

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	直接脱硫軽油を原料とした超低硫黄軽油の効率的製造方法の開発
Title(English)	
著者(和文)	小出隆太郎
Author(English)	Ryutaro Koide
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10701号, 授与年月日:2017年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:馬場 俊秀,原 亨和,日野出 洋文,小畠 英理,穴戸 厚,畑中 重人
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10701号, Conferred date:2017/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 29 年度
学位論文

「直接脱硫軽油を原料とした
超低硫黄軽油の
効率的製造方法の開発」

東京工業大学
総合理工学研究科
化学環境学専攻

小出 隆太郎

目次

第 1 章 序論 ～超低硫黄軽油の製造方法～	1
1. 1 本研究の目的	2
1. 2 軽油の特性と製造方法	3
1. 2. 1 軽油の特性	3
1. 2. 2 軽油需要の予測	4
1. 2. 3 石油精製プロセスフロー	8
1. 2. 4 重油需要減少に伴う LCO の軽油原料化	9
1. 2. 5 中間製品の特徴	12
1. 2. 6 軽油原料としての直接脱硫軽油の活用方法	13
1. 2. 7 超低硫黄軽油を製造する必要性	15
1. 3 軽油の脱硫反応	20
1. 3. 1 軽油脱硫プロセス	20
1. 3. 2 軽油中の硫黄化合物	22
1. 3. 3 脱硫活性に及ぼす窒素化合物および芳香族化合物の影響	23
1. 3. 4 脱硫触媒の活性点構造	27
1. 3. 5 脱硫触媒の劣化と触媒寿命	29
1. 3. 6 劣化速度に及ぼす触媒上の堆積コークの影響	29
1. 3. 7 堆積コークの構造解析	31
1. 3. 8 脱硫触媒のコーク堆積モデル	33
1. 4 第 1 章のまとめ	35
参考文献	37

第2章 脱硫触媒の活性および劣化速度に及ぼす軽油原料中の

窒素化合物および芳香族化合物の影響	41
2. 1 諸言	42
2. 2 実験方法.....	44
2. 2. 1 原料油の性状.....	44
2. 2. 2 窒素化合物および芳香族化合物の同定・定量.....	47
2. 2. 3 軽油留分の脱硫反応性評価試験.....	47
2. 2. 4 LCO 混合原料および RDS-GO 混合原料の劣化挙動評価試験	48
2. 3 結果と考察	49
2. 3. 1 軽油留分中の窒素化合物および芳香族化合物の種類 および濃度と割合	49
2. 3. 2 脱硫活性に及ぼす窒素化合物、芳香族化合物、ならびに、 硫黄化合物の影響.....	62
2. 3. 3 混合軽油原料の脱硫反応における触媒活性の劣化速度	68
2. 4 第2章のまとめ	70
参考文献.....	71

第3章 触媒上の堆積コークの性状に及ぼす軽油原料中の

窒素化合物および芳香族化合物の影響	73
3. 1 諸言	74
3. 2 実験方法.....	76
3. 2. 1 試験後の触媒の洗浄および乾燥.....	76
3. 2. 2 ¹³ C-NMR 分析	77

3. 2. 3	X線回折分析	77
3. 2. 4	TEM-EELS 分析	77
3. 2. 5	ラマン分光分析	77
3. 3	結果と考察	77
3. 3. 1	堆積コーク中の芳香族炭素重量および脂肪族炭素重量	77
3. 3. 2	堆積コーク中の炭素骨格の構造	81
3. 3. 3	堆積コーク中の窒素量および起因する窒素化合物	89
3. 3. 4	コーク堆積に及ぼす窒素化合物および芳香族化合物の 吸着状態の影響	90
3. 4	第3章のまとめ	92
	参考文献	94

第4章 脱硫触媒の劣化速度に及ぼす軽油原料の通油方法の

	影響	97
4. 1	諸言	98
4. 2	実験方法	100
4. 2. 1	原料油の性状	100
4. 2. 2	軽油脱硫触媒	102
4. 2. 3	劣化挙動評価試験	102
4. 2. 4	試験後の触媒の洗浄および乾燥	104
4. 2. 5	TEM 分析	104
4. 3	結果と考察	104
4. 3. 1	劣化速度に及ぼす LCO、RDS-GO、ならびに、 SRGO 全混合処理の影響	104

4. 3. 2	劣化速度に及ぼす触媒の活性点構造の影響	105
4. 3. 3	劣化速度に及ぼす RDS-GO 混合原料の脱硫反応における 反応温度の影響	109
4. 3. 4	劣化速度に及ぼすブロック処理繰り返しの影響	112
4. 3. 5	LCO 混合原料の脱硫における劣化速度抑制方法の指針	114
4. 4	第4章のまとめ	116
	参考文献	118

第5章 結論 ～本論文のまとめと今後の展望～ 119

第 1 章

序論

～超低硫黄軽油の製造方法～

1. 1 本研究の目的

本研究の目的は、近年の重油需要減少により重油基材が余剰となる状況において、ディーゼルエンジン用燃料である硫黄分 10 mass ppm 以下の軽油（超低硫黄軽油）を効率良く製造する方法を開発することである。軽油は、以前は原油を蒸留して得られる直留軽油（SRGO）を脱硫して製造されていた。しかし現在では、重油需要の低減に伴って重油基材である接触分解軽油（LCO）と SRGO を混合した原料から、超低硫黄軽油が製造されている。このとき、超低硫黄軽油の製造に用いる脱硫触媒の寿命が短いため、触媒交換の頻度が多くなり、効率良く製造できないという課題がある。本研究では、新たに、同じく重油基材である直接脱硫軽油（RDS-GO）を軽油原料として用いることで、脱硫触媒の長寿命化を試みた。以下の目的 1～3 を達成することにより、LCO を SRGO と混合した軽油原料の脱硫において、RDS-GO を軽油原料として脱硫触媒を長寿命化する超低硫黄軽油の製造方法を提案する。

（目的 1）脱硫触媒の活性および劣化速度に及ぼす軽油原料の窒素化合物および芳香族化合物の影響を明らかにする。

ガソリン等を製造する接触分解装置（FCC）の原料である重油留分を製造する直接脱硫装置（RDS）から、軽油留分 RDS-GO が副生する。この RDS-GO は、これまで重油製造の際、高い硫黄分のアスファルトと混合する重油基材として利用されてきた。そのため、RDS-GO の硫黄分を下げる必要がないことから、脱硫反応に及ぼす RDS-GO の性状の影響を調べられてこなかった。しかし、RDS-GO を軽油原料として超低硫黄軽油を製造するためには、脱硫反応により硫黄分を 1/100～1/200 に低減する必要がある。したがって、RDS-GO に含まれる脱硫活性を低下させる窒素化合物や芳香族化合物の種類や量を明らかにする必要がある。そこで、窒素化合物および芳香族化合物を、二次元ガスクロマトグラフィーにより同定および定量する。また、脱硫触媒の脱硫活性および劣化速度に及ぼすこれらの化合物の影響を固定床反応装置により調べる。これまで SRGO に混合されてきた LCO と、本研究で着目する RDS-GO との間で、これらの化合物の種類や量が異なれば、脱硫触媒の寿命が延びる可能性がある。

軽油の特性と製造方法については 1. 2 節、軽油脱硫反応については 1. 3 節において詳しく述べる。

（目的 2）触媒上に堆積するコークの性状に及ぼす軽油原料中の窒素化合物および芳香族化合物の影響を明らかにする。

これまで、LCO を SRGO に混合した軽油原料（LCO 混合原料）を脱硫すると、脱硫触媒の劣化速度が速くなり触媒寿命が短くなるという課題があった。脱硫触媒の長寿命化を図るためには、脱硫触媒の劣化原因である触媒上に堆積したコークの性状を調べることが

