潤滑油留分の水素化精製装置

吉 田 信 一 郎

大協石油株式会社研究所（三重県四日市市大協町1丁目）

Processes for Hydrofinishing of Lubricating Oil Fractions

Nobuichirō YOSHIDA

Research Laboratory, Daikyō Oil Co., Ltd.(1, Daikyō-chō, Yokkaichi, Mie)

1 緒 言

石油留分の水素化精製については、1900年初頭から各種の特許が現われているほど、その着想は早く、1930年代までに各国でこれに関する種々の研究が行なわれた。しかし、当時は、水素源に経済的な制約があったので、これらの研究の結果から工業的装置にまで発展するには至らなかった。

1940年以降に至り、石油留分の接触の改質法が開発、普及され、これから発生する安価な副生水素が利用できるようになり、水素化脱硫法による石油軽質留分の精製が行なわれるようになった。その後、水素化脱硫法の普及に伴って、イオウ分に強い触媒に関する研究や、固体触媒と気-液混相の接触反応における化学工学的研究に大きな発展があり、潤滑油留分の水素化精製法が注目されるようになった。近年、潤滑油の水素化精製法に関する研究は各国で盛んに行なわれており、いくつかの工業的装置もすでに稼動している。

2 潤滑油の水素化精製装置の現状

1965年1月1日現在で、アメリカおよびカナダにおいて、どの程度の装置が建設されているかを、表-1^{1),2)}に示す。

その他、西ドイツに3装置、フランスに1装置あり、わが国では大協石油（四日市）において、3,000 bbl/日の装置が稼動中である。

表-1によると、アメリカでは93,670 bbl/日の処理能力があり、

Humble Oil が 37%、Shell Oil が 20%、Gulf Oil が 13%、Sinclair Oil が 11% を占めている。

また、アメリカにおける潤滑油の水素化精製装置能力の、全潤滑油製造能力に対する割合をみると、表-2^{1),3)}のごとく、1960年までは約7%のものが、1961年には約19%、1963年には約30%、さらに1965年には約46%と急速に増加している。

わが国でも、現有大協石油のほかに、石油精製各社が潤滑油の水素化精製装置の建設を計画中であり、世界的にみて、本装置の占める割合は将来増加の一途をたどるであろう。

3 潤滑油精製工程中の位置および特色

表-1 潤滑油水素化精製装置の現状

国名	会 社 名	製 油 所 名	能 力 (bbl/日)	潤滑油製 造能力 (bbl/日)	プロセス名
ア メ リ カ	American Oil Co.	Whiting, Ind.	4,500	7,000	その他
	Golden Bear Oil Co.	Bakersfield, Calif.	1,000	3,000	
	Gulf Oil Corp.	Port Arthur, Tex.	12,470	13,120	Gulfinishing
	Humble Oil & Refining Co.	Baton Rouge, La. Baytown, Tex.	11,000 24,000	12,000 20,000	Hydrofining
	Shell Oil Co.	Houston, Tex.	6,500	5,700	Shell 法
		Martinez, Calif.	5,800	4,300	
		Woodriver, Ill.	6,000	5,200	
	Sinclair Refining Co.	East Chicago, Ind. Houston, Tex.	3,500 6,800	2,750 5,400	Sinclair 法
カ	Standard Oil Co. of California	Richmond, Calif.	2,000	10,000	自社
	Sunray DX Oil Co.	Tulsa, Okla.	8,500	7,000	自社
	Texas Asphalt & Refining Co.	Pasadena, Tex.	600	500	自社
	計		93,670	201,930*	
カナダ	Imperial Oil Ltd.	Sarnia, Ont.	3,900	3,200	Hydrofining

* 上記以外のアメリカ全製油所も含めたものの総計

表-2 アメリカにおける潤滑油水素化精製能力の推移

処 理 能 力 (bbl/日)	1965	1963	1962	1961	1960
潤滑油水素化精製能力 (A)	93,670	63,600	62,250	36,950	13,300
潤滑油製造能力 (B)	201,930	199,535	209,570	189,870	182,565
A/B (%)	46.4	31.9	29.8	19.4	7.3

現在世界で行なわれている潤滑油の水素化精製法は、潤滑油の脱硫、色相の向上、残留炭素の減少を主目的とする、いわゆる mild hydrofinishing がおもであり、潤滑油精製工程のうち、硫酸洗浄および白土処理に置き換わるべきものである。したがって、粘度指数の向上が期待できなければ、溶剤精製が必要であり、パラフィニックな原油でなければ、高級潤滑油を多量に製造することはできない。

この mild hydrofinishing が発展、普及したのは、1954 年にカナダの Imperial Oil Ltd. of Sarnia, Ont. が 600 bbl/日 の装置の運転を開始して以来のことであり⁴⁾、図-1 のような精製工程で操業されている。

図-1 Sarnia 製油所での潤滑油精製工程

潤滑油の性状が、その処理原油により支配されるが、特徴の多い製品を生産した。その利点としてあげているのは

- (1) 操作が連続的で、装置が比較的簡単であり、安価である。
- (2) 精製油の収率が 99.5% 以上である。
- (3) 廃酸、廃ソーダ、廃白土の問題がない。
- (4) 色相、臭、抗乳化度が良くなり、残留炭素、イオウ分が少なくなり、添加剤のききめがよくなる。
- (5) 原油が変わった場合、需要の変動が生じた場合、潤滑油品質の調整がある程度可能である。

の5点である。以上のうち、(3) の廃物処理と、(4) の添加剤のきき方の2点が大きな利点と思われる。(4) の添加剤については、いわゆるナチュラルインヒビターに期待するよりも、一定品質の純粋なものを製造して、添加剤のきき方を良くする方がよいという考え方に立っている。

mild hydrofinishing においては、反応条件が比較的温和であるので、芳香族環の水素化とか水素化分解が起こらず、したがって粘度指数の向上はあまり期待できない。しかし、水素化精製の反応条件を過酷にすることにより(severe hydrofinishing)、かなり品質の改善された製品を得ることができたという報告⁵⁾がある。すなわち、

