常圧蒸留装置における初期凝縮部の腐食抑制に関する研究 (第1報)

初期凝縮部における塩化水素および硫化水素とその中和剤の挙動*

近 藤 隆**, 白 石 直 樹**

Study of Corrosion Prevention at Initial Condensate in Crude Oil Fractionator Overhead System (Part 1)

Behavior of Hydrogen Chloride, Hydrogen Sulfide and Neutralizing Agents in Initial Condensate*

by Takashi Kondo** and Naoki Shiraishi**

Summary : Corrosion at overhead lines and condensers of a crude oil fractionator is caused mainly by dissolution of acidic substances into condensed water. To prevent this corrosion, both neutralization of the acidic substances with ammonia and formation of protective layers with filming amines have usually been practiced. Sufficient prevention of the corrosion, however, has not been achieved with the neutralization with ammonia. This paper deals with laboratory-scale experiments concerning behaviors of hydrogen chloride and hydrogen sulfide in the initial condensate and neutralization with ammonia. The results of the experiments are summarized as follow :

1. Hydrogen chloride is easily absorbed in the initial condensate and is highly concentrated in it.
2. Ammonia has far less tendency to be absorbed in the initial condensate.
3. Ammonium chloride is hydrolyzed in the initial condensate, lowering the pH of the initial condensate.
4. To effectively neutralize acidic substances in the initial condensate, the alkali should be of such properties that it dissolves readily in the condensate and the neutralization product is not hydrolyzed. Kuritop 101 has been developed to satisfy these conditions.

1 緒 言

原油の常圧蒸留装置において、主精留塔塔頂部や、主精留塔塔頂油凝縮器の腐食を抑制する目的で、皮膜性アミン系インヒビターの使用とアンモニア注入による腐食性酸性物質の中和が主として行なわれている。

しかるに、著者ら¹⁾の実験結果によれば、皮膜性アミン系インヒビターの皮膜形成能力は、環境の pH が 4.5~5 以上でなければ極端に低下することがわかっている。

一方、アンモニアの注入によって酸性物質を中和しているにもかかわらず、実装置においてはいわゆる初期凝縮部と考えられる部分に、酸性物質に基因すると考えられる腐食がしばしば経験されている。この原因として考えられることは、主精留塔塔頂油受そうにおける凝縮水の pH を 7 以上に中和していても初期凝縮部においては酸性物質と中和剤が特異な挙動を示し、

十分に中和されていないのではないか、ということである。

本報ではこの問題を究明することを目的として、原油の常圧蒸留において最も pH に影響を及ぼしていると考えられる塩化水素と硫化水素の初期凝縮水への移行性と、これら酸性物質の中和剤として使用されているアンモニアの移行性、さらに中和生成物である塩化アンモニウムの加水分解について調べた結果を報告する。さらに、これら諸問題に対処するために当社で開発した中和剤クリトップ 101 についての実験結果も報告する。

2 実 験

2.1 実験装置および操作方法

本実験に使用した蒸留装置は、石英ガラスおよび硬質ガラスで製作したもので、その概要を Fig. 1 に示す。

まず、試料水を調製し、試料水タンクに採る。この試料水を定量ポンプ(約 1 l/hr)で加熱炉に送り飽和蒸気とし、さらにこの蒸気を定温加熱管でほぼ 100~105°C の飽和蒸気に調節する。その後、1 次冷却管および 2 次冷却管に送る。

1 次冷却管は、高温定温受を 90~98°C の間の任意の温度に設定し、その温湯を循環ポンプで 1 次冷却管に循環させて任

* 昭和 45 年 4 月 14 日受理 石油学会第 7 部会腐食研究委員会(昭和 44 年 5 月 30 日および 11 月 7 日)にて発表

** 栗田工業株式会社 (横浜市保土ヶ谷区仏向町) Technical Department, Chemical Division Kurita Water Industries, Ltd. (Bukko-cho, Hodogaya-ku, Yokohama)

