに

日本の石油産業は、先の大戦で荒廃したが1949年7月に製油所の操業を再開後、日本の繁栄の基幹を石油・石炭・原子力・天然ガス・再生可能エネルギーのベストミックスとして担っている。石油産業は、現在、第5次エネルギー基本計画に沿って、国内の需要構成の変化に伴う白油化に対応するため重質油分解装置及び環境負荷低減のための脱硫装置等の導入を迅速に図り、世界に冠たる製油所を構築している。

現在、製油所の高度化の視点は装置導入・装置改善等から原油調達に移行しつつあり、既存採油井戸の深度化や採油地域の広域化で原油由来の水銀、ヒ素、バナジウム等の重金属が気になる濃度となりつつある。特に水銀は過去の海外での天然ガス田での爆発・火災の事故の影響で、東南アジア原油の処理では水銀が注視されてきたが、最近ではサウジアラビアおよびオマーン等の中東諸国の原油にも水銀が確認されており、世界の全ての原油に水銀が含まれる時代となった。

水銀の環境規制では2013年10月10日熊本県水俣市で「水銀に関わる水俣条約」に日本を含む世界140カ国の首脳が採択した。この条約は世界各国における水銀汚染対策の強化を進めるべきとの立場から、国連環境計画（UNEP）が進める国際的な水銀の管理に関して法的拘束力のある条約である。製油所での原油由来の水銀は超低濃度であり本条約には抵触しないが、注視しておく必要がある。

現在、人類最大の危機であるコロナ禍で国内の石油製品は急激な需要減少で、一方で産油国の政策的思惑による生産調整等で原油調達の先を見極めることが厳しい状況にある。しかし、既に日本の製油所は原油を分子レベルまで解析したペトロリメックスシステムを活用しながら最適な装置

稼働を実施しており、更には、石油化学まで視野に入れた戦略的、技術的なアライアンスを展開している。

今後、原油に含まれる水銀等の重金属除去装置を導入することで、原油の選択性が拡大し、更なる製油所の高度化を図ることが可能となる。

2 原油に含まれる重金属の動向

石油産業の競争力強化の要の原油調達、各社の原油調達部が製油所の装置構成、石油製品規格及び市場動向に適合した最適原油をLP手法等で選択し、購入している。最近の原油選択に関する石油連盟¹⁾及びJXリサーチ（現ENEOS総研）²⁾等の論文では、製油所の高度化を目指す原油選択肢として重金属の水銀等を含んだ廉価なカナダ原油（WCS）に注目している。米国原油（WTI）との値差は10ドル/バレルの市況もあり、韓国の製油所ではこの値差に着目して既に本格的にカナダ原油の処理を開始している。

カナダ原油は北米に位置しているため、地政学的な問題は少ないが、一般性状は重質原油でAPIは20、硫黄分は3%、水銀濃度は10ppb等である。

3 重金属を含んだ多種多様な原油処理の対策

原油に含まれる水銀濃度は10億分の一を表すppbで、採油井戸での水銀濃度は原油により大幅に異なり、10ppb～1000ppb程度である。本来なら原油（省くコンデンセート）から水銀除去することが最適であるが、論文及び特許検索では原油から直接水銀を除去する技術は皆無である。水銀を含有した原油を精製することでLPG、ナフサで水銀は発現し、日本LPガス協会のプロパンの水銀許容濃度0.009mg/Nm³以下、ブタンの水銀許容濃度0.08mg/Nm³を満足しない場合、石油化学用ナフサの商取引条件の水銀許容濃度1ppbを満足しない場合が想定される。更には、接触改質装置の触媒劣化防止のための原料ナフサの水銀許容濃度（装置により異なる）を満足しない場合も想定される。

従って、製油所では水銀除去が必要であり、水銀が発現するC3、C4、ナフサ精製に水銀除去を設置することになる。

3.1 水銀除去材の開発

石油製品に含まれる金属水銀、イオン水銀および有機水銀を1ppb以下に水銀濃度を低減できる簡易で廉価な水銀除去装置の開発を行った。水銀除去材の開発は、愛媛大学八尋秀典副学長の指導にて金属水銀、イオン水