従来の mild hydrofinishing よりも水素分圧を上げ、触媒を変え、プロセスフローを一部変えるなどの運転を行なうことにより、芳香族環の部分的ないしは完全な水素化が起こり、窒素、酸素、イオウ分のきわめて少ない、安定な白色の油が得られたという。コストが mild hydrofinishing より上昇するので、工業的装置はまだないが、将来性のある方法と思われる。

さらに、水素化触媒に分解機能を付加した触媒を使用して、過酷な反応を行なわせることによって、縮合芳香族は水素化されて縮合ナフテンになり、これが選択的に水素化分解されて単環のナフテンを生ずる。また、パラフィンの異性化も起こる⁹⁾。このような、いわゆる水素処理法(hydrotreating)により、重質シリンドーストックやブライトストックなどから、高粘度指数のニュートラルオイルが得られたという Beuther ら⁷⁾の報告があるが、これにより、溶剤精製法が不要になり、潤滑油の収率も向上するといわれ、興味のある方法である。

4 水素化精製装置

4.1 反応条件

潤滑油の水素化精製の対象となる原料、製品の種類は多く、その用途、目的により求める性状、品質も異なるので、燃料油の場合のように、画一的な処理条件を適用できないのが普通である。

しかし、ほかの脱硫反応と同様に、温度、圧力、空間速度、水素対油比、水素純度などが、その効果を支配する因子となるが、とくに温度、空間速度の影響が著しい^{8)~10)}。これらの関係をみるために、図-2¹¹⁾ にモーター油の一般性状と反応温度、空間速度などとの関係を示す。

これからわかるように、イオウ分、残留炭素、粘度などは、燃料油の場合と同様に、反応温度の上昇とともに減少するが、色相は反応温度があまり高いと劣化する。窒素化合物はイオウ化合物に比較して、ほとんど除去されないが、反応温度を高くすることによりやはり減少する。この結果が示すように、潤滑油の水素化精製には必ずしも反応温度を高くする必要がなく、目的によっては、燃料油の場合よりも低い反応温度でも、精製効果が期待できるであろう。反応温度としては、一般的に 250~410°C の範囲が採用されている。

その他、一般に空間速度は低い方が、反応圧力は高い方がよいとされており、その傾向はほぼ温度の場合と同様であるが、工業的装置においては、空間速度 0.5~3.0 vol/vol/hr、圧力 50~100 kg/cm² が採用されている。

水素の消費量についての報告は少ないが、実装置の報告では 25 scf/bbl¹²⁾、80~150 scf/bbl¹⁴⁾ といわれており、そのときの触媒、原料油、処理条件によっても異なる

図-2 反応条件と精製油の性状との関係

るのは当然である。水素純度は、ナフタの接触改質による副生水素（約 80%）で充分である。

4.2 触 媒

潤滑油の水素化精製は、その目的が色相、粘度指数、酸化安定度の改良などの広範囲にわたっているので、触媒の種類もきわめて多い。したがって、精製効果のいずれを目的とするかによって、処理条件のみならず、触媒も異なるものと思われる。現在工業的に使用されている触媒は、Co-Mo-Al₂O₃、Ni-Co-Mo-Al₂O₃、Fe-Co-Mo-Al₂O₃、Ni-W-Al₂O₃ 系が多い。形状は押し出し形のもの、あるいはタブレット成形のもので、公称寸法 1.5~3.0 mm のものが多い。

組成が同一の触媒であっても、触媒の大きさによってかなり脱色活性が異なるという報告がある¹³⁾。Co-Mo-

Al₂O₃ 触媒で 3 mmφ 押し出し円柱形のもの (A) と、この触媒を砕いて 10~20 mesh の粒状にしたもの (B) とをマシン油の水素化精製について比較した場合、図-3 および図-4 に示すように、脱硫活性についてはあまり差がないが、脱色活性は触媒 (B) の方が著しく高い。これは脱硫反応については、触媒細孔内拡散が律速段階ではないが、脱色反応については、原料油中に含まれる着色物質の細孔内拡散が律速段階になっていることによるものと考えられる。したがって、水素化精製を脱色反応に重点を置いて行なう場合は、拡散に有利な粒形の小さい触媒を選ぶことにより、かなり低い反応温度でその目的を達成することができ。しかし、あまり粒形の小さな触媒の使用は、反応塔内の圧力損失が大きくなるから、好ましくない。

Co-Mo-Al₂O₃ 触媒の場合、Co は CoO として通常 2~6%、Mo は MoO₃ として 10~15% 含有している。カサ比重は 0.60~0.85 g/ml である。Fe を含むものとしては¹⁴⁾、CoO 12%、MoO₃ 10%、Fe₂O₃ 10%、Ni を含むものとしては¹⁴⁾、Ni 3.8%、Co 0.2%、Mo 5.9% のものなどが報告されている。この種の触媒は、金属の硫化物として活性を生ずるものであるから、CS₂ または H₂S などで硫化してから用いる。

4.3 工業的水素化精製装置

工業的水素化精製装置は、従来の燃料油の水素化脱硫装置と本質的に異なるところはないが、燈油、軽油などの燃料油に比較して、潤滑油は沸点が高く、反応塔をほとんど液相で通過するので、反応塔内部は、潤滑油がチャンネルングを起こすことなく、均一に触媒と接触できるように、ディストリビューターなどを設ける必要がある。また、製品中の水分、触媒微粉などの固形物を除去するために、真空乾燥器、フィルターなどの設備を備えたものもある。含ロウ油を処理する場合は、当然保温設備を必要とする。

