

解 説 1

原油評価技術概要

中央技術研究所 燃料研究所 MA 技術グループ まつもと こうたろう
 松本 幸太郎



1. はじめに

経済産業省の資源・エネルギー統計年報によると日本の原油輸入量は日量約 330 万バレル (平成 27 年度) であるが、その原油種は 175 種類 (平成 23 ~ 27 年度) にもおよぶ。原油は生産される油田によって性状が異なり、厳密に言えば同じ原油名であってもロットによりその性状は変化する¹⁾。

製油所においては、これら原油から LP ガス、ガソリン、ナフサ、灯油、軽油、重油等の留分を効率良く生産するために 24 時間連続操業し、各種の石油製品を社会へ供給している。製品得率から品質に至るまで原材料たる原油性状の因子にかかわるところが大きく、各精製プロセスは技術的にも経済的にも原油に左右される。従って、多種多様な原油の中から最適な原油を選択するためには、原油の中身、言い換えればその価値を調べる必要がある不可欠である。本稿では、その原油の評価手法の概要について解説する。

2. 原油評価技術

実験室レベルにおける原油評価の一般的な流れを図 1 に示す。原油は、バッチ式蒸留装置および減圧蒸留装置により、LPG、ナフサ、灯油、軽油、常圧残渣油、減圧軽油、減圧残渣油の各留分に分離する。評価データとして①原油の一般分析、②各留分の収率、③各留分の一般性状をそれぞれ測定し、①~③のデータを④原油アッセイ (英語表記「Assay」、語意は「分析評価」) に入力し、作成するという順序で進められる。評価全体に必要なとされる原油量は数十リットル程度、最終製品まで含めた評価期間は数ヶ月とされる。

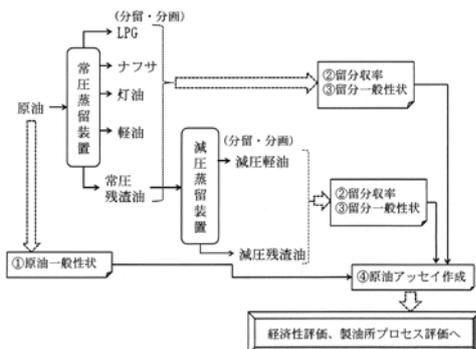


図 1 原油評価の概要

2.1 原油の分類

最近の世界可採埋蔵量を図 2 に示す²⁾。依然中東が半数を占めるが、北米、ロシアなどでも原油採掘が盛んになりつつある。採掘方法においても、これまでの自ら噴出する原油を汲み上げる方法以外に、オイルサンド、オイルシェール、深海油田などこれまで採算的に採掘が困難とされてきた油井の開発も進んでいる。また、原油によっては各油井から採掘された原油がパイプラインで湾岸まで運ばれ、ブレンド出荷されるケースもある。この様に原油の多種多様化に伴い、原油の性状はこれまで以上に変化に富んでいる事が容易に想像でき、事前の原油性状把握がより重要になってきている。

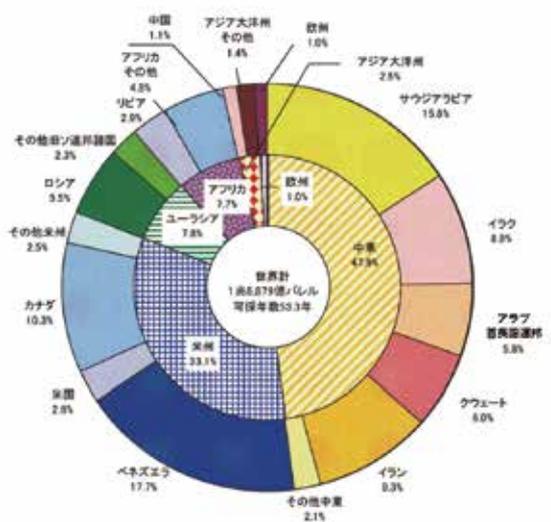


図 2 原油可採埋蔵量 (2014 年末)
 (出典: 資源エネルギー庁 ホームページ)

原油性状は、おおまかに物理的側面と化学的側面に分けられる。物理的性状による分類としては、比重を基準とするものが一般的である。国際的には米国石油協会が定めた API 度より分類されるが、比重 (15/4℃) により分類される場合もある。比重 (60/60°F) を S とすると API 度は $API = 141.5 / S - 131.5$ で表される。(図 3)