銀および有機水銀と化学結合エネルギーの高い水銀除去材を計算化学で見出した³⁾。水銀除去材は無添着の活性炭を母格として全てのタイプの水銀除去が可能な水銀除去材である。なお、水銀除去の開発では日本インスツメンツ製の水銀分析計が役立つ。

3.2 水銀除去材の性状

本計算化学を基に、特異的な機能及び性状を持つ表1の活性炭を調製した。本活性炭の特長は高表面積で、金属水銀、イオン水銀および有機水銀の除去に適した細孔を多く有した無添着活性炭である。

活性炭は原料の椰子柄由来の硫化アルカリ金属、硫化アルカリ土類金属および塩化物等が含まれているため、常温、常圧で触媒作用と吸着作用を併せ持つ高機能活性炭で、化学反応および化学結合及び物理吸着で金属水銀、イオン水銀および有機水銀を同時に除去できる水銀除去材である。

表1 水銀除去材の一般性状

塩素分 (wt%)	0.25～0.40
硫黄分 (wt%)	0.05
水分 (wt%)	0.90～7.64

図1にタイプ別水銀化合物の吸着等温線を求めた。その結果、最も高い吸着量を示したのが金属水銀、イオン水銀、有機水銀の順位であった。この結果、活性炭表面分子と金属水銀、イオン水銀および有機水銀との化学結合の異なりと推論している。

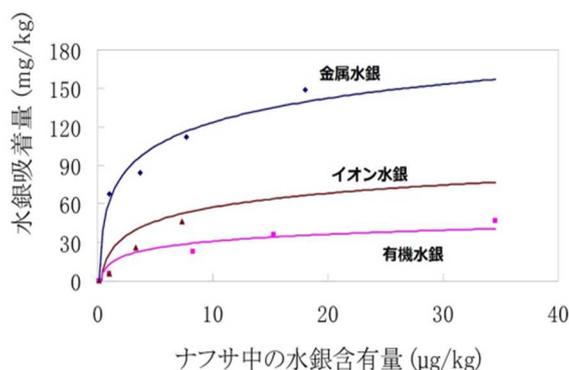


図1 タイプ別水銀化合物の吸着等温線

また、活性炭の硬度が高く、活性炭の自重による破壊が少なく、粒度が適度な大きさであることから、差圧の上昇は少なく実機の水銀除去装置の設計では優位である。

3.3 水銀除去装置の稼動状況

23年前に太陽石油(株)四国事業所で初稼動させた図2(右)ライトナフサ用の水銀除去装置は塔の直径は3m程度、高さ10m程度で、装置は簡易で常圧、常温でポンプ等の付帯設備が不要で、さらに、工業用水、電気、蒸気等のユーティリティも不要である⁴⁾。

本装置は現在も順調に稼動しており、ライトナフサ中の水銀濃度は3ppb～25ppbと大幅に変動するが処理後の水銀濃度は1ppb以下の実績を有する。

LPG用の水銀除去装置も既に20年以上順調に稼動している。また、本水銀除去材は製油所内の排水処理設備で排水中の水銀除去材として活用されている。水銀処理後の水銀除去材は野村興産(株)で後処理を行っている。

現在、日本国内の製油所で約15基が稼動中で、昨年、2019年11月6日にコスモ石油(株)堺製油所で図2(左)の水銀除去装置4基(C3, C4, L/N, H/N)が稼動を開始した(写真は4基の内L/N用)。



(左：2019年11月稼動開始 右：1996年6月稼動開始)