潤滑油の水素化精製装置も含めて、一般に水素化脱硫装置の設計上の問題点として Darley¹⁶⁾ はつぎのようにいっている。水素化脱硫法における反応温度と空間速度

図-3 触媒の粒形と脱硫反応との関係

図-4 触媒の粒形と脱色反応との関係

とは相関関係があって、一定の脱硫率を得るのに温度を下げると、空間速度を低下させるために、触媒量を増さねばならないから、設備費と操業費のかねあひになる。しかし触媒の活性の点からいうと、780°F が最適温度であるが、新触媒あるいは再生したての触媒ではもっと低い温度でよい。圧力を増すと脱硫率は上がるが、建設費が高くつく。水素供給源の接触改質装置より低压で運転できる場合には、メイクアップコンプレッサーが省略できて経費節減となる。もし、水素が充分あってリサイクルしなくてよいときは、建設費、操業費とも大幅に節約できる。リサイクルする場合でも、循環量を減らせば経費は安くなるが、触媒をひん繁に再生する必要が起こる。リサイクルガスをもどす場所についても、加熱炉の前、あるいは後などいろいろのケースが考えられるが、いずれも得失がある。

つぎに材質の点であるが、水素と硫化水素が共存する場合は、硫化水素に対して材質を選択すべきである。高クロム・ニッケル鋼は耐食性はあるが高価である。アルミニウムは安価で硫化水素に対しても強いから、炭素鋼の内張り用にもっと用いるべきである。反応塔の内張りには、チタンを含んだ 321 型、コロンビウムを含んだ 347 型の 18/8 鋼が好まれる。このような材質を用いても、シャットダウン中に塩素を含んだ水に触れるとストレスコージョンを起こすおそれがあるから注意しなく

図-5 潤滑油水素化精製装置の系統図

てはならない。反応塔の構造には、内部に断熱材を用いる型と、外部断熱型があるが、やはり一長一短がある。

現在、潤滑油の水素化精製の工業的装置としては、Hydrofining, Ferrofining, Gulfinishing, Comofining, Sinclair 法, Shell 法などがある。潤滑油以外の原料を対象とするものも含めると、このうち、Hydrofining が一番多い。各プロセスの通油系統は大同小異であるが、その一例を 図-5 に示す。

原料油は水素とともに加熱炉で加熱され、反応塔上部にはいる。反応塔を出て冷却後、高压分離ソウにはいて気-液を分離し、液はさらに低压分離ソウで気-液分離して、ストリッパーで硫化水素、いくつかの軽質炭化水素などを除去し、真空乾燥器で乾燥後製品とする。高压分離ソウからの気体は主として水素で、新しい水素とともに循環使用する。以下、各プロセスについて概説する。

(1) Hydrofining (Esso Research & Engineering Co.)^{11), 17)}

潤滑油のほか、軽質の燃料油一般の水素化精製および脱硫に用いられているプロセスであるが、3 項に述べたように、本法による世界最初の潤滑油の水素化精製装置が 1954 年カナダに建設された。反応条件としては、温度 500~800°F, 圧力 50~800 psi, 建設費は 60~120 \$/bbl といわれる。現在、燃料油対象のものも含めて 100 基以上、130 万 bbl/日 が稼動中ないしは設計中といわれる。

(2) Ferrofining (The British Petroleum Co.)^{12), 18), 19)}

1954 年から 300 種以上の触媒について研究し、その結果開発された機械的強度のすぐれた Co-Mo-Fe-Al₂O₃ 触媒を使用しているのが大きな特徴である。この方法は通常酸白土処理法はもちろん、Co-Mo 触媒による水素化精製法に比較して、1) 酸化安定度がとくに高い、2) 溶剤抽出したものばかりでなく、直留の潤滑油にも適用できる、3) 水素消費量が 25 scf/bbl と低い、4) 反応が低压であるから、接触改質の水素がそのまま使用でき

る、5) 反応が低温であるから、反応塔は 0.5% Mo の炭素鋼が使用できる、などの利点があるという。工業装置の実績によると、触媒の寿命は 4 年半以上といわれる。

フランス、イギリス、オーストラリア、ドイツなどの BP の製油所で 6 基、18,100 bbl/日 が稼動中で、さらに 1 基が BP のハンブルグ製油所で建設中という。

(3) Comofining (ルルギ社)²⁰⁾

Wintershall A.G. が 1957 年に計画し、ルルギ社における研究結果に基づいて、1960 年にドイツ最初の潤滑油の水素化精製装置を Wintershall 製油所に建設し、1961 年初より稼動した。触媒は Co-Mo 系のもので、ルルギ社によって Comofining と命名された。装置は 100 kg/cm² までの圧力で運転され、現在まで満足に稼動している。通油量は 4 t/hr で、油-触媒比は 0.25 t-油/m³-触媒である。反応塔の材質は、Mn 47 Mo で内装は鋼 V 2 A である。

(4) Gulfinishing (Gulf Research & Development Co.)^{21), 22)}

Gulf Oil は 13,000 bbl/日 の装置を 1961 年に Port Arthur 製油所に建設し、順調に稼動している。その利点として、イオウ、不飽和炭化水素、窒素化合物、ナフテン酸、ガム生成物質を除去し、従来の酸白土処理法より収率が 4~20% 高いなどの点をあげている。現在 4 基が稼動中であり、1 基が建設中という。

(5) Sinclair 法 (Sinclair Res. Lab. Inc.)¹⁾

Sinclair Refining Co. の East Chicago および Houston 製油所にそれぞれ 3,500 bbl/日、6,800 bbl/日 の装置があり稼動しているが、明細は発表されていない。

(6) Shell 法 (Shell Development Co.)^{1), 23)}

本法はガソリン留分から潤滑油留分までの広範囲の原料を処理するもので、全部で 79 装置、約 95 万 bbl/日 が建設され稼動中といわれる。そのうち、潤滑油を対象とするものとしては、Shell Oil Co. の Houston, Martinez, Woodriver 製油所に、それぞれ 6,500, 5800, 6,000 bbl/日 の装置があるが、その明細は発表されていない。