Fig. 1 Experimental Apparatus

意の温度に保ち、初期凝縮水出口より、任意の量の凝縮水を採取する。この1次冷却管で生成する凝縮水を初期凝縮水として採取し、2次冷却管では残る全蒸気を凝縮水とし、これも採取する。このようにして採取した両凝縮水を試料として分析に供した。

2.2 試料水の調製

本実験に使用した試料水の種類、試薬そして調製法についてまとめ、Table 1 に示す。

2.3 分析方法

試料の分析は、すべて JIS K-0101 工業用水試験方法によって行なった。

3 実験結果

3.1 凝縮水への移行性

3.1.1 塩化水素および硫化水素

給水量(全蒸気量に同じ)に対して、初期凝縮水量を百分率で現わしたものを水蒸気の凝縮率とし、給水中に含まれる物質に対して、初期凝縮水中に含まれるそのものの濃度を倍数で現わしたものを濃縮倍数と表現する。

凝縮部における水蒸気の凝縮率と塩化水素および硫化水素の濃縮倍数の関係を Fig. 2 に、そして、水蒸気の凝縮率と pH の関係を Fig. 3 に示す。

かりに、水蒸気の凝縮率が 10% 以下の部分を初期凝縮部と称するとすれば、Fig. 2 より、塩化水素の場合、初期凝縮部

Fig. 2 Relation between Condensation Ratio and Concentration Ratio of the Additives in Initial Condensate

Fig. 3 Relation between Condensation Ratio and pH of Drain in Initial Condensate

では、試料水中の塩化水素濃度 5 ppm では 8~10 倍に濃縮され、230 ppm では 6 倍程度まで濃縮される。したがって、Fig. 3 に示すように、塩化水素が 5~230 ppm 程度水中で含有している場合、初期凝縮部の pH は 1~2.5 であることがわかる。

一方、Table 2 より、硫化水素は、凝縮水への移行性が悪く、水蒸気の凝縮率 9.1% の時、水中に 94.3 ppm 含有されていても凝縮水中には 4.1 ppm の移行しかみられない。また、凝縮率 15.6% の時も 8.2 ppm の移行しかみられない。

したがって、Fig. 3 に示すように、凝縮部においては、硫

Table 1 Sample Solutions Prepared for Tests

Sample Solution	Water Used for Dilution	Reagent	Preparation
HCl Solution	Distilled Water	Guaranteed reagent (35% solution)	
H ₂ S Solution	"	Extra pure hydrogen sulfide gas	Saturated H ₂ S solution was diluted to prescribed concentration with distilled water.
NH ₄ OH Solution	"	Guaranteed reagent (28% solution)	
Kuritop 101 Solution	"		
HCl-NH ₄ OH Solution	"		HCl solution was neutralized with NH ₄ OH solutions to pH 7.
H ₂ S-NH ₄ OH Solution	"		H ₂ S solution was neutralized with NH ₄ OH solution to pH 7.
HCl-Kuritop 101 Solution	"		HCl solution was neutralized with Kuritop 101 solution to pH 7.

Table 2 Results of Fractionation of Hydrogen Sulfide Solution

	pH	H ₂ S ppm
Original	5.25	94.3
Initial Condensate (condensation ratio 9.1%)	5.60	4.1
Final Condensate	5.50	36.9

	pH	H ₂ S ppm
Original	5.25	94.3
Initial Condensate (condensation ratio 15.6%)	5.55	8.2
Final Condensate	5.50	32.5

化水素の場合、pH の低下はみられず、逆に低下していた pH を上昇することになる。

硫化水素が腐食に及ぼす影響については別問題とし、酸性物質を中和するという観点からみれば、上述の結果から、塩化水素は凝縮水に容易に移行し pH を低下させるが、硫化水素による初期凝縮部での pH 低下はあまり問題にならないと考えられる。