図2 水銀除去装置

初期装置と比較して、水銀除去能力の増強、装置回りの作業性及び安全性等が強化されている。図3は製造工程の水銀除去装置の外観である。



図3 製造工程

4 IH 水銀除去装置の導入方法

図 4 のビーカ実験、カラム実験及びシミュレーション評価（又はプロト実験）のデータで製油所別に装置設計・建設を行う。

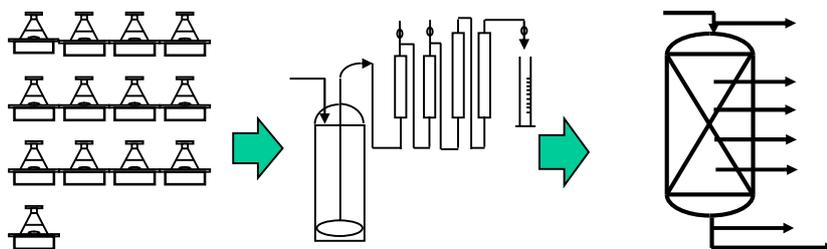


図 4 水銀除去材の評価工程

4.1 水銀除去装置の新設

① 設計仕様の策定

水銀含油処理物の性状及び水銀除去目標濃度等を設定後、製油所の装置構成及び稼働条件（水分量、添加剤等）等を考慮して、水銀除去装置の能力及び設置場所等を設定する。

② 水銀除去材の選択

処理物をビーカに添加、1 時間攪拌後、水銀除去装置の処理量、水銀濃度、圧力、温度等を考慮して、最適除去材を選択する。次に、実機の稼働を想定したカラム（直径 3cm 程度、長 200cm 程度）に除去材を充填して規定した SV・LV 等で通液実験を行い、選択した水銀除去材の性能を確認する。

③ シミュレーションシステムでの実機稼働評価

ビーカ実験、カラム通液実験の結果を踏まえて、シミュレーションシステムで稼働状態を把握後、装置の設計・建設を行う。

4.2 既存装置での水銀除去材の交換

① 既存装置の稼働状況の把握

既設水銀除去装置の装置構造及び稼働条件等のデータを使用してシミュレーションシステムで現状の稼働状況を確認する。

② 水銀除去材の評価

ビーカ実験、カラム通液実験で水銀除去材の評価を行う。

③ シミュレーションシステムでの実機稼動評価

ビーカ実験、通液実験の結果を踏まて、シミュレーションシステムで稼動状態を精査後、水銀除去材を充填する。

5 おわりに

今後、水銀等の重金属が含まれる採油井戸は増加し、水銀濃度は上昇する傾向にあり、更に、環境面でも水俣条約の影響で水銀等の重金属除去の意識は高まることが予想される。そのため、水銀除去装置等の重金属除去装置を導入することで、精製後の製品の水銀等の重金属の濃度に関係なく、経済性重視で廉価な原油の選択が可能となり、更なる製油所の高度化を図ることができる。

引用文献

- 1) 浜林郁郎、石油・石油化学討論会講演要旨, 210, (2019)
- 2) 乗田広秋、ペトロテック、43、(3)、204(2020)
- 3) 山浦弘之, 八尋秀典, ペトロテック, 39, 1, 47～51, (2016)
- 4) 石油学会編, “新版石油精製プロセス”, 412, (2014) 講談社

《プロフィール》

筆者名 幾島嘉浩
ローマ字名 Yoshihiro Ikushima
所属機関 IHテクノロジー株式会社
部署・役職 代表取締役社長
学歴 2017年 早稲田大学 人間科学部 卒業
職歴 2007年 IHテクノロジー株式会社起業
授賞 2019年 石油学会技術進歩賞
著書 水銀処理技術が日本のエネルギー危機を救う
(2014年 CMC出版)
趣味 旅行、ドライブ
連絡先 793-0027 愛媛県西条市朔日市 556-1
E-mail:yoshihiro-ikushima@ih-tec.com

筆者名 幾島將貴
ローマ字名 Masataka Ikushima
所属機関 IHテクノロジー株式会社
役職 代表取締役副社長
学歴 2008年 帝京平成大学 情報工学部 卒業
職歴 2009年 IHテクノロジー株式会社 入社
授賞 2019年 石油学会技術進歩賞
著書 世界中で水素エネルギー社会が動き出した
(2016年 CMC出版)
趣味 パソコン、サイクリング、登山
連絡先 793-0027 愛媛県西条市朔日市 556-1
E-mail:masataka-ikushima@ih-tec.com

執筆者名 幾島賢治
ローマ字名 Kenji Ikushima
所属機関 IHテクノロジー株式会社
役職 専務取締役
学歴 1974年 東京電機大学 工学部 卒業
学位 1998年 工学博士(東京工業大学)
職歴 1974年 太陽石油(株)入社

2008年 愛媛大学客員教授
2012年 IHテクノロジー株式会社入社
趣味 放送作家及びFM今治パーソナリティとして
エネルギー/環境問題を担当
連絡先 793-0027 愛媛県西条市朔日市 556-1
E-mail:kenji-ikushima@ih-tec.com