

# 製油所での水素の製造と利用

新妻 拓弥

新日本石油株式会社

研究開発本部 中央技術研究所 燃料油・プロセスグループ  
231-0815 横浜市中区千鳥町8

## Hydrogen Production and Utilization in Refineries

Takuya NIITSUMA

NIPPON OIL CORPORATION

Fuel Production R & D Group, Central Technical Research Laboratory, R & D Division  
8, Chidoricho, Naka-ku, Yokohama, 231-0815

The petroleum industry has been producing and consuming a lot of hydrogen in refineries for years. It consumes as much as 70 % of all hydrogen in Japan and would provide 4.7 billion Nm<sup>3</sup> per year. In refineries, hydrogen is produced in the Hydrogen Production Unit (HPU) and catalytic reformer, and it is consumed in the hydrotreatment process, hydrorefining and hydrocracking unit. In this report, I'll briefly outline hydrogen production and utilization in refineries.

**Key words:** hydrogen production, refinery, hydrogen provision, hydrogen society,

### 1. はじめに

石油業界では製油所でガソリンや軽油・灯油などの石油製品を製造しており、この石油精製プロセスにおいて水素を大量に製造・利用して水素化処理を行っている。これは水素化処理なくして今日の石油製品需要や法規制に沿った石油製品を製造することができないからである。参考までに1950年頃の水素化処理が行われる以前の石油精製のプロセスフローと今日のプロセスフローを図1、2にそれぞれ示す[1]。

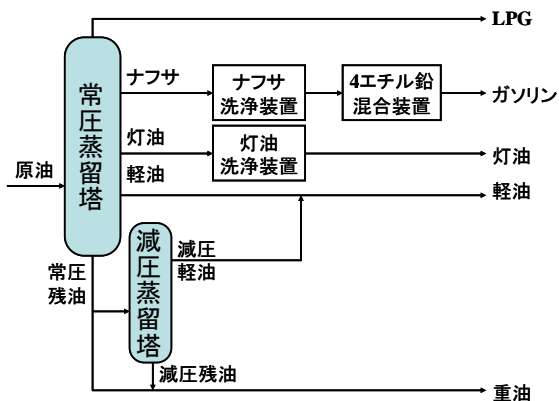


図1 水素化処理の無い時代の石油精製フロー

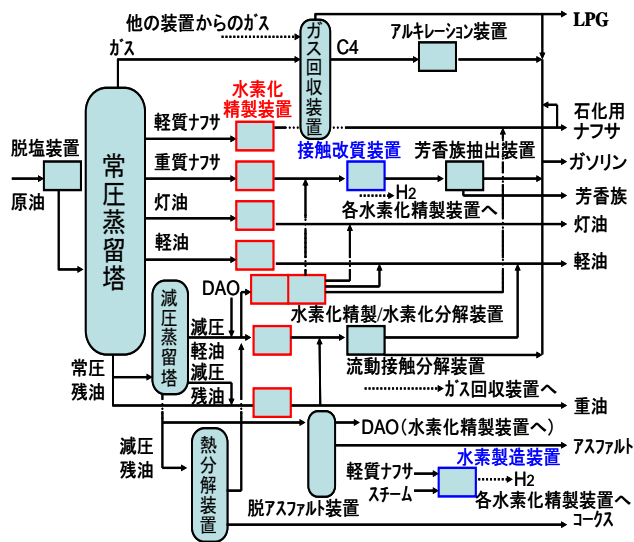


図2 現在の石油精製フロー

水素化処理技術が出現する以前は酸洗浄やアルカリ洗浄によって硫黄が除去されていたが、収率低下や廃酸・廃アルカリの処理が厄介なため、現在ではほとんど使われていない。現在の石油精製フローは今日の石油製品需要や法規制を満たすために水素化処理の無い時代の石油精製フローと比較して非常に複雑になっていることが分かる。

製油所における水素製造と利用の状況を把握するため日本の全製油所を総計した数字として、装置別の水素製造量と水素利用量を表1に示す[2]。水素製造量は設計能力として189億Nm<sup>3</sup>/年、水素消費量は各種脱硫装置の水素化精製や水素化分解用に142億Nm<sup>3</sup>/年となっており、石油業界における水素供給余力としては47億Nm<sup>3</sup>/年となる。