必要である。RDS-GO を SRGO に混合した軽油原料（RDS-GO 混合原料）と LCO 混合原料を比較し、コーク中の炭素の種類や構造に及ぼす軽油原料に含まれる窒素化合物や芳香族化合物の影響を調べる。その結果に基づき、触媒上へのコーク堆積挙動を説明できるモデルを提案する。これにより、LCO 混合原料の脱硫反応における脱硫触媒の長寿命化するための方法の開発に繋げる。

脱硫触媒の劣化、コークの分析方法、コーク堆積モデルについては 1. 3 節において詳しく述べる。

（目的 3）脱硫触媒の劣化速度に及ぼす軽油原料の通油方法の影響を明らかにする。

近年、日本国内では重油需要が減少し、重油基材が製油所内で余剰となってきている。余剰となる重油基材の一つである RDS-GO を原料として軽油を製造することは、製油所で製造される石油製品の全体の付加価値を高める。RDS-GO を軽油原料とする際、既に混合して軽油原料としている LCO と SRGO、すなわち、LCO 混合原料に、さらに RDS-GO を混合する「混合処理」、または、LCO 混合原料と RDS-GO 混合原料を段階的に通油する「ブロック処理」に大別される。長寿命化に適する通油方法を明らかにするため、脱硫触媒の劣化速度に及ぼす通油方法の違いの影響を調べる。さらに、劣化速度に及ぼす RDS-GO を混合した軽油原料の反応温度および脱硫触媒の活性点構造の影響を調べる。これらの結果から、LCO を SRGO に混合した軽油原料の脱硫反応において、RDS-GO を原料として脱硫触媒を長寿命化する方法を提案する。

製油所における重油基材の活用方法については 1. 2 節、脱硫触媒の劣化については 1. 3 節において詳しく述べる。

これら目的 1～3 を達成することにより、近年の厳しい環境規制に適合する超低硫黄軽油の効率的製造に貢献することができる。

1. 2 軽油の特性と製造方法

1. 2. 1 軽油の特性

本項は（目的 1）に関連する。

軽油は、ディーゼルエンジン用燃料として、広く使用されている[1]。その理由は、軽油が以下に示す優れた性質を持つためである。

- ・取り扱い易さ： 常温で液体であるため、保管や輸送が容易である。
- ・高い安全性： ガソリンに比べて揮発性が低いため、安全に取り扱える。
- ・高い発熱量： ガソリンに比べて容量当たりの発熱量が大きいいため、燃費が良い。

特筆すべきは、軽油を燃料とするディーゼルエンジンは、ガソリンを燃料とするガソリン

エンジンに比べて熱効率が高いことである。最新ガソリンエンジンの熱効率がおよそ 38% であるのに対し、ディーゼルエンジンの熱効率がおよそ 42% である[2]。発熱量が高いことおよび熱効率が高いことにより、ディーゼルエンジン車の走行距離当たりの二酸化炭素の排出量は、ガソリン車のそれより 10% 程度少なくなる。したがって、軽油を燃料として選択することは、内燃機関を用いる上での二酸化炭素排出量削減の手段の一つと位置づけられている。また、ディーゼルエンジンは、ガソリンエンジンに比べて圧縮圧力が高く、燃焼温度が高いことから、より堅牢な構造となっている。このため、耐久性・信頼性が高い。これらの利点から、トラックやトレーラーの物資運搬用自動車、あるいは、バス等の大量輸送用自動車向けにディーゼルエンジンが広く用いられている [1]。

加えて、軽油はエネルギー密度が高いという利点を有する。図 1. 1 に輸送用エネルギー源の体積エネルギーと重量エネルギーを示す[3]。液体燃料は、重量エネルギー密度が蓄電池より 100 倍程度高く、体積エネルギー密度が蓄電池より 10 倍程度、水素より 3 倍程度高い。液体燃料のうち、軽油は体積エネルギー密度が最も高い燃料である。すなわち、軽油は輸送用燃料として最も効率の良いエネルギー源と言える。

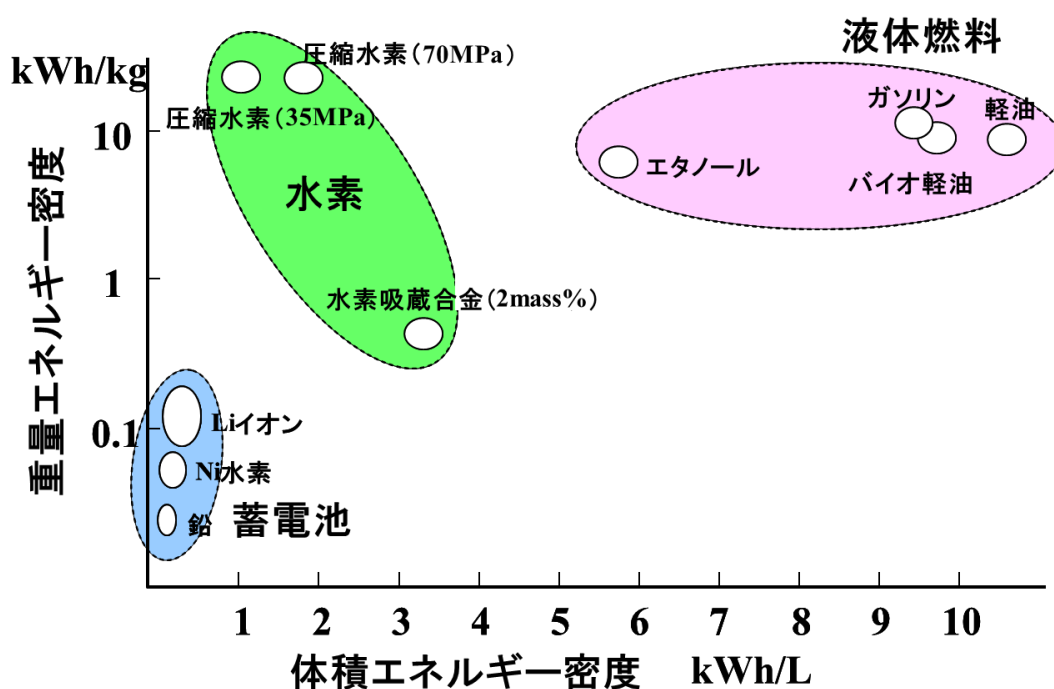


図 1. 1 輸送用エネルギー源のエネルギー密度[3]

1. 2. 2 軽油需要の予測

本項は（目的 1 および 3）に関連する。

資源エネルギー庁・総合資源エネルギー調査会の石油天然ガス小委員会は、今後 5 年間

日本国内の軽油需要が堅調に推移すると予測している[4]。当委員会における日本における平成 28 年度（2016 年度）から平成 33 年度（2021 年度）での燃料の需要実績および予測を表 1. 1 にまとめた。そこでは、ガソリンが▲10.6%、灯油が▲15.5%、ならびに C 重油が▲26.5%となる見込みに対して、軽油の需要は▲0.1%となる見込みであった（ここで、▲はマイナス、すなわち需要が減少することを示す）。熱分解によりエチレン等の石油化学品原料となるナフサ需要の▲0.8%、航空機の燃料となるジェット燃料油の▲0.6%と比べても、軽油需要の低下幅は小さい。このように、燃料油全体および石油化学品原料の中でも、軽油は需要がほとんど低下しない油種と予測とされている。その予測に基づけば、表 1. 1 の右欄に示すように、軽油の石油製品中に占める構成比が、平成 27 年度の 19.7%から平成 33 年度は 21.2%に増加することになる。二酸化炭素排出量抑制を目的とした近年の化石燃料消費の低減志向、および、自動車関連の技術開発により、燃料油全体の需要は減少してきている。そうした状況においても、軽油の需要は大きく減少しないと予測されていることから、燃料油中における軽油の重要性はますます高まっていくものと考えられる。