比重 (15/4℃)	超軽質	軽質	中質	重質	超重質
	0.83	0.85	0.88	0.90	
API度	39	35	29	26	
外観 (常温)					

図3 API度と比重の関係

化学的性状による分類としては、炭化水素タイプ、硫黄含有量などがある。炭化水素タイプによる分類を表1に示す。パラフィン、中間、ナフテン、特殊（種類が少ないのでそのように呼ばれている）の4種に区分される。日本で輸入量が多い中東原油のサウジアラビア産のアラブライト、アラブヘビーなどは中間に区分される。その他の区分の代表例としては、パラフィン系はインドネシア産のスマトラライト原油、中国産の大慶原油、ナフテン系はオーストラリア産のピレニーズ原油などが挙げられる。

また、原油は硫黄分の含有量に応じて分類される（表2）。一般に高硫黄、中硫黄、低硫黄に分類され、製油所の脱硫装置への負荷要素となることから、同一API度においては低硫黄であるほど原油価格は高い傾向にある。

表1 炭化水素タイプによる原油の分類

分類名称	炭素タイプ組成	特徴
パラフィン	パラフィン系炭化水素に富む	・ナフサのオクタン価は低い ・灯油の煙点、軽油のセタン価は高い ・潤滑油の粘度指数は高いが、パラフィン由来のロウ分が多い
中間	パラフィンとナフテン系炭化水素が同等量	・パラフィンとナフテン基の中間性質 ・灯油の品質は良好 ・潤滑油製造に適する
ナフテン	ナフテン系炭化水素に富む	・ナフサのオクタン価は高い ・灯油の煙点、軽油のセタン価は低い ・アスファルト製造に適する
特殊	芳香族炭化水素を比較的多量に含む上記3原油に分類されない原油	・ナフサのオクタン価は非常に高い ・灯油の煙点、軽油のセタン価は低い ・芳香族性に富み、溶解力の良い溶剤が得られる

表2 硫黄含有量による原油の分類

分類名称	硫黄分
高硫黄	2質量%以上
中硫黄	1～2質量%
低硫黄	1質量%以下

2.2 原油性状試験

原油の性状試験法はJIS（日本工業規格）K2601に密度、硫黄分、蒸気圧、流動点など17項目が規定されている（表3）³⁾。しかしながら、製油所における運転では、これらJISに規定された性状項目だけでは不十分であり、製油所ごとにタンク、装置などへの影響を含めたデータを独自に測定しているケースも多い。

性状項目の代表的なものは、密度と硫黄分で原油価格の重要な構成要素になっている。原油の輸送・貯蔵の点から注目される項目としては、蒸気圧、流動点、動粘度、アスファルテン、固形分などが挙げられる。また、常圧蒸留装置の腐食性の観点から、塩分、硫化水素の項目が重要である。

表3 原油試験法（JIS K2601）

- ①密度、②蒸気圧、③動粘度、④流動点、⑤残留炭素、⑥硫黄分、⑦窒素分、⑧灰分、⑨発熱量、⑩水分、⑪引火点、⑫水でい分、⑬塩分（滴定法）、⑭塩分（導電率法）、⑮原油常圧法蒸留、⑯ワックス分、⑰硫化水素分

2.3 蒸留による留分分画

原油性状だけでは、製油所運転や経済的評価において、十分なデータとは言い切れず、各留分についても把握する必要がある。例えば、同一 API 度の原油であるにもかかわらず、各留分の得率については、大きく異なる事が多々あり、各留分の得率を事前に把握する事が重要である。そこで灯油や軽油等の特定の沸点範囲を持つ留分を蒸留試験により分取し、これらの各留分に必要な試験を行っている。

常圧下で行う蒸留方法には、真沸点蒸留法と簡易蒸留法があるが、原油評価における蒸留は、真沸点蒸留法が採用され、世界的に ASTM D2892 の TBP 法 (True Boiling Point 法) が採用されている⁴⁾。装置の概略図を図 4 に示す。蒸留試験装置はデータの相互関係を持たせるため、①蒸留塔本体の充填カラムの理論段数 (14 ~ 17)、内径、塔長、塔内ホールドアップ②最適留出量③蒸留圧、蒸留温度、還流比④精度などが詳細に規定されている。

一方、簡易蒸留法は、品質管理や取引のために用いるもので、JIS K2601、K2254 に試験方法が規定されている。枝付きフラスコに一定量の試料を採り、これをガスまたは電気で下方より加熱して、発生した蒸気を凝縮器で液体に戻して、目盛り円筒に受ける方法である。