5 水素化精製における諸反応

石油精製で水素化と称する場合には、以下の三つの反応がおもなものである。すなわち、

- (1) オレフィン、アルケン、芳香族の水素化反応
- (2) 有機のイオウ、窒素、酸素、金属化合物が水素化によってイオウ、窒素、酸素、金属が除去される反応

(3) 水素化分解によって C-C 結合が切れ、その端が水素化されて低分子量炭化水素を生成する反応である。現在採用されている潤滑油の水素化精製の主目

表-3 おもな水素化反応式

的は、イオウその他の不純物の除去であり、その主反応は表-3 に示すようである。

しかし、どの処理条件下で、どの反応が優先するか、その反応と潤滑油製品の性状との関係などについては、現在のところ明らかでない。

LHSV 3.0, 水素対油比10
 ○ 水素処理スピンドル油、反応圧力70kg/cm²
 △ 水素処理スピンドル油、反応圧力30kg/cm²
 ● 抽出水素処理スピンドル油、反応圧力70kg/cm²
 図-6 水素処理条件と処理油の n-d-M 構造基分析値との関係

Butler ら²⁴⁾は, Tia Juana 原油の軽潤滑油留分 (390~750°F) を水素化処理し, 精製油を精密分留したのち, クロマト分離, 質量分析, n-d-M 分析法で組成の変化を追跡し, 水素化精製油は原料油に比較して, 軽質留分の増加, 軽質留分中の芳香族環数の増加, 全留分にわたる著しいイオウ分の低下, 窒素化合物の沸点の低下が認められ, これらは脱硫反応によるものであると報告し, この傾向は, Tia Juana 原油の重潤滑油留分についても同様であるとしている。

飯島ら²⁵⁾はスピンドル油留分を, Co-Mo 系触媒上で, 反応温度 300~420°C の間で処理し, 精製油を分留, 各留分について n-d-M 分析法で組成の変化を追跡した。その結果, 図-6 に示すように, 芳香族成分 (C_A %) は反応温度の上昇とともに減少するが, さらに温度が上ると逆に増加すること, かなり低温でも飽和成分 (C_P %) が増加することを認め, 前者は芳香族成分の水素化反応, 後者は環状イオウ化合物の脱硫反応に基づくとしている。さらに, ヨウ素価は反応温度の上昇とともに低下するが, 窒素化合物はあまり減少しないと報告している。

以上から, 潤滑油を水素化精製した場合, イオウ分, 酸素化合物は容易に除去されるが, 窒素化合物は除去されにくく, 臭素価, 芳香族炭素は減少する。また, ある反応条件の範囲では, 精製油は軽質留分ほど窒素化合物含有量, 臭素価, 酸価および芳香族環数が高くなるものと考えられ, これらはいずれも, 脱硫反応, 二重結合および芳香族環への水素添加反応に基づくものと考えられる。

6 製品の性状

6-1 電気絶縁油

水素化精製による絶縁油の製造の歴史は古く, 1954 年に Hydrofining 法によって実施されている⁴⁾。

これによると, 従来絶縁油は原料を過酷な抽出処理, 白土処理して製造していたが, Hydrofining を仕上げ工程にした場合は, 温和な抽出処理でも従来と同程度の性状の製品が得られるようになった。さらに, 反応条件を適当に選べば, 添加剤を加えなくても安定度の高い絶縁油が得られるとしている。

Agafonov ら²⁶⁾は原料油を種々の反応条件で処理し

表-4 スピンドル油原料および水素精製油の一般性状

	スピンドル油原料	水 素 精 製 ス ピ ン ド ル 油							酸白土処理 スピンドル油
		A	B	C	D	E	F	G	
処 理 条 件									
反 応 温 度 (°C)		300	340	380	420	340	300	340	硫酸 : 130 g/l 白土 : 60 g/l で処理
反 応 圧 力 (kg/cm ²)		70	70	70	70	30	30	70	
L H S V (vol/vol/hr)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1.5	
水 素 対 油 比 (mol/mol)		10	10	10	10	10	10	10	
処 理 油 の 収 率									
原料油に対する (vol%)		100	100	101	94	100	101	101	87
原料油に対する (wt%)		99	99	98	91	99	98	98	86
処 理 油 (お よ び 原 料 油) の 性 状									
粘 度 37.8°C (cst)	10.93	10.27	9.64	8.83	7.17	9.81	8.95	9.31	10.09
50°C (cst)	7.47	7.08	6.70	6.22	5.18	6.84	6.30	6.52	6.99
98.9°C (cst)	2.59	2.50	2.42	2.32	2.06	2.45	2.33	2.39	2.50
粘 度 指 数	66	67	72	79	88	72	77	78	76
比 重 15/4°C	0.894	0.887	0.880	0.871	0.863	0.882	0.874	0.875	0.880
色 セーボルト ユニオン		-16	+6	+13		-9	-16	+10	+16
引 火 点 ペンスキーマルテンズ (°C)	172	164	158	138	105	160	148	156	168
流 動 点 (°C)	-12.5	-12.5	-12.5	-12.5	-15	-12.5	-12.5	-12.5	-12.5
ヨウ素価	19.1	15.4	12.8	10.7	10.7	14.0	12.4	11.4	16.3
アニリン点 (°C)	70.9	71.2	73.4	74.2	74.0	72.4	73.3	74.0	76.5
銅板腐食 (100°C, 3hr)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
処 理 油 (お よ び 原 料 油) の 成 分									
全イオウ分 (wt%)	2.38	1.75	1.12	0.36	0.06	1.24	0.51	0.69	1.75
メルカプタンイオウ分 (wt%)	0.0078	0.0030	0.0011	0.0003			0.0003	0.0006	0.0010
全窒素 (ppm)	560		290		230				140
塩基性窒素 (ppm)	127	110	81	55	9	122	90		1
n-d-M 構造基分析 % C _A	19.1	17.1	15.8	14.2	15.4	16.6	16.2	11.2	16.5
% C _N	25.9	26.5	26.6	26.7	25.3	26.6	25.5	27.6	22.8
% C _P	55.0	56.4	57.6	59.0	59.3	56.8	58.3	58.2	60.7
処 理 油 (お よ び 原 料 油) の 安 定 性									
酸化安定度 (170°C) min	520	1,040	950	620	190	1,130	460	820	1,160
油焼け試験 布地のY%	30	43	47	56	58	49	53	54	42
色安定度 (140°C, 12hr) ユニオン	8(+)	6	4½	2	2	4	2½(-)		2(-)