一方、都市部における深刻な大気汚染状況を改善するため、西ヨーロッパを中心として内燃機関自動車の販売を禁止する動きが出てきている。フランスおよびイギリスが 2017 年 7 月に相次いで 2040 年以降ガソリンおよびディーゼル車（ハイブリッド車は含まず）の販売を禁止する計画を発表した [5]。内燃機関車から、電気自動車（Electric Vehicle、EV）等の環境対応車への転換を促すものである。このような政策動向から、長期的には西欧はじめ先進国における軽油需要は低下していくものと予測される。一方で、輸送機関の急激な EV 等への転換には、車両コスト高や充電設備の不足により、先進国地域においても普及に相当期間を要すると推測される。したがって、一定の期間は「軽油は輸送機関の重要な燃料」としての立場は継続すると見られる。また、アジア・アフリカを初めとする開発国地域においては、十分に輸送インフラが発達していないため、今後も内燃機関による輸送が主役となり続けると予測されており、世界全体での軽油需要は伸びていくと見られている[6]。

さらに、軽油需要に影響を及ぼす動向として、船舶用燃料規制がある。2016 年 10 月の国際海事機関（IMO）第 70 回海洋環境保護委員会において、2020 年から一般海域における船舶用燃料油中の硫黄分の規制値を、現行の 3.5%以下から 0.5%以下に強化することが決定された[7]。これは、船舶からの大気汚染物質（硫黄酸化物、窒素酸化物、粒子状物質）の排出量低減を目的とするものである。燃料油中の硫黄分を大幅に低減するため、船舶用燃料の構成が大きく変わることが予想される。従来、船舶用燃料には主に重油留分が使用されてきたが、本規制に対応するため、硫黄分が低い軽油留分の使用が進むと予測されている[8]。

国際エネルギー機関（International Energy Agency, IEA）による世界のエネルギー需要推移の予測では、今後、再生可能エネルギーの割合が増加していく一方、一次エネルギー需要に石油の占める割合は、2040 年にかけて約 30%と高いレベルを維持すると予測されて

いる[9]。太陽光、風力、水力、地熱等の再生可能エネルギーの導入には、設備コストが高いことや供給が自然条件に左右されるため安定性が低いことなどの課題がある。そのため、現時点では一次エネルギーに占める再生可能エネルギーの割合は3%程度にとどまっている[10]。これらの課題を解決して石油を代替するには、長期の技術開発期間を要する。したがって、現在広く使用されている石油製品を、より環境負荷を低くし、より高い経済性で製造する技術を開発することの重要性は高い。石油製品の効率的製造方法の開発と、再生可能エネルギー技術の実用化とを両輪で進めていくことで環境負荷低減への貢献に繋げることができる。

表 1. 1 平成 28 年度～33 年度石油製品需要見通し [4]

	実績		実績見込み		見通し					全体		構成比	
	平成27年度 (2015)	平成28年度 (2016)	平成29年度 (2017)	平成30年度 (2018)	平成31年度 (2019)	平成32年度 (2020)	平成33年度 (2021)	H28/H33		H28/H33 (2015)		平成27年度 平成33年度 (2015) (2021)	
ガソリン	53,127	52,645	51,509	50,609	49,704	48,393	47,051	▲2.2	▲10.6	31.0	29.9		
		▲0.9	▲2.2	▲1.7	▲1.8	▲2.6	▲2.8						
ナフサ	46,234	44,768	45,846	45,330	44,900	44,609	44,401	▲0.2	▲0.8	26.4	28.2		
		▲3.2	2.4	▲1.1	▲0.9	▲0.6	▲0.5						
ジェット燃料油	5,488	5,370	5,347	5,333	5,340	5,330	5,338	▲0.1	▲0.6	3.2	3.4		
		▲2.2	▲0.4	▲0.3	0.1	▲0.2	0.2						
灯油	15,946	16,216	15,574	15,801	14,637	14,139	13,696	▲3.3	▲15.5	9.6	8.7		
		1.7	▲4.0	▲3.2	▲2.9	▲3.4	▲3.1						
軽油	33,619	33,401	33,375	33,293	33,373	33,292	33,361	▲0.0	▲0.1	19.7	21.2		
		▲0.6	▲0.1	▲0.2	0.2	▲0.2	0.2						
A重油	11,871	11,969	11,355	10,878	10,433	10,013	9,642	▲4.2	▲19.4	7.1	6.1		
		0.8	▲5.1	▲4.2	▲4.1	▲4.0	▲3.7						
一般用C重油	5,939	5,397	5,021	4,694	4,420	4,174	3,967	▲6.0	▲26.5	3.2	2.5		
		▲9.1	▲7.0	▲6.5	▲5.8	▲5.6	▲5.0						
燃料油計	172,224	169,766	168,027	165,938	162,807	159,950	157,456	▲1.5	▲7.3	100.0	100.0		
		▲1.4	▲1.0	▲1.7	▲1.5	▲1.8	▲1.6						
電力用C重油 (参考)	8,301	7,170	-	-	-	-	-	-	-	4.2	-		
		▲13.6	-	-	-	-	-						

各欄の上段の数字は、燃料油の内需 (千 k L)、下段の数字は対前年度比 (%)

1. 2. 3 石油精製プロセスフロー

本項は（目的2および3）に関連する。

軽油は、主に原油から多くの種類の石油製品を製造する石油精製プロセスを通じて製造されている。図1. 2に石油精製プロセスの流れ（ブロックフロー）の一例を示す[11]。石油精製プロセスでは、いくつかの石油製品が並行して製造される。このような製品を「連産品」と呼ぶ。石油製品における連産品の組合せや生産量は、原油の種類や製油所の装置構成の違いにより異なってくる。

この石油精製プロセスは、いくつかの処理の組み合わせで構成されている。例えば、ある留分を沸点範囲の異なるいくつかの留分に分ける「蒸留」、各留分に含まれる分子中の不純物を取り除く「精製」、各留分に含まれる分子を小さな分子に分解する「分解」、各留分に含まれる分子の構造を変える「改質」、ならびに、異なる留分を混合する「調合」等である。これらの処理は、石油製品それぞれに求められる品質を満たすために行われる。このブロックフローにおいて、軽油は、主に原油を「蒸留」して分留した直留軽油留分を、軽油脱硫装置で「精製」することにより製造される場合が多い。また、この「精製」された軽油留分に水素化分解装置で分解して得られた軽油留分を「調合」して軽油を製造する場合がある。