表1 装置別の水素製造量と水素利用量

単位：億Nm<sup>3</sup>/年

装置	水素量	装置(内訳)	水素量(内訳)
水素製造	189	水素製造	103(実績56)
		接触改質	86
水素利用	142	ナフサ灯軽油脱硫	51
		水素化分解	19
		重油脱硫(直脱)	33
		重油脱硫(間脱)	39
水素供給余力(能力)	47		

また、(財)石油産業活性化センターの資料によると国内における水素消費量は約179億Nm<sup>3</sup>と推定されている。そのうち69%が石油業界で占めており、石油業界の利用が際立っている[3] (図3参照)。

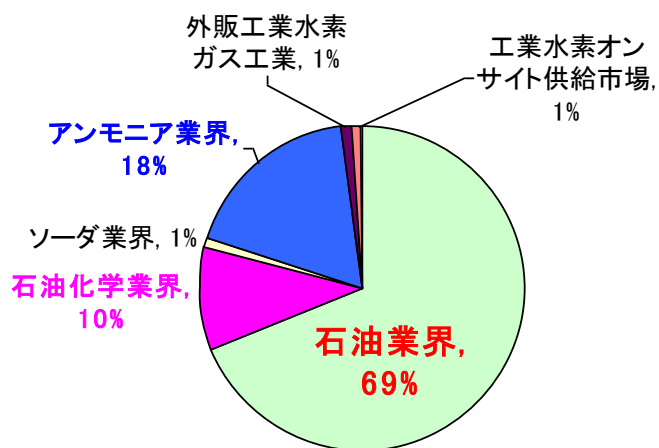


図3 国内水素消費の構成 (179億Nm<sup>3</sup>/年)

製油所では、このように大量の水素が消費される一方で、その需要を満たすべく大規模な水素製造プラントが稼働している。本稿においてはこのような製油所における水素製造と水素利用について説明する。

## 2 水素製造について

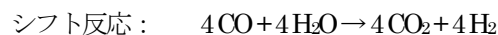
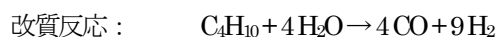
製油所における水素の製造方法としては炭化水素の水蒸気改質と接触改質装置での副生水素の回収がある。水素

の製造割合は表1に示す通りおよそ4:6となっている。

炭化水素の水蒸気改質では軽質ナフサと水蒸気を反応させ、水素と一酸化炭素に改質する。一酸化炭素はシフト反応により水素に転換し、残存一酸化炭素や二酸化炭素はPSA (Pressure Swing Adsorption) などにより分離除去する。

残存一酸化炭素や二酸化炭素をPSAにより分離除去することで水素純度は99%以上に濃縮することができる。また、PSAの代わりにアミン溶液を使用して残存二酸化炭素をアミン溶液に吸収させて分離し、残った一酸化炭素をメタネータによりCH<sub>4</sub>として処理することができる。この場合はCH<sub>4</sub>が共存するため、水素純度がPSAの時よりも数%低くなる。

軽質ナフサとしてn-ブタン (n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) を使用し、水蒸気改質反応により水素を製造する際の化学反応式を以下に示す。1モルのn-ブタンに対して13モルの水素が生成することが分かる。



一方、接触改質装置とは炭素数が7から10程度の、パラフィンやナフテンを多く含む重質ナフサに対し、パラフィンの環化脱水素反応やナフテンの脱水素反応により芳香族化を起し、芳香族に富むオクタン価100程度の改質ガソリンを得る装置である。近年、ベンゼンやトルエン、キシレンなど石油化学品の需要増加に対応して生成油をそのままガソリンにするのではなく、芳香族原料とするのも多い。

接触改質装置から得られる副生水素の純度は炭化水素の水蒸気改質による水素製造に比べると低く、70~90%程度となる。なお、高純度の水素が必要な場合は膜分離などの工程を加えることにより99%以上に濃縮することも可能である。

触媒としてはアルミナなど酸点を持つ担体の上にPtなどの貴金属を載せたものが使われ、平衡の制約上500℃前後で反応を行う。触媒の活性維持のためには貴金属の分散性を保つことが必要であり、塩素分が触媒上で約1.0 mass%になるように連続的、もしくは間欠的に塩素源を注入する。