て、反応条件と製品の性状との関係を調べ、反応温度の上昇とともに、電気的性質、安定性などはいずれも向上するが、反応温度 360°C 以上では一定となり、安定性は逆に低下するとしている。さらに、高イオウ原油の留出油からフェノール抽出により製造した絶縁油と、試験用トランスで実用性能を比較し、溶剤抽出油よりすぐれていることを確かめ、現在、実装置で製造中と報告している。

6・2 スピンドル油

従来、スピンドル油は留出油の酸処理または酸白土処理によって製造されていたが、これを水素化精製に置き換える試みがまずなされた。

飯島ら²⁵⁾は、中東系原料の水素化精製によって得られたスピンドル油を、従来の酸白土処理スピンドル油と比較した。その結果を表-4 に示す。

反応温度が高いほど、生成油の粘度指数は向上し、色安定度は改善され、イオウ分および窒素分も減少する。しかし、塩基性窒素分は充分には除くことができない。粘度は反応温度が高いほど低下し、酸化安定度も悪くなる。生成油の色は反応温度の上昇とともに非常に良くなるが、ある温度以上ではかえって悪くなる。たとえば、温度 420°C、圧力 70 kg/cm²、LHSV 3 のときに得られた油は黄色を帯び、かつ強い青紫色のケイ光を持つものとなる。このような傾向は、単にスピンドル油の水素化精製に限らず、一般に比較的高い反応温度、低い圧力で処理された脱硫燐油、軽油にもみられることであり、この着色やケイ光の原因は、ペリレンのような四環以上の多環縮合芳香族によるものとしている。

表-4 の条件では、総体的にみて水素精製スピンドル油 C がすぐれていて、従来の酸白土処理スピンドル油と比較して、色と酸化安定度がやや悪いが、色安定度は大差なく、イオウ分は少なく、粘度指数が高いことがわかる。さらに、フルフラール抽出、溶剤脱ロウ、再蒸留したスピンドル油原料を水素化精製した場合は、生成油の油焼ケ試験の成績はきわめて良く、上記原料を酸白土処理して得られたスピンドル油のそれに匹敵するので、油焼ケ試験成績の改善が目的であるならば、水素化精製によりフルフラール抽出を省略することが可能であるとしている。

また、Champagnat ら¹⁴⁾は、自分らの開発した Ferrofining 法でスピンドル油を水素化精製し、酸白土処理およびほかの水素化精製法と比較して、この方法によるスピンドル油は色相、色相安定性の点では最もすぐれているとし、その精製費も、酸白土処理法の 1/2 ですむと報告している。

6・3 マシン油

マシン油の水素化精製²⁷⁾についても、反応条件と生成油の一般性状との関係はスピンドル油の場合とほぼ同様

表-5 タービン油原料、水素精製油および添加タービン油の一般性状

	原料油 (半タービン油)	水素精製油		酸白土処理油
試料油名称	TRPO	LH-3616	LH-3636	TB
水素精製条件				硫酸： 30 kg/kg 白土： 79 kg/kg
反応温度 (°C)		290	350	
反応圧力 (kg/cm ²)		60	60	
LHSV (vol/vol/hr)		1.5	1.5	
水素対油比 (mol/mol)		7	7	
対原料油収率 (vol%)		99.8	99.7	93
性 状				
比 重 (15/4°C)	0.8846	0.8802	0.8737	0.8825
屈 折 率 (n _D ²⁰)	1.4869	1.4844	1.4813	1.4858
引 火 点 (°C)	214	214	204	214
粘 度 (37.8°C)	35.38	33.29	29.98	35.26
(cst) (50.0°C)	21.24	20.20	18.55	21.47
(98.9°C)	5.36	5.17	4.91	5.38
粘 度 指 数	91	91	93	93
色, ユニオン	2 1/2 (-)	1 (-)	1 (-)	1 (-)
残留炭素分 (wt%)	0.02	0.01	0.01	0.02
流動点 (°C)	-10.0	-10.0	-10.0	-10.0
全 酸 価 (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01
蒸気乳化度 (sec)	105	60	20	105
抗乳化性 (55°C) ml (min)	40-38-2 (10)	40-40-0 (3)	40-40-0 (2)	39-38-3 (15)
アニリン点 (°C)	93.4	95.4	97.5	95.0
ヨウ素価 (gI ₂ /100 g)	12.1	10.1	6.2	11.2
スルホン化価 (vol%)	27	20	11	19
銅板腐食 (100°C, 3 hr)	1	1	1	1
全イオウ分 (wt%)	1.10	0.78	0.22	1.08
脱硫率 (%)		29	80	2
塩基性窒素分 (ppm)	80	75	35	0
全窒素分 (ppm)	100		50	10
平均分子量	391	386	378	393
組 成 (n-d-M 法)				
% C _A	9.0	8.0	7.1	8.5
% C _N	27.4	28.4	28.9	27.2
% C _P	63.6	63.6	64.0	64.3
RA	0.42	0.37	0.32	0.40
RN	1.58	1.62	1.65	1.56
RT	2.00	1.99	1.97	1.96
色安定度 (100°C, 24 hr)				
ユニオン	3 (-)	1 1/2 (-)	1 (-)	1 1/2 (-)
熱安定度 (170°C, 12 hr)	△合格	△合格	△合格	△合格
添加剤添加後の性状				
粘 度 (37.8°C)		32.90	29.82	34.50
(cst) (50.0°C)		20.08	18.47	21.06
(98.9°C)		5.14	4.90	5.31
流動点 (°C)		-10.0	-10.0	-10.0
全 酸 価 (mgKOH/g)		0.16	0.16	0.16
抗 乳 化 性 (55°C) ml (min)		40-40-0 (10)	40-40-0 (5)	40-37-3 (5)
酸化安定度				
1,000 hr 後の全酸価 (mgKOH/g)		0.20	0.71	0.44
1,500 hr " "		0.39	0.31	1.39