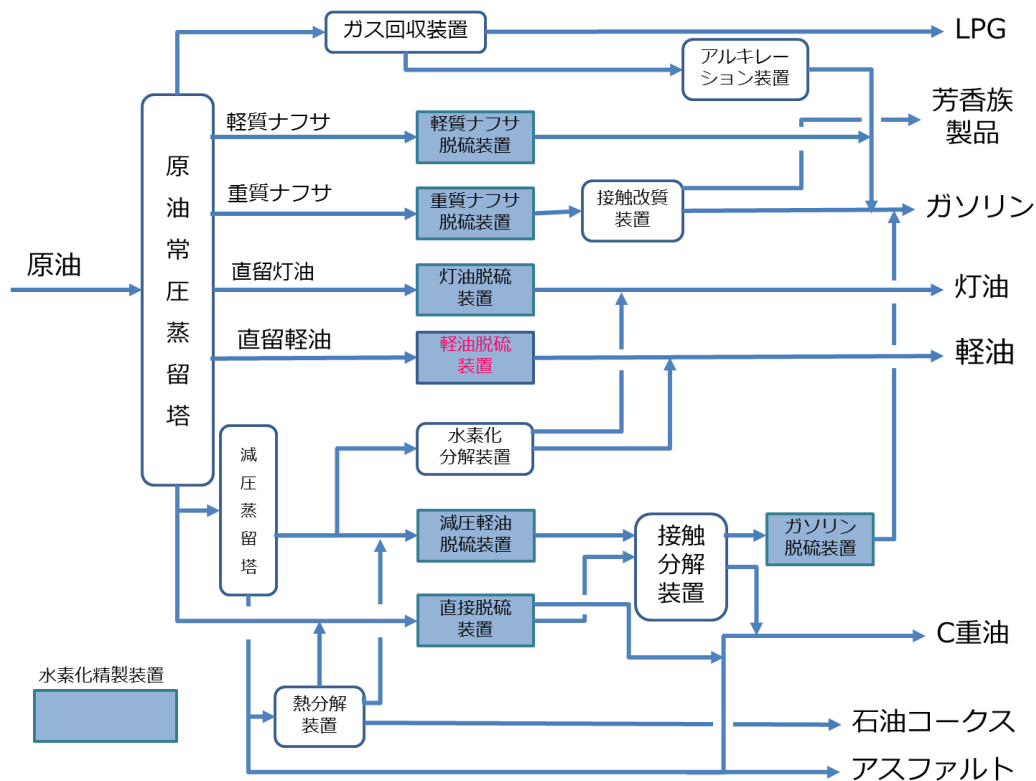


図1. 2 石油精製プロセスのブロックフロー[11]

石油精製プロセスにおいて軽油を製造する上で最も重要な処理は、分子中の硫黄や窒素等の不純物を取り除く「精製」である。図 1. 2 に示す一般的な石油精製フローにおける「精製」は、「水素化精製処理」（図 1. 2 内、青色四角囲み）がほとんどである。軽油の水素化精製は、高压水素の共存下において、軽油留分と触媒とを高温で接触させることにより行う。軽油の水素化精製においては、脱硫、脱窒素、脱酸素、不飽和結合の水素化、ならびに水素化分解の反応が並行して進行する。脱硫や脱窒素反応により、硫黄分や窒素分は水素化されて硫化水素やアンモニアとなり、軽油留分から除去される。これにより、軽油留分中の硫黄分や窒素分の低減、セタン指数の向上、密度の低下の品質向上が図られる。また、他の軽油留分や添加剤と混合する「調合」によって、品質の調整を行うことがある。

1. 2. 4 重油需要減少に伴う LCO の軽油原料化

本項は、（目的 1～3）に関連する。

近年、日本国内における産業用燃料の重油から天然ガスへの転換や、船舶向け重油の国外調達の促進に伴い、C 重油の需要が減少してきている[12]。C 重油は、主に、常圧蒸留した残渣をさらに減圧蒸留した残渣である減圧残油（Vacuum Residue、VR）と接触分解軽油（Light Cycle Oil、LCO）を混合して製造されている。この他に各装置から製造される軽油留分や重油留分が混合される場合もある。

LCO は、流動接触分解（Fluid Catalytic Cracking、FCC）装置において製造される軽油留分である。軽質な原油を入手することが難しい日本において、重質原油からガソリンを製造することができる FCC 装置は、ほぼ全ての製油所に建設されてきた[13]。FCC 装置は、脱硫した常圧残油等の重油留分を、ゼオライト含有固体酸触媒で分解してガソリンや石油化学製品（プロピレン、ベンゼン、トルエン、キシレン等）を製造する装置である。すなわち、低付加価値な重油を、高付加価値なガソリンや石油化学製品に転換している。製油所の産み出す価値を高めるためには、FCC 装置の処理量を多く維持することが重要である。一方、前述したように石油製品は連産品であるため、FCC 装置の主製品であるガソリンや石油化学製品を増産すると、副製品である LCO も同時に多く生産されてしまう。SRGO の量を 100 とした場合、一般的な製油所における LCO の量は 30 程度である。このことから、FCC 装置の稼働を高く維持した結果副生する多量の LCO を基材とする石油製品が求められてきた。

産業用エネルギー向けの石油製品需要が多かった 1980 年代までは、重油基材として LCO が多く用いられた。LCO の代表的な性状を表 1. 2 に示す。FCC 装置で分解生成する留分のうち、軽油の沸点範囲に当たる LCO には、単環芳香族化合物、あるいは、二環や三環の多環芳香族化合物が多く含まれている。したがって、パラフィン分を多く含む直留軽油

(Straight Run Gas Oil、SRGO) と比べて粘度が低いという特徴がある。そのため、C 重油のもう一方の原料である VR の粘度を下げるのに適している。さらに、LCO は燃焼の際に硫黄酸化物となる硫黄分が少なく重油基材として優れているため、広く用いられた。

表 1. 2 製油所内の代表的な軽油留分の性状および製品軽油 (JIS 2 号軽油) の規格

種類	直留軽油 (SRGO)	接触分解軽油 (LCO)	熱分解軽油	水素化分解軽油	水素化精製軽油	2 号軽油 (JIS)	試験方法
密度 (15℃、g cm ⁻³)	0.82~0.87	0.90~0.96	0.84~0.90	0.84~0.89	0.84~0.88	0.86以下	JIS K2249
蒸留性状：初留～終点温度 (℃)	180~370	180~380	180~380	180~360	180~380	350以下*	JIS K2254
動粘度 (30℃、mm ² s ⁻¹)	3~6	2~4	3~7	4~6	2~5	2.5以上	JIS K2283
硫黄分 (mass ppm)	5,000~20,000	500~5,000	7,000~25,000	5~100	100~2,000	0.001以下	JIS K2241
窒素分 (mass ppm)	50~500	50~1,000	300~3,000	1~30	50~300	0.001以下	JIS K2241

* 90%留出温度

1990 年代以降、C 重油需要が減少し、基材である LCO を他の石油製品に転換することが求められるようになった。国内石油各社は、余剰となってきた LCO を軽油原料として活用することを促進し、連産品である石油製品の効率的な製造に取り組んでいる[13]。LCO を軽油原料として活用するためには「精製」する必要がある。LCO の硫黄分は 500～2,000 mass ppm であり、C 重油製造に用いる VR 中の硫黄分 10,000～50,000 mass ppm に対して低い。しかし、ディーゼルエンジン向け超低硫黄軽油に求められる硫黄分 10 mass ppm 以下に対しては著しく高いため、硫黄分を低減しなければならない。そのため、軽油脱硫装置では、従来原料としていた SRGO に LCO を混合して水素化精製することにより、軽油を製造している[14-16]。

LCO を軽油原料とする場合、効率的製造における難点がある。一つは、LCO は芳香族化合物を多量に含有することから、軽油の水素化精製プロセスにおいて、多量の水素を消費し、水素化反応に伴う大きな発熱を伴うことである（後に 1. 3. 3 項で詳細に述べる）。水素消費が多くなると装置の運転コストが高くなるだけでなく、大きな発熱により反応器出口の温度が高くなることで触媒の劣化が促進される。もう一つは、LCO を混合した軽油原料の脱硫反応を行うと、通常の SRGO のみを原料とした場合に比べて、劣化速度が速いことである[17-20]。劣化速度が速くなると、触媒寿命が短くなり、計画より早く触媒を交換せざるをえなくなる、または、触媒寿命を延長するために処理量を低下する等、効率的な軽油製造ができなくなる。このため、LCO を混合して軽油の水素化精製を行う際に、劣化速度を遅くさせる方法の開発が強く求められている。