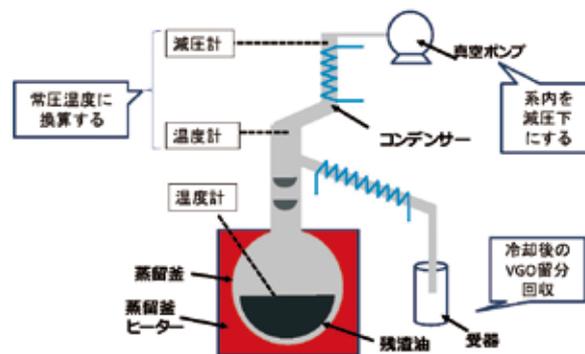


図 5 減圧蒸留装置 (ASTM D5236)

以上、これらの試験法によって ASTM に規定された原油の蒸留曲線が作成され、原油の得率を推定する事が可能となる。得率は mol%、mass%、vol%などで表記される。実際には、季節ごとに製品の蒸留カット温度が変わる事を踏まえて、10℃単位の詳細分留を求められる場合もある。図 6 にアメリカ産原油とインドネシア産原油の 2 種の蒸留曲線の一例を示す。

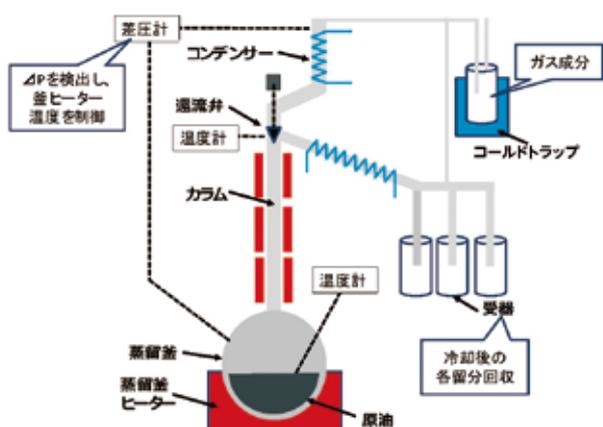


図 4 TBP 蒸留装置 (ASTM D2892)

次に、原油評価における常圧残渣油の蒸留には、熱分解を避けるため ASTM D1160、D5236 の減圧蒸留試験が行われている⁵⁾。この試験法では、減圧下 (1 ~ 50mmHg) で蒸留し、留出量と留出温度を測定する。得られた留出温度は規定の計算式によって標準気圧下の温度に換算して報告する。これにより常圧換算で 600℃前後の蒸留性状を得ることができる (図 5)。

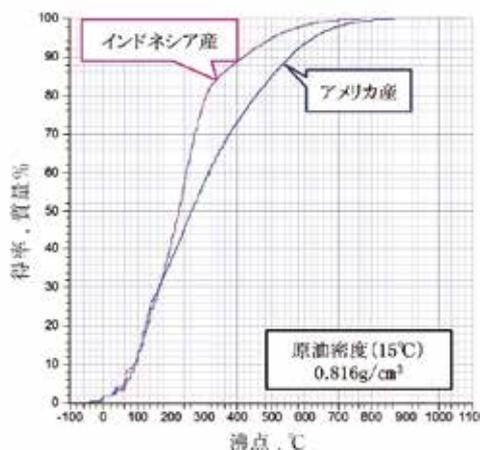


図 6 蒸留曲線の例

2.4 各留分の性状試験

各留分の主要な性状項目を表 4 に示す。

まず、ナフサ留分は改質原料として、ナフテン分、芳香族分といった炭化水素組成が重要視される事から、ガスクロ組成分析を行っている。家庭の室内で使用される灯油留分は、安全上の観点から引火点と煙点が必要性状項目とされ、灯油に近い温度範囲であるジェット燃料留分は析出点が重要視される。軽油留分はディーゼル燃料として着火性 (セタン価) や流動点などの低温性能が求められている。但し、セタン価は測定に時間を要する事から、密度、硫黄分、水分を変数とした計算式から求めるセタン指数が広く利用されている。残渣油は、重油の製品品質の点から残炭、流動点、金属分などが測定項目として重要視されている。

更に全留分に共通する項目として、得率、密度、硫黄分、動粘度などが挙げられる。これらの項目については、製油所における常圧蒸留装置を始めとする製油装置の運転条件を決定する上で必要なデータである。