である。比較的温和な条件でも色は非常に良くなり、残留炭素分、酸価も充分小さくなり、イオウ分も減少し、従来の酸白土処理油に匹敵するものが得られる。

6・4 タービン油

中東系原油からのフルフラール抽出、溶剤脱ロウター

ビン油原料を水素化精製した結果²⁷⁾を 表-5 に示す。

反応条件と生成油の性状との関係は、スピンドル油、とくにフルフラール抽出スピンドル油の場合とよく似ている。表-5 に示すように、水素化精製による流動点の上昇は認められない。また、蒸気乳化度および抗乳化性は、水素化精製によりきわめて良好となり、とくに反応温度 290°C のものより 350°C のものにおいて改善が著しい。これは水素化精製によって、親水性基を構成している酸素が除去されるためと考えられる。無添加タービン油は水との分離性が重視されるが、水素化精製によりこの点が著しく改善されることは注目すべきであろう。

さらに、酸化防止剤、サビ止メ剤および消ホウ剤などの添加剤を添加したものは、酸化安定性が酸白土処理油と比較してきわめて良く、水素化精製油は添加剤の効果がすぐれていると考えられる。

6.5 モーター油

現在、モーター油は溶剤抽出、酸処理、白土処理を適当に組み合わせて、各グレードの製品を製造しているが、収率の問題、廃酸、廃ソーダ、廃白土の処分問題と

関連して、水素化精製によるモーター油製造の研究は広く実施され、これに対する関心は深い。

すでに水素化精製を実施している Imperial Oil Ltd. の結果⁹⁾によれば、留出油を水素化精製して得られたモーター油は、色相、乳化性、残留炭素分、酸化安定性の点で従来法以上のものであるとし、さらに、溶剤抽出油の仕上げ工程として利用した場合も有効だとしている。Agafonov ら²⁶⁾は、高イオウ原油の留出油を二段水素化精製し、高収率でモーター油の製造に成功している。さらにかれらは、水素化精製モーター油の酸化油を分析し、その結果を溶剤抽出油のそれと比較して、前者にはカーベン、カーボイドが生成しているのに対し、後者ではアスファルテン、樹脂が生成していることを確かめ、これが実用性能により結果を与えているとしている。

また、小谷ら^{11),27)}が中東系原油から得られたモーター油留分を水素化精製した結果を 表-6 に示す。

表-6 において、生成油の一般性状が最適となる反応温度は、圧力 40 kg/cm²、LHSV 1.5 のとき 350°C であり、このときの生成油は、酸白土処理油よりすぐれた性状となる。これより高い反応温度では、イオウ分は減

表-6 モーター油原料油、水素処理油および酸白土処理油の性状

原料油															酸白土 処理油
水素処理油															
試料油記号															
A A-1 A-2 A-3 A-4 A-5 A-6 A-7 A-8 A-9 A-10 A-11 A-12 A-13 AC															
処理条件															
反応温度 (°C) 230 260 290 320 350 380 410 290 290 350 350 350 350 (硫酸: 10 g/L)															
反応圧力 (kg/cm²) 40 40 40 40 40 40 40 70 70 30 60 40 40 (白土: 35 g/L)															
L H S V (vol/vol/hr) 1.5 1.5 1.5 1.5 1.5 1.5 1.5 1.5 0.75 1.5 1.5 0.75 3.0															
循環水素対油比 (mol/mol) 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7															
処理油の収率															
対原料油 (vol%) 100.2 100.4 99.7 99.4 99.5 99.4 98.3 100.4 99.6 99.7 99.5 99.8 92															
処理油の性状															
粘度 37.8°C (cst) 216 213 210 204 190 172 134 63.8 203 193 175 172 155 186 209															
98.9°C (cst) 16.3 16.1 16.0 15.8 15.3 14.5 12.7 8.24 15.7 15.3 14.6 14.5 13.7 15.1 16.1															
粘度指数 83 83 84 85 87 89 94 106 84 85 88 89 91 87 85															
比重 (15/4°C) 0.912 0.910 0.910 0.909 0.906 0.903 0.896 0.888 0.908 0.906 0.903 0.902 0.898 0.905 0.910															
引火点 COC (°C) 272 272 272 272 266 268 214 128 272 270 264 260 254 264 268															
色, ユニオン 4½(-) 4(-) 3½(-) 2½(-) 2½(-) 2½(-) 2½(-) 3(-) 2½(-) 2½(-) 2½(-) 2 2½(-) 3½(-)															
流動点 (°C) -7.5 -7.5 -7.5 -7.5 -7.5 -7.5 -7.5 -7.5 -7.5 -7.5 -7.5 -7.5 -7.5 -7.5															
全イオウ分 (wt%) 2.05 2.01 1.91 1.76 1.50 1.11 0.67 0.36 1.75 1.48 1.18 1.11 0.74 1.40 1.96															
残留炭素分 (wt%) 0.61 0.59 0.57 0.53 0.44 0.37 0.28 0.21 0.47 0.42 0.40 0.31 0.27 0.44 0.47															
塩基性窒素分 (ppm) 210 205 205 200 195 180 160 110 200 200 195 155 170 200 10															
全窒素分 (ppm) 590 500 500 480 430 500 480 70															
銅板腐食 (100°C, 3 hr) 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1															
処理油の安定性															
熱安定度 (170°C, 24 hr) 合格 合格 合格 合格 合格 合格 合格 不合格 合格 合格 合格 合格 合格 合格															
酸化安定度 (165.5°C, 24 hr)															
粘度比 (37.8°C, cst) 1.16 1.18 1.20 1.21 1.24 1.46 2.02 1.20															
酸価の増加 (mgKOH/g) 1.30 1.45 1.73 1.93 2.80 3.44 3.34 1.44															
ラッカー度 中 中(-) 薄(+) 中 中 中 濃 薄(-)															
ローソンエンジン試験															
ピストンスカートのラッカー度 7.4 7.7 6.7 6.3 7.5 8.0 7.2															
粘度の増加 (37.8°C, cst) 15 11 19 23 11 13 19															
酸価の増加 (mgKOH/g) 0.9 0.8 2.5 1.9 1.5 0.9 1.0															
ベアリング重量減 (mg) 6 14 10 14 13 3 9															