1. 2. 5 中間製品の特徴

本項は、(目的 1～3)に関連する。

石油製品の需要構造の変化に伴い、LCO だけでなく、製油所内の各装置で生産される中間製品をより付加価値の高い製品に転換することが求められている[19]。中間製品のうち、軽油留分については、LCO の他にも、熱分解軽油、水素化分解軽油、水素化精製軽油がある。代表的な性状を表 1. 2 に示す。熱分解軽油は、残油を熱分解するプロセスから生成する軽油相当の留分である。熱分解プロセスは精製工程を経ないことから、硫黄分や窒素分が SRGO よりも高く、オレフィン分やジエン分を多く含む。このため、製品軽油とするためには、水素化精製処理が必須となる。その際、高い硫黄分や窒素分のため、これまで触媒層の温度を高くする等、超低硫黄軽油の硫黄分 10 mass ppm まで脱硫するために過酷な反応条件にすることが必要であった。

水素化分解軽油は、表 1. 2 に示すように、硫黄分が 10 mass ppm より低いことから軽油基材として「調合」されており、既に活用は進んでいる。

水素化精製軽油は、原油から得られた各留分の水素化精製プロセスにおいて副生する軽油留分の総称である。常圧残油や減圧残油を原料とする直接脱硫装置（RDS）から生成する直接脱硫軽油（RDS-GO）や、間接脱硫装置（VDS）から生成する間接脱硫軽油（VDS-GO）がある。これらは、LCO と同様に C 重油あるいは A 重油の基材として用いられてきた。これらは、LCO と同様に重油の主基材である残油の粘度（ $400 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ 以上）より低い。したがって、C 重油の粘度調整基材として好ましい。さらに、LCO の硫黄分（3 mass% 以上）より低く、A 重油の主基材として好ましい[21]。

これらのうち RDS-GO は、RDS 装置が C 重油または FCC 原料油を製造する際に残油を脱硫して得られる生成物のうち、軽油相当の留分である。SRGO の量を 100 とした場合、一般的な製油所における RDS-GO の量はおおよそ 15 であり、LCO の量の半分程度と見積もられる。典型的な RDS-GO の性状は、蒸留初留点が $180^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 程度、終留点が $330^{\circ}\text{C} \sim 360^{\circ}\text{C}$ 程度、硫黄分が 500～1500 mass ppm 程度である。硫黄分が SRGO より低いため、RDS-GO は、LCO と同様に軽油原料として有望である。VDS-GO も、主製品である脱硫減圧軽油（蒸留性状；初留点 300°C 程度、終留点 560°C 程度、硫黄分 300～2,000 mass ppm 程度）を製造する際に、副生物として VDS-GO が生産される。

RDS-GO や VDS-GO は、一度水素化脱硫処理を経た軽油留分であることから、硫黄分は 300～2,000 mass ppm と、SRGO（硫黄分 5,000～20,000 mass ppm）より十分に低い。そのため、超低硫黄軽油を製造する原料として活用することが期待できる。なかでも、RDS 装置は、水素化精製装置の中で最も処理量が多いことから、利用可能な RDS-GO の存在量が多い。LCO を軽油脱硫装置の原料とすることに加えて、RDS-GO を軽油原料として活用できれば、製油所内における中間製品の付加価値を向上することができる。

1. 2. 6 軽油原料としての直接脱硫軽油の活用方法

本項は、（目的 1～3）に関連する。

1. 2. 2 項で述べたように、軽油は今後も堅調な需要が見込まれている。そこで、重油基材である RDS-GO を軽油原料として活用することができれば、今後さらに減少する C 重油の需要と堅調な軽油の需要のバランスを取ることができる。RDS-GO を軽油原料とした場合の石油精製フローを図 1. 3 に示す。SRGO と LCO を混合した軽油原料に、さらに RDS-GO を加えて水素化精製することとなる。軽油原料として混合する場合、RDS-GO の処理方法は、重要な要素である。石油留分の各種処理を行う際、原料を混合して用いる「混合処理」と、別々に分けて用いる「ブロック処理」に大別される。「混合処理」では、原料を混合するため、原料油の性状が一定となる。そのため、反応条件が安定する利点がある。しかし、原料油中に含まれる被毒物質の影響が強く現れ、反応条件を厳しくすることが必要になる。反応条件を厳しくすると、反応温度を高めるために加熱炉での燃料消費の増加や水素圧力の上昇等、装置運転コストの上昇に繋がる可能性が高い。これに対して、

「ブロック処理」は、ある原料を一定期間処理した後、別の原料に切り替えて処理する。「ブロック処理」は、各原料に適した反応条件を設定できるため、効率的な運転が可能となる利点がある。ただし、ブロック処理の切り替え時に反応条件の差異が大きいと、品質不合格となる製品の発生や、装置運転が不安定になる等の恐れがある。さらに、ブロック処理の頻度による切り替えが頻発すると、運転員による運転調整の負荷が増大する。すなわち、定常運転期間が短くなることで、効率的な運転ができなくなる可能性がある。製油所は、ここまで述べてきた「混合処理」および「ブロック処理」双方のメリット・デメリットを考慮して、最適な処理方法を選択することが求められる。

軽油脱硫装置の運転のみならず、石油連産品としての関連する装置・設備へも影響がある。新たに軽油原料として用いるためには、原料タンクに一定量を保持しなければならない。そのためのタンクの新設や他タンクの転用は、多大なコストが掛かることから、軽油原料としての活用方法の選択は重要である。さらに、原料となる軽油留分を製造する装置である FCC 装置や RDS 装置の運転条件が、LCO や RDS-GO の性状にも影響を及ぼす。これら装置との関連についても考慮する必要がある。石油製品は連産品であることから、本開発による効率改善で得られたメリットが、他装置に波及することが期待できる。

RDS-GO を軽油原料として活用する方法の開発は、これまで諸言において述べてきた、軽油の脱硫プロセス、脱硫反応含む各種反応、脱硫触媒、劣化と触媒寿命それぞれの項目と関連する。この開発に向けた研究の成果は、水素化精製という範疇において、灯油、ジェット、減圧軽油、残油等の他水素化精製装置への適用にも繋がることが期待できる。