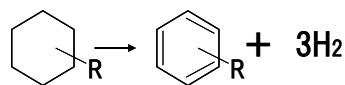
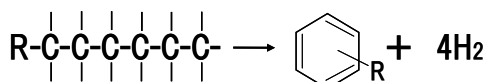


図4 接触改質装置における  
環化脱水素反応とナフテンの脱水素反応

触媒再生の方式には固定床半再生式（以下、固定床式）、サイクリック式、連続再生式の3タイプが用いられている。このうち固定床式では触媒が半年から1年で失活してしまうため、運転を停止して接触改質装置内に触媒を充填したままcarbon burning処理を行い、失活の要因であるcarbonを除去して触媒を再生する。一方、連続再生式は移動床反応器を用いて触媒を連続的に反応器から取り出し、再生器に循環して再生できるようにしたものである。再生塔が必要となるためいくぶん初期投資が高くなるものの、触媒が常時高活性な状態で運転できるため経済的メリットは固定床式よりも有利になると言われている。近年、国内ではガソリンや水素収率、製品のオクタン価を上げるために低圧で過酷な条件での運転が志向され、連続再生式が導入されている。

反応温度を上げると生成物のオクタン価が上がるものの、水素化分解が起こりやすくなるためガソリン収率が低下し、更にコークの蓄積も大きくなって触媒寿命が短くなる。そこで固定床式の長期運転では反応温度を470～540℃の範囲で徐々に上昇させていくのに対し、連続再生式では510～533℃と比較的高温に保って安定した運転を行うことができる。

反応圧力を下げるとパラフィンの環化脱水素反応やナフテンの脱水素を促進し、更に水素化分解反応を抑制する一方、コーク生成を加速するので触媒再生の頻度が増加する。そこで運転中の触媒再生が困難な固定床式では1.0～3.5 MPaの比較的高い圧力で運転せざるを得ないのに対し、連続再生式では0.34～1.0 MPaと固定床式に比べて低圧を採用できる。

連続再生式では固定床式に比べて高温・低圧で運転するため、パラフィンの環化脱水素反応やナフテンの脱水素反応が進行しやすく、水素発生量が増加する。水素発生反応と同時に水素消費反応である水素化分解も高温であるほど進行してしまうものの、水素化分解反応は環化反応や脱水素反応に比べて反応速度が遅い。

### 3. 水素利用（水素化処理）について

#### 3.1 概要

製油所における水素の利用方法としては大きく分けて2つの水素化処理プロセスがあり、1つが水素化精製、もう1つが水素化分解である。

水素化処理技術の発展要因としては以下に記載の4つに大きく分けられる。

- 接触改質からの安価な副生水素の利用
- 天然ガス、ナフサの水蒸気改質技術の実用化
- 製品需要構成変化に対応した分解装置の導入
- クリーンな石油製品への要求の高まり

また、水素化処理の目的としては以下の3つが挙げられる。

- オレフィンやジエンの水素化による製品の安定化
- 接触改質や水素化分解など二次設備に適した原料油の製造
- 灯・軽油、重油などクリーン燃料油の製造

以下に水素化精製と水素化分解について概要を記載する。

#### 3.2 水素化精製

水素化精製では石油製品の性状安定化などのために不飽和炭化水素を飽和化したり、石油製品の規格や石油精製プロセス後段の触媒保護のために硫黄や窒素、酸素分を除去したりする工程が含まれる。図5に硫黄化合物や窒素化合物からの水素化脱硫反応と水素化脱窒素反応の化学反応式を示す。