少し、粘度指数は上昇するが、粘度が下がり、色・熱安定度、酸化安定度が悪くなる。熱安定度、酸化安定度のみについても、290°C のものが最もすぐれている。ローソンエンジン試験も 290°C のものが一番良い。モーター油について、エンジン試験成績が最良となる反応温度が、油の一般性状が最良となる反応温度よりいくぶん低い温度となることは興味深い。

水素化精製したモーター油のエンジン試験に関しては、フルフルアル抽出の条件を変えて作った3種の原料油をそれぞれ、圧力 60 kg/cm², LHSV 1.5, 水素対油比 7 で温度 290 および 350°C で水素化精製したものを、ローソンエンジン高油温法およびペッター AV-1 エンジン IP 試験法によって試験した結果²⁸⁾, ML 級油については酸白土処理油とほぼ同等の試験成績を示し, MS 級油についても添加剤を含む場合, 同じ原料油から酸白土処理により調製したものに比較して, 同等もしくはややすぐれた成績を示したと報告されている。

水素化精製された油は, 添加剤の効果, とくに酸化防止剤の効果がよいといわれているが^{24), 27), 29)}, モーター油の場合, 実際の程度添加剤の効果が良くなるものか, 詳しいことはわかっていない。しかし, 従来から使用されている添加剤は, 一応水素化精製モーター油についても, 酸白土処理油と同様に有効であり, むしろ添加効果は良いようであるといわれている²⁸⁾。

7 水素化精製法の経済性

表-7 潤滑油水素化精製コスト (¢/bbl)

項 目	標準単位	1956 年における 単位価格	運 転 費 (1956)	
			1,000 bbl/日	3,000 bbl/日
労 務 費—管 理 費	0.1~0.4 人/組	\$ 3.85/hr	0.9~1.8	0.6~1.2
作 業 員	1~4 人/組	\$ 3.12/hr	7.5~18.7	5.0~10.0
維持費	3~5%/年	\$ 100~180/日. bbl	1.5~2.2	0.8~1.4
燃 料 費 (加熱および蒸発 に要する)	50~90,000 But/bbl	20~40 c/MM Btu	1.0~3.6	1.0~3.6
圧 縮 費	0.02~0.05 hp-hr/bbl	1.8 c/hp-hr	0.04~0.1	0.04~0.1
蒸 気 費	8~20 lb/bbl	45~60 c/M lb	0.4~1.2	0.4~1.2
電 力 費	0.2~0.7 kW-hr/bbl	85 c/kW-hr	0.2~0.6	0.2~0.6
冷 却 水 費	30~70,000 Btu/bbl	1.7 c/M gal	0.2~0.5	0.2~0.5
水 素 費	25~150 cu.ft/bbl	5~10 c/M scf	0.1~1.5	0.1~1.5
触 媒	100~300 bbl/lb	\$ 1.10~4.00/lb	0.5~1.2	0.5~1.2
全 直 接 費			16.0~27.0	11.0~19.0
特 許 使 用 料	1.5 c/bbl (\$ 35/日. bbl)		0~1.5	0~1.5
償 却 費 (日保険料, 税金等)	10%/年		4.9	2.8
研 究 費	0.3~0.75 人/組		2.2~5.6	1.2~1.9
そ の 他			7.5~11.0	5.0~6.0

表-8 暗色原油からの潤滑油とワックスの製造費

	概 算 能 力 (仕上げ潤滑油 100% とした場合)		単位操作費		仕上げた潤滑油 bbl 当たりの処理費 (\$/bbl)	
	範 囲	通 常	能 力 bbl/日	¢/bbl (1956)	小型装置 使 用	大型装置 使 用
仕上げ潤滑油 (bbl/日)	100	100	2,000		1,000	4,000
減 圧 蒸 留	240~350	300	5,000	7	0.24~0.35	0.17~0.25
脱 ア ス フ ァ ル ト	0~150	130	2,500	23	0~0.32	0.20~0.30
溶 剤 抽 出	0~240	215	3,000	32.5	0.50~0.76	0.54~0.72
溶 剤 脱 ロ ウ	0~150	130	3,000	48	0.33~0.80	0.53~0.73
潤 滑 油 再 蒸 留	0~150	100	2,500	25	0~0.25	0.15~0.30
ロ ウ 圧 搾	0~ 90	80	800	40	0.32	
P.D. リ ラ ン	0~ 80	70	700	18	0.13	
遠 心 分 離	0~ 60	50	600	60		
溶 剤 蒸 留	0~200	200	1,500	16		
パ ー コ レ ー シ ョ ン	0~100	50~100	2,000	45	0.25~0.60	0.22~0.50
連続パ ー コ レ ー シ ョ ン	0~100	100	3,000	37		0.37
酸 処 理	0~ 70	45~100	1,200	33	0.16~0.41	0.15~0.20
白 土 処 理	0~ 70	0~ 50	1,200	37	0~0.24	0~0.19
水 素 精 製	0~100	100	4,000	15		0.15
調 合	80~100	100		9	0.09	0.09
添 加 剤 調 合	15~ 40	30		475	0.60~2.10	0.80~2.10
容 器 詰 め	30~100	50		100	0.30~1.00	0.40~1.00
ド ラ ム 詰 め	0~ 50	20		50	0~0.10	0~0.10
容 器 積 載 費	30~100	60		35	0.10~0.35	0.10~0.35
ド ラ ム 積 載 費	0~ 50	20		24	0~0.12	0~0.12
タンクカー積載費	0~ 50	20		9	0~0.05	0~0.05
潤滑油直接運転費					\$ 4.30~6.30	\$ 3.90~6.05