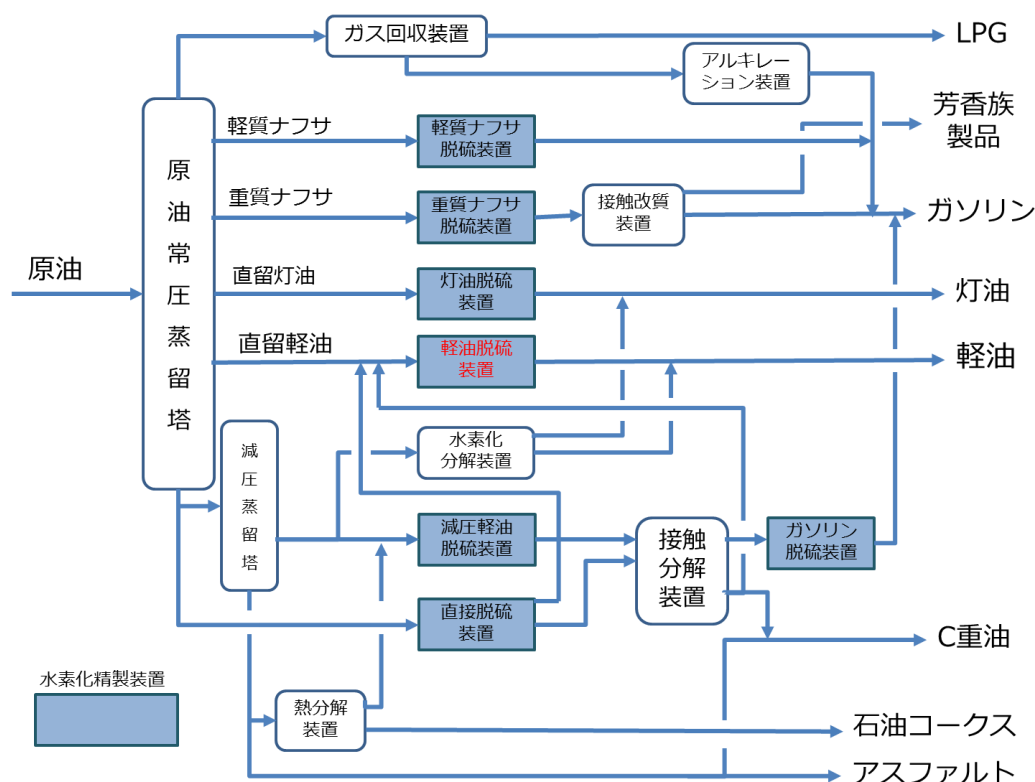


図 1. 3 RDS-GO を軽油原料とした場合のブロックフロー

1. 2. 7 超低硫黄軽油を製造する必要性

本項は（目的 1）に関連する。

今後も燃料油として重要である軽油を、ディーゼルエンジン向け燃料油として用いる際には、日本工業規格（JIS 2204）において表 1. 3 に示す性状を持つよう規定されている。軽油に求められる品質のうち、硫黄分が最も重要と考えられる。その理由は、高効率なディーゼルエンジンにおいて最も大きな課題である排出ガスに含まれる大気汚染物質、すなわち、窒素酸化物（ NO_x ）および粒子状物質（PM）を効率的に除去するために、硫黄分を低くすることが必要なためである。現在のディーゼル車には、排気ガスを浄化するために、 NO_x やPMを除去する排気ガス後処理装置が装備されている。燃料である軽油中の硫黄分が高いと、排気ガス後処理装置が有効に働かないため NO_x およびPMを低減できない。それは次の理由による。軽油中の硫黄分は、ディーゼルエンジン内での燃焼時に酸化されて硫黄酸化物（ SO_x ）となる。これらが直接、または、軽油燃焼時に同時に生成する水分に吸収されて生成する硫酸により、後処理装置に悪影響を及ぼすためである[22]。したがって、この SO_x の生成を抑制するため、軽油中の硫黄分を低減することが必須となる。ディーゼル排ガス後処理装置の性能を発揮させるため、2007 年以降は、軽油中の硫黄分を 10 mass ppm 以下とすることが品質確保法にて定められた。

表 1. 3 軽油の品質：日本工業規格 (JIS K2204)

種類	特 1 号	1 号	2 号	3 号	特 3 号	試験方法
硫黄分 (mass%)	0.001以下					JIS K2241
密度 (15℃、g cm ⁻³)	0.86以下					JIS K2249
蒸留性状90%流出温度 (℃)	360以下	350以下		330以下*	330以下	JIS K2254
引火点 (50℃)	50以上			45以上		JIS K2265
流動点 (℃)	+5以下	-2.5以下	-7.5以下	-20以下	-30以下	JIS K2269
10%残油の残留炭素分 (mass%)	0.1以下					JIS K2270
セタン指数**	50以上	45以上				JIS K2280
動粘度 (30℃、mm ² s ⁻¹)	2.7以上		2.5以上	2.0以上	1.7以上	JIS K2283
目詰まり点 (℃)	-	-1以下	-5以下	-12以下	-19以下	JIS K2288

* 動粘度 (30℃) が4.7mm²s⁻¹以下の場合は、350以下とする

** セタン指数は、セタン価を用いることのできる

そのディーゼル排気ガス後処理装置は、大きく分けて二通りの構成がある。一つは、酸化触媒（Diesel Oxidation Catalyst、DOC）と粒子状物質フィルター（Diesel Particulate Filter、DPF）を組み合わせ、排気ガス中のPMを低減するDOC-DPFシステムである。もう一つは、PMが発生しないようにエンジン内で燃焼しつつ、高濃度で発生するNO_xを尿素水で還元するNO_x選択還元触媒（Selective Catalytic Reduction、尿素SCR）を用いる尿素SCRシステムである。

前者のDOC-DPFシステムのコンセプトを図1. 4に示す。前段のDOCには、ハニカム上にPt触媒がコーティングされている。Pt触媒は、排気ガス中の未燃焼ガス、すなわち、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）を酸化する機能を有する。後段のDPFはPMをろ過する構造を持つフィルターであり高い表面積を持つ。PMは炭素からなるススや、それに付着した有機物からなる1 μm以下の粒子である。ディーゼルエンジンからの排気ガスは、まず、DOCの酸化作用によりHCは水とCO₂に、COはCO₂に酸化される。NO_xはNO₂に酸化され、反応性の高いNO₂は後段のDPF中に補足されているPMを300～400℃程度で連続的に酸化するというシステムである[23]。DOCのPt触媒は、排気ガス中のSO_xにより被毒されることから、排気ガス中に含まれるSO_xを低減、すなわち、燃料である軽油中の硫黄分を燃料中10 mass ppm以下まで低減することが必要となる。

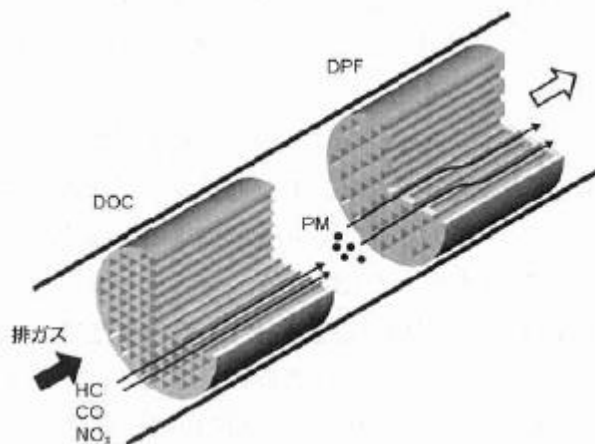


図1. 4 排気ガス後処理装置（DOC-DPFシステム）のコンセプト[23]

一方、後者の尿素SCRシステムのコンセプトを図1. 5に示す。尿素SCRシステムでは、尿素を排気ガス中に分散する。尿素は分解されてNH₃を生成し、NH₃はNO_xを触媒上で還元してN₂および水とする。このとき、排気ガス中のSO_xがNO_x還元触媒を被毒するため、排気ガス中に含まれるSO_xを低減することが求められる。すなわち、燃料である軽油中の硫黄分を低減することが触媒機能を維持する上で必要である[22]。