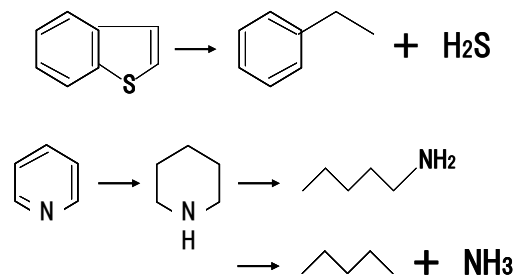


図5 水素化精製における水素化脱硫反応と  
水素化脱窒素反応

水素化精製の目的を以下に記載する。

現代の石油精製では重質油を軽質化する分解工程が重要な役割を担うが、この工程ではオレフィンやジエンが多く生成する。これらの不飽和化合物が石油製品に含ま

れる場合、保管中に重合して沈殿物となる可能性があり、製品規格であるガム分の上限を超えてしまう。そこで、水素化精製により石油製品の安定性向上を図る。

また、硫黄、窒素など燃料油に含まれると環境に悪影響を与える成分の除去も重要な目的である。また、同じ水素化脱硫処理であっても対象となる油によってその目的が異なってくる。例えば、軽油が対象油であれば脱硫の目的は環境規制値（硫黄分 10wtppm 以下）適合であるし、接触改質装置の原料油であれば硫黄が触媒の活性を損ねてしまう触媒毒であるため、触媒毒の除去が目的となる。

水素化精製時に消費される水素量は原料油が重質になればなるほど多くなり、表2に示すようにナフサの水素化脱硫に消費される水素量は 5~10 Nm<sup>3</sup>kL<sup>-1</sup>なのに対して、常圧残油脱硫（直脱）になると 100~250 Nm<sup>3</sup>kL<sup>-1</sup>と約 20 倍にも水素消費量が増えてしまう[4]。

直脱の装置は 2006 年度末で日本に 14 基あり、通油量は 548 千バレル/日となっている。1 バレルは約 159L であるから通油量を 1 基あたり 6,200kL/日とすると、水素消費量は 1 基あたり 62~155 万 Nm<sup>3</sup>/日にもなる。

表2 水素化処理プロセス別の運転条件と  
水素消費量の一覧

水素化処理プロセス	温度 (°C)	水素分圧 (atm)	H <sub>2</sub> /Oil比 (Nm <sup>3</sup> kL <sup>-1</sup> )	水素消費量 (Nm <sup>3</sup> kL <sup>-1</sup> )
ナフサ	250~330	5~30	30~80	5~10
灯油	250~350	10~40	50~120	5~15
軽油	300~400	40~80	100~250	30~60
常圧残油脱硫(間脱)	330~390	35~90	200~500	45~80
マイルド水素化分解	360~420	35~100	200~700	70~100
減圧軽油水素化分解	370~470	100~200	800~2,000	270~360
常圧残油脱硫(直脱)	350~430	140~250	600~1,500	100~250
減圧残油水素化分解	400~440	140~200	600~1,500	200~300

### 3.3 水素化分解

一方、水素化分解では炭化水素を分解して需要に沿った小さな分子に変換する工程である。主に減圧軽油を原料に良質なナフサ、灯油/ジェット燃料または軽油を生産する。反応が高温高压の水素ガス雰囲気で行われるため、設備費が高く、さらに水素ガスの消費量が多いこともあり設備を保有できる製油所は限定されている。しかし、限られた原油量から良質なナフサまたは中間留分を最大限に得る唯一の生産手段であり、最近では性状の優れた高級潤滑油の生産手段としても注目されている。

水素化分解は石油留分を分解すると共に水素を添加することで不要な芳香族成分を除去することができ、望ましい石油製品を得ることができる。そのため、灯油については凝固点が低くて煙点の高い製品が、軽油については流動点が低くてセタン価の高い製品が、また、重質ナフサは単環炭化水素の多い製品が得られる。

### 4. 終わりに

国内水素市場の約 70%を占める石油業界の水素の製造と利用についてまとめた。

石油業界は水素供給余力として 47 億 Nm<sup>3</sup>/年を有しており、これは 300 万台以上の燃料電池自動車に供給できる量に相当する。さらに今後、水素需要が増加した場合にはガソリンやナフサなども含め様々な石油製品から水素を製造することも可能である。このように来るべき水素社会において石油業界の有する製油所は巨大な水素供給センターとなる可能性を秘めている。

本稿を通じて製油所における水素の製造と利用について理解を深めて頂ければ幸いである。

### 参考文献

1. 川田 襄 "水素化精製 - Science & Technology -", 監修加部利明、アイピーシー、2000、p1-26
2. “将来の製油所における高純度水素供給能力の動向に関する調査”、財団法人 石油産業活性化センター 平成18年度調査事業成果発表会資料集、2007、p28-36
3. 西丸 三善; “水素エネルギーの市場予測 水素エネルギー社会への道筋の考察”、表面技術、2005、p176
4. 石油連盟HP (<http://www.paj.gr.jp/>)