表 4 各留分の重視する性状項目と試験法

留分	温度(目安)	性状項目	試験法
LPG、ナフサ	～150℃	炭化水素組成	JIS K2240 または 2536
灯油	150～250℃	引火点 煙点	JIS K2265 JIS K2537
ジェット	150～250℃	析出点	JIS K2276
軽油	250～380℃	セタン価、セタン指数 流動点	JIS K2280 JIS K2269
残渣油	380℃～	残炭 金属分	JIS K2270 ICP 発光分析装置にて測定

2.5 原油アッセイ作成

上記のような分析によって得られたデータは、原油毎に各留分別の得率や性状がまとまった形で報告される。これら原油毎の性状をまとめたものを原油アッセイと呼んでいる。この原油アッセイは、原油購入の判断材料とされることから、産油国、海外の石油メジャーなどでは、インターネット上に公開する例も多い。

表 5 原油アッセイの例

留分	留分分画							
	原油	LPG	ナフサ	灯油	軽油	常圧 残渣油	減圧 軽油	減圧 残渣油
温度、℃	IBP	IBP	15	150	250	380	380	565
	FBP	15	150	250	380	FBP	565	FBP
収率	蒸留試験後の得率							
API								
硫黄分	原油及び各留分の分析結果							
...								
残炭								
金属分								

3. 分析技術の進歩と原油評価

実験室での原油評価方法の手順は古くから大きく変わっておらず、最終的な原油アッセイを作成するまで、場合によっては数カ月かかる事があり、結果的に原油購入のチャンスを逃してしまう可能性があった。また、減圧残渣油の様な高沸点留分については熱分解の影響で正確に測定できず、原油の価値を正確に把握する事が困難であった。これらの課題解決を図る上でキーワードは迅速化と高度分析である。その解決方法の一例として、ガスクロマトグラフィーによる蒸留推定法がある。この方法では、少量サンプルで済み、なおかつ TBP や減圧蒸留の限界であった高沸点留分の得率を把握することが可能となっている(図 7)⁶⁾。

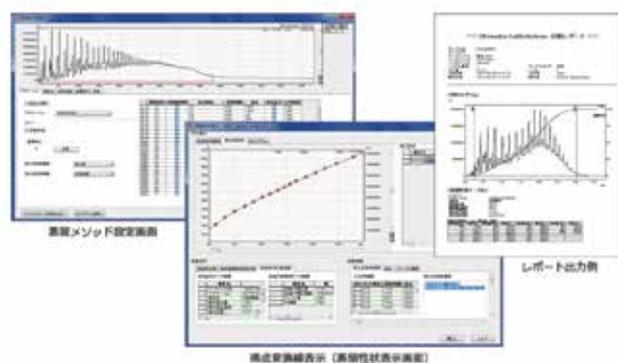


図 7 ガスクロシステムを用いた蒸留曲線作成の例
(出典：島津製作所株式会社 ホームページ)

さらに近年は、分析機器の発達による詳細構造分析が進化している。これまでの炭化水素タイプ別の分析方法は、原油をカラムクロマト法によって、飽和、芳香族、レジン、アスファルテンに分画した SARA 分析 (Saturate, Aromatic, Resin, Asphaltene の頭文字) が知られており、留分としての詳細分析は軽油留分までが限度とされてきた。最近の分析機器ではこれら詳細構造を分子レベルで見出す事ができ、装置運転の高度制御などに反映させることが可能となりつつある。また原油性状の膨大なデータベースから統計手法を用いることで、蒸留分画することなく表 5 に示すような留分性状を推定するソフトの開発も進んでいる。

4. まとめ

原油評価技術について、一般的な内容を解説した。原油と言ってもその種類は何百にもおよび、受入れロットごとにその性状は異なる可能性がある。その都度、運転管理を的確に行ない、経済性を評価することが重要であり、

原油評価はそのための基礎データとなっていることは言うまでもない。

しかしながら、評価には、依然時間を要し、評価できる油種も限られていることから、高精度かつ迅速な評価方法の開発が求められている。当研究所ではこれらに対応すべく鋭意検討を進めている。

－ 参考文献 －

- 1) <http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/sekiyuka/pdf/h2dhhpe2015k.pdf>
- 2) <http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2016html/2-2-2.html>
- 3) JIS K2601
- 4) ASTM D2892
- 5) ASTM D5236
- 6) <http://www.an.shimadzu.co.jp/gc/dst/dst5.htm>