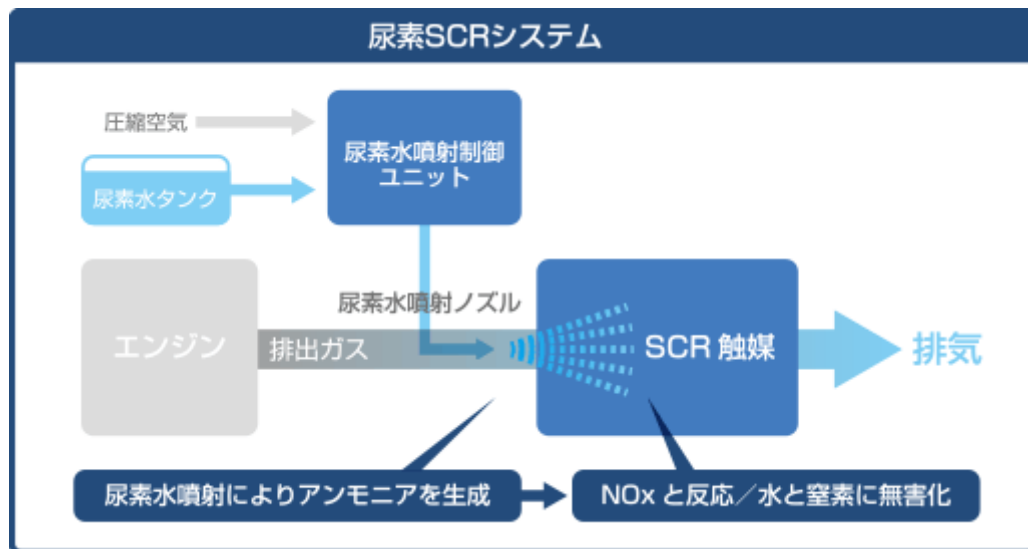


図1. 5 排気ガス後処理装置（尿素 SCR システム）のコンセプト[22]

軽油中の硫黄分は、排気ガス後処理装置の触媒機能に影響を及ぼすだけでなく、触媒再生工程にも影響を及ぼす。自動車業界と石油業界との共同調査事業であるJCAPにおいて、軽油分の異なる燃料を用いて、DOC-DPFシステム後処理装置を装備したディーゼルエンジンの30,000km走行試験結果を報告している[24]。図1. 6に示すように、軽油中の硫黄分が10 mass ppm、50 mass ppm、100 mass ppmと増加するにしたがって、排出CO₂量が増加した。これは、後処理触媒の活性点上にSO_xが蓄積するためである。DOC-DPFシステム後処理装置では、機能が低下したDOC触媒を軽油燃料で再生している[25]。そのため、軽油中の硫黄分が高いと、再生運転を頻度多く行わなければならない。したがって、低硫黄分の軽油の方がCO₂排出量、すなわち、燃料の使用量が少なくなる。50 mass ppm軽油と比べて、10 mass ppm軽油は、燃料使用量すなわち燃費を約5%低減できる。

上記の理由から排気ガス後処理装置を有効に機能させるためには、燃料である軽油中の硫黄分を10 mass ppm以下に低減することが必要となっている。

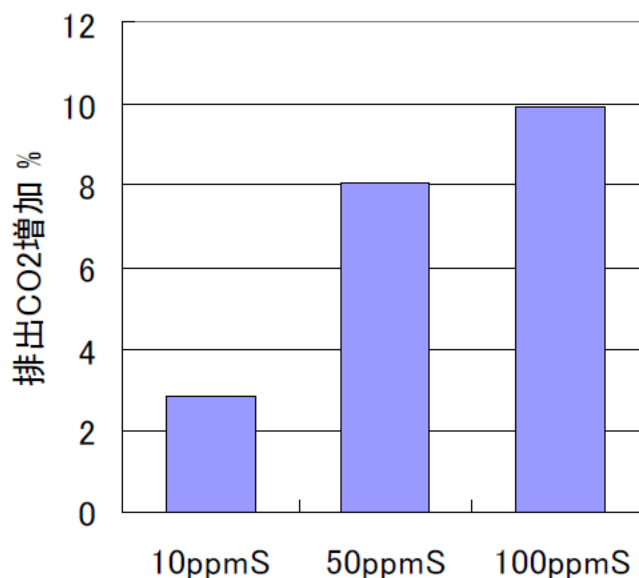


図1. 6 軽油中の硫黄分と排出 CO₂ 増加量の関係[24]

このような背景から、排気ガス後処理装置を有効に機能させるため、2000 年 11 月に経済産業省石油製品品質専門委員会において、2004 年末までに軽油中の硫黄分を 50 mass ppm 以下とする規制が設けられた[26]。さらに、東京都の環境基本計画 (2002 年 1 月) [27] や、経済産業省石油製品品質小委員会 (2003 年 6 月) [28]において、より一層の硫黄分の低減を目標として、10 mass ppm 以下とする方向性が示された。これに対して、軽油を製造する石油精製各社は、研究開発、装置増強、ならびに装置新設等により、2003 年 4 月から硫黄分 50 mass ppm 以下の軽油を、さらに、2005 年 1 月から硫黄分 10 mass ppm 以下の超低硫黄軽油の供給を開始した。図1. 7に示す軽油中の硫黄分規制と実施の推移を辿った。なお、硫黄分 10 mass ppm 以下の軽油は、国内石油会社の統一名称として、「サルファーフリー軽油」と呼ばれている。この 10 mass ppm 以下という硫黄分は、原油中の軽油留分に含まれる 1%を超える硫黄分を、99.99%以上除去する厳しい品質規格である。