水素化精製法は, その適用範囲が広いとともに, 従来の酸白土処理法と比較して, 経済的に有利とされているが, その一例を示すと 表-7³⁰⁾, 表-8³¹⁾ のごとくである。

これからわかるように, 3,000 bbl/日 の水素化精製装置の場合, 1956 年度で直接費 11.0~19.0¢/bbl であり, 一方従来法との比較としては, 暗色原油から潤滑油をつくる場合, 処理能力 4,000 bbl/日 のとき, 白土処理, 硫酸処理費はそれぞれ 37, 33¢/bbl, 水素化精製費は 15¢/bbl で従来法の約半分と報告している。

また, Ferrofining 法の経済性についての報告³²⁾によれば, 3,500 bbl/日 のプラントの建設費は 49 万ドルであり, 運転経費は 15.2¢/bbl であるとしている。また, 6,000 bbl/日 の場合はこれが 13.1¢/bbl になると推定している。いずれにしても, 水素化精製法は従来法より有利であると考えられる。

8 あとがき

現在行なわれている潤滑油の水素化精製法は, いわゆる mild hydrofinishing であり, 従来の酸白土処理法に置き換えることを主目的としたものである。従来法は, 潤滑油留分の不純物の除去, 色相

の改善などのために、硫酸、白土を用い、おもに物理的な分離によって、良質な部分を選び取る方式であり、その留分を改質することはほとんど行なわれていない。したがって、この分野が今後に残された問題であり、これがある程度行ないうるのが、現在の水素化精製法である。この点に重点を置いて積極的に改質を行なおうとするのが、severe hydrofinishing さらには hydrotreating であり、現在はコストの点で工業化の対象にはなっていないが³³⁾、将来性のある興味ある方法と思われる。いずれにせよ、潤滑油の水素化精製装置は、容易に既存の製造工程にとり入れられるので、リホーミング、接触分解のごとき目ざましきはみられないが、今後しだいに増加するものと思われる。

(昭和 42 年 2 月 15 日受理)

文 献

- 1) *Oil Gas J.*, **64**, Mar. 28, 151 (1966)
- 2) W.L. Nelson, *Oil Gas J.*, **64**, Feb. 7, 70 (1966)
- 3) 石油学会編, 石油化学プロセス 3, 水素化・脱水素, p. 83 (1963), 朝倉書店
- 4) W.A. Jones, *Oil Gas J.*, **53**, Nov. 1, 81 (1954)
- 5) J.B. Gilbert *et al.*, *Proc. of API*, **45** (III), 29 (1965)
- 6) C.R. Summers, Jr., *U.S.*, 3,244,614 (Gulf Oil Corp.), Apr. 5 (1966)
- 7) H. Beuther *et al.*, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **3**, 174 (1964)
- 8) 石丸, 油化学, **8** (6), 249 (1959)
- 9) *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*,

- Vol. III, p. 193 (1960), Interscience Publishers Inc.
- 10) *Catalysis*, Vol. V, p. 480 (1957), Reinhold Publishing Corp.
 - 11) 小谷, 吉野, 飯島, 井爪, 石油誌, **7** (4), 225 (1964)
 - 12) H.F. Dare *et al.*, *Petrol. Refiner*, **39** (11), 251 (1960)
 - 13) 小谷ら, 石油学会第 7 回研究発表会講演要旨, p. 80 (1964)
 - 14) A.V. Champagnat *et al.*, 5th World Petroleum Congress, Sect. III, Paper 13 (1959)
 - 15) 酒井, 世良, 石油誌, **8** (1), 36 (1965)
 - 16) J.J. Darley, *IP Review*, **14**, Aug. 252 (1960)
 - 17) *Hydrocarbon Processing*, **45** (9), 248 (1966)
 - 18) *Hydrocarbon Processing*, **45** (9), 242 (1966)
 - 19) *Petrol. Week*, **11** (23), 32 (1960)
 - 20) C. Conrad *et al.*, *Erdöl Kohle*, **17** (11), 897 (1964)
 - 21) *Hydrocarbon Processing*, **45** (9), 245 (1966)
 - 22) *Oil Gas J.*, **52**, Aug. 14, 116 (1961)
 - 23) *Hydrocarbon Processing*, **45** (9), 251 (1966)
 - 24) R.M. Butler *et al.*, 5th World Petroleum Congress, Sect. III, Paper 11 (1959)
 - 25) 飯島ら, 石油誌, **6** (1), 20 (1963)
 - 26) A.V. Agafonov *et al.*, 6th World Petroleum Congress, Sect. III, Paper 23 (1963)
 - 27) T. Furukawa *et al.*, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **6**, 1 (1964)
 - 28) 船越ら, 潤滑, **9** (3), 83 (1964)
 - 29) E.O. Kindschy *et al.*, *Chem. Eng. Progr.*, **61** (3), 69 (1965)
 - 30) W.L. Nelson, *Oil Gas J.*, **60**, Oct. 15, 234 (1962)
 - 31) W.L. Nelson, *Oil Gas J.*, **61**, Mar. 11, 73 (1963)
 - 32) H.F. Dare *et al.*, *Oil Gas J.*, **60**, Apr. 23, 115 (1962)
 - 33) H. Beuther *et al.*, *Hydrocarbon Processing*, **45** (5), 149 (1966)

統 計

昭和 41 年 油 脂 製 品 需 給 高 (単位: t)

品 目	生 産 高	輸 移 入 高	輸 移 出 高	国内消費高
セ ッ ケ ン	164,149	534	1,320	163,363
硬 化 油	137,521	477	88	137,910
脂 肪 酸	105,849	4,194	1,239	108,804
グ リ セ リ ン	16,012	7,589	17	23,584

(日本油脂工業年報) (野中正夫)