3.1.2 アンモニア

凝縮部における水蒸気の凝縮率とアンモニアの濃縮倍数の関係を Fig. 2 に示す。アンモニア濃度 6.6~13.2 ppm as NH₄⁺ の範囲においては、初期凝縮部では 0.1~0.2 倍の濃縮しか起らない。すなわち、初期凝縮水中には 1~1.5 ppm 程度のアンモニアしか溶解していないことがわかる。したがって、実装置で、かりに水蒸気相において塩化水素とアンモニアの中和反応が起らないとすれば、初期凝縮部では、塩化水素濃度に対して、

Fig. 4 Neutralization Curves of Hydrogen Chloride Solution (100 ml of 100 ppm HCl solutions were neutralized with 1,000 ppm alkaline solutions)

アンモニア濃度が極端に不足するので、中和はほとんど行なわれないことが推定される。

しかしながら、アンモニア注入方法を考慮し、気相での分散・混合が容易に起るようにしているのので、実装置においては、水蒸気相で中和反応が大部分進行し、塩化アンモニウムの生成が行なわれているものと想定されることから、初期凝縮部における塩化アンモニウムの挙動が重要となる。

3.2 塩化アンモニウムの凝縮部での挙動

塩化水素水溶液にアンモニア水溶液を添加し、pH 7 に調製した塩化アンモニウム水溶液について、初期凝縮部での水蒸気の凝縮率と pH の関係を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。この結果によれば、塩化アンモニウム濃度 12~200 ppm において、初期凝縮部の pH は 2.7~3.6 と塩化水素のみの場合よりも高いが、大幅な pH 低下が認められた。

3.3 中和性インヒビター “クリトップ 101”

塩化水素および硫化水素に対するクリトップ 101 の中和曲線を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。この結果、たとえば pH 6 について考えれば、クリトップ 101 の塩化水素に対する中和能力は、アンモニア (28% 水溶液を 100% として考えている) やモルフォリンの 2~2.5 倍程度であることがわかる。

Fig. 5 Neutralization Curves of Hydrogen Sulfide Solution (100 ml of 2,500 ppm H₂S solutions were neutralized with 1,000 ppm alkaline solutions)

Fig. 6 Relation between Condensation Ratio and pH of Drain in Initial Condensate

また、塩化水素水溶液をクリトッップ 101 で pH 7 になるように調整し、その初期凝縮部における水蒸気の凝縮率と pH の関係を調べた。その結果を Fig. 6 に示す。この結果は、クリトッップ 101 とモルフォリンおよびシクロヘキシルアミンを比較しているが、クリトッップ 101 は pH 低下が全く認められない。すなわち、一度中和反応が起れば、加水分解などによる pH 低下を起すことがない。

4 結果の考察

4.1 初期凝縮部における硫化水素および塩化水素の pH に及ぼす影響

Fig. 2 で明らかなように、硫化水素は初期凝縮部においては、凝縮水中に溶解し難く、したがって凝縮水の pH も 5.5 程度までしか下がらない。このことは、 $\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 系で起る腐食を考えないで、凝縮水の pH だけを考えれば、影響は小さいものと思われる。これに対して、塩化水素は初期凝縮部において極端に多く凝縮水中に移行し、pH を 1~2.5 へ低下させる。したがって、原油蒸留において、凝縮水、特に初期凝縮水における pH は、ほとんど塩化水素によって支配されているものと考えられる。

4.2 初期凝縮部における液相での塩化水素とアンモニアの中和

Fig. 2 に示すように、初期凝縮部では、塩化水素が 6~10 倍程度に濃縮されているのに対し、アンモニアは 0.1~0.2 程度の濃縮しか起らない。したがって、液相での中和はほとんど期待できないので、水蒸気相での中和にほぼ限られるものと考えられる。

4.3 水蒸気相での塩化水素とアンモニアの中和

実装置での中和反応は、機構上その大部分が水蒸気相で進行するものとしても、中和生成物の塩化アンモニウムが凝縮部で下に示すように加水分解を起すものと考えられる。

したがって、水蒸気相で完全に中和反応が完結していても、初期凝縮部で再び水蒸気相にアンモニアが移行し、凝縮水中には塩化水素が溶けこんでくる。したがって、初期凝縮部では相変わらず、3.7 以下の低 pH 域が生じていることが推定される。

4.4 クリトッップ 101 による中和

クリトッップ 101 は、塩化水素以上に初期凝縮部において凝縮水中に移行しやすい性質をもっている。したがって Fig. 6 に示しているように、中和生成物水溶液の蒸留において、初期凝縮部で、わずかではあるが、pH 上昇を示しているものと考えられる。

5 結 言

初期凝縮部において、pH が極端に低下するが、アンモニアによってはこの pH を十分に上昇させることはできない。このことは、現在精留塔塔頂部や精留塔塔頂油凝縮部の腐食抑制の目的で、皮膜性アミン系インヒビターの使用と、アンモニア注入が行なわれているが、

- 1) pH を十分に上げることができないので、酸腐食を抑制することはあまり期待できない、
- 2) 低 pH 域であるため、初期凝縮部においては、皮膜性アミン系インヒビターの皮膜が形成され難いので、その腐食抑制率は 20~30% 程度でないかと推定される、

などの理由で、初期凝縮部で腐食が促進される。この点、クリトッップ 101 による中和を行えば、この部分の pH を集中的に調整するので、酸による腐食を軽減すると同時に、皮膜性アミン系インヒビターの効果を十分発揮させることができるので、初期凝縮部での腐食を効果的に抑制できるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 石油学会第 24 回腐食研究委員会で発表 (44.5.30)。

国内ニュース

ゼネラル石油、住友化学、沖縄製油所建設で申請へ
ゼネラル石油、住友化学工業は 29 日、かねてエッソから資本提携の申し入れがあったエッソの沖縄製油所建設計画に対して、出資に応じる方針を固め、それぞれエッソ側にその旨正式に伝えた。近く 3 社で具体的な提携内容を固め通産省に認可を申請する。エッソは沖縄西原村地区に日産 8 万 bbl の製油所を 48 年操業開始の予定で建設する計画で、すでに琉球政府の認可を得ている。沖縄の 47 年の日本への復帰後も同製油所が本土の製油所と同様に操業できるように、日米合併の形でわが国の石油業法にそえるよう進出計画を練り直していた。このため石油化学原料の取り引き面で親密な関係にある住友化学工業と、日本で石油精製を共同出資でやっているゼネラル石油それぞれに対して資本提携を申し入れていた。申し入れに対し住友化学では今後石油化学工場の大規模化に伴い、ますます原料ナフサが必要になることや住友グループ内に有力な石油精製企業がないことなどを考慮して、エッソの沖縄進出計画に資本参加する方針を固めた。ゼネラル石油で

は、沖縄市場へいまず進出するのは得策ではないとしているが、今後本土では公害問題などのため石油精製の立地が困難になるとみて沖縄の将来性を買収ねらいである。3 社の具体的な提携内容は 7 月中にも煮詰める予定だが、エッソ側から一案として、エッソが沖縄に設けている全額エッソ出資の子会社「エッソ沖縄」(資本金 100 万ドル) の資本金を 3,000 万ドルへ増資し、その際にエッソ側 50%、日本側 50% になるよう出資比率を調整したいと申し入れている。これに対し日本側 2 社では、日米均等の出資比率に同意しているものの、3,000 万ドルの資本金では出資の負担が重過ぎるとして難色を示している。日本側 2 社の意向では新資本金を 2,000 万ドル前後とするか、あるいはエッソの主張どおり 3,000 万ドルとした場合には、エッソが日本側の払込みの一部を一時肩代わりする方向で妥協したいとしている。3 社の資本提携に対して通産省は、「正式申請を待って慎重に検討したい」としているが、①ガルフオイルの沖縄進出を日本側精製業者との対等合併の形で認めた、②エッソはガルフのように沖縄復帰前の駆け込み進出をねらったものではないなどの点を考慮して大筋では 3 社の合併を認可する意向である。(日本経済 5/30)