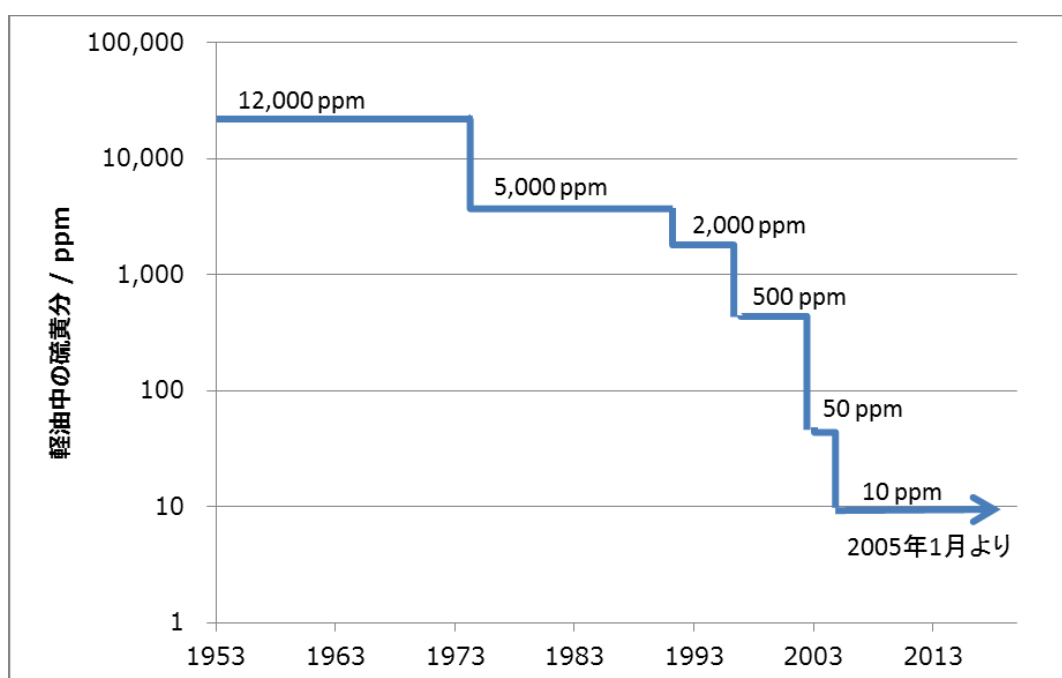


図 1. 7 軽油中の硫黄分規制と実施の推移

1. 3 軽油の脱硫反応

1. 3. 1 軽油脱硫プロセス

本項は、(目的 1～3)に関連する。

軽油中の硫黄分を低減する水素化精製は、図 1. 2 の石油精製フロー (ブロックフロー) における軽油脱硫装置で行われる。その軽油脱硫装置における装置構成 (プロセスフロー) を図 1. 8 に示す。このプロセスフローでは以下の処理が行われている。原料となる軽油留分は、分離槽で混在する水分を分離除去した後、昇圧されて循環水素と混合される。混合された軽油原料と水素は、原料油／生成油熱交換器で予熱された後、加熱炉で所定の温度まで昇温されて反応器に供給される。固定床の反応器内では、軽油原料が水素共存下、脱硫触媒と接触することで、式 (1. 1) に示す硫黄化合物 (チオフェン) の脱硫反応をはじめ、各種反応が進行する。反応器出口から、水素化精製された軽油留分、脱硫反応や脱窒素反応の副生物である硫化水素やアンモニア、分解により生成した軽質留分や分解ガスの分解生成物、および、反応で消費されなかった水素の混合物が次の工程に流れていく。ここでの混合流出物は、上記の原料油／生成油熱交換器で軽油原料を予熱した後、高温高压分離槽で軽油・分解軽質留分・分解ガスと循環水素に分離される。続いて、低压分離槽で軽油および分解軽質留分と分解ガスに分離される。さらに、ストリッパでスチームに

より軽油中に溶解している硫化水素を除去および分解軽質留分の分留を行った後、脱水処理を経て、軽油として軽油脱硫装置から抜き出される。

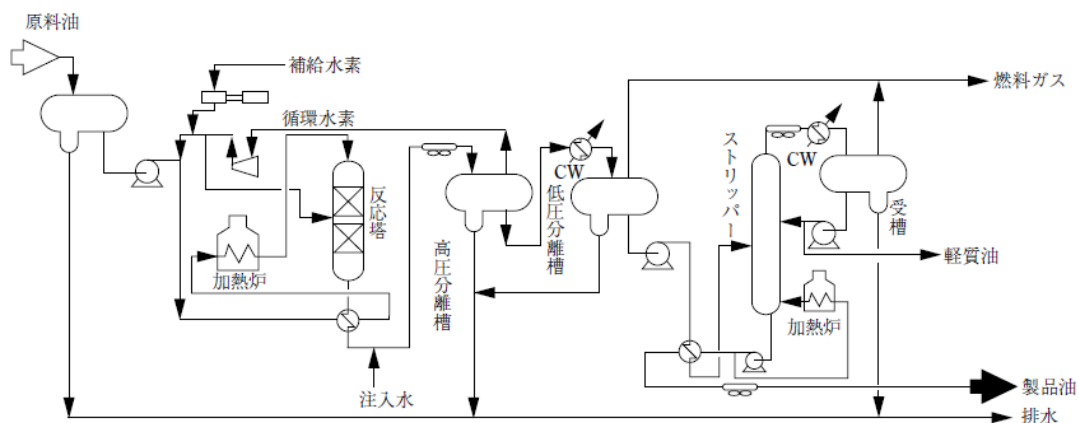


図 1. 8 軽油脱硫装置のプロセスフロー[11]



軽油脱硫装置の反応器には、ペレット状の脱硫触媒が充填されている。反応器内において、液体の軽油原料と気体の水素が固体の触媒上で接触するトリクル相にて反応が進行する。軽油原料は、反応器内に入ると分散板から触媒上に均一に滴下される。滴下された軽油原料は、触媒ペレット表面上に液膜を作り、触媒粒子間を流れる水素と共に反応器内を下方に移動しながら、脱硫反応等の進行に伴って精製されていく。前述したように、複数の反応が進行する中、総括的には発熱反応となる（詳しくは 1. 3. 3 で述べる）。発生した熱は流通する液体・ガスの温度を上昇させ、反応塔入口から出口にかけて 40～80℃程度の温度上昇が生じる。反応器出口付近では、380℃近い高温となるため、過剰な分解反応や触媒活性の劣化が進む。これらを防ぐために、温度上昇を抑制する必要がある。反応器の途中に温度の低い循環水素を供給して、原料油や中間生成油、ガス・水素等の混合流体を冷却するとともに、水素化精製で消費された水素を補充している。

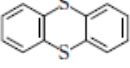
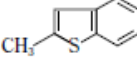
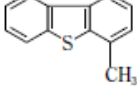
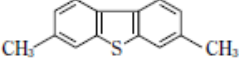
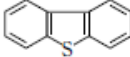
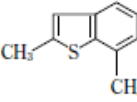
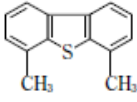
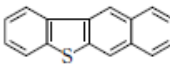
1. 3. 2 軽油中の硫黄化合物

本項は、(目的1および2)に関連する。

軽油中の硫黄分は、前述したように脱硫反応により硫化水素として除去される。このとき、対象である硫黄化合物の種類や構造の違いは、脱硫反応の触媒活性に影響を及ぼす。

原油の軽油留分である SRGO には、硫黄分が 0.2~2 mass%程度含まれている。すなわち、10 mass ppm 以下の超低硫黄軽油を製造するためには、硫黄分を 99.99%以下まで低減する必要がある。軽油中には多様な有機硫黄化合物が含まれている。例えば、SRGO には、チオール類、スルフィド類、チオフエン類、ベンゾチオフエン類、ジベンゾチオフエン類等の硫黄化合物が含まれていることが報告されている[29]。これら異なる構造を持つ硫黄化合物は、脱硫反応における反応性が異なる[30]。表1. 4に、軽油留分に含まれる硫黄化合物の反応性の違いを示す。この表では、モデル化合物を用いた実験において、同条件で脱硫反応を行った際の反応速度比を、ジベンゾチオフエンを 100 として表している。軽油中に含まれる硫黄化合物の基本的な構造を持つチオフエン、ベンゾチオフエン、ならびに、ジベンゾチオフエンの反応性を比較すると、チオフエン (2,250) >ベンゾチオフエン (1,300) >ジベンゾチオフエン (100) の序列となる。同じジベンゾチオフエン類でも、アルキル基の位置によって、3,7 ジメチルジベンゾチオフエン (90) と 4,6 ジメチルジベンゾチオフエン (11) とで反応性が大きく異なっている。これは、硫黄原子に近い位置にアルキル基がある 4,6 ジメチルジベンゾチオフエンは、立体障害の影響により硫黄原子が触媒上の活性点と接触しにくいためである[31]。このように、硫黄化合物の構造の違いが、脱硫反応性の違いとして表れる。

表1. 4 硫黄化合物 (チオフエン類) の構造と脱硫反応性[28]

硫黄化合物構造	比活性	アルキルベンゾチオフエン	比活性	アルキルジベンゾチオフエン	比活性
	Very Fast		1,330		100
	2,250		596		38
	1,300		466		90
	100		310		11
	260				

実際の軽油製造において、一つ一つの硫黄化合物の反応性を考慮して脱硫反応の解析を行うことは困難である。そのため、多様な反応性を持つ硫黄化合物を一括して取り扱うことが便利である。脱硫反応の速度式が硫黄濃度の n 次に依存するとみなし、式 (1. 2) にしたがって計算することが行われている[32]。

$$-\frac{dS}{dt} = k \cdot S^n \quad (1. 2)$$

このとき、式 (1. 2) において、 $-\frac{dS}{dt}$ は見かけの脱硫反応速度、 k は反応速度定数、 S は原料中の硫黄濃度を示す。

軽油留分の脱硫反応について、見かけの脱硫反応速度は $n=1.4\sim 1.7$ の範囲で取り扱われる[33]。特に、Al-Barood らは、生成油硫黄分 50 mass ppm 以下まで脱硫する場合は、 $n=1.5$ とみなせることを報告している[34]。そこで、本論文では脱硫反応の次数を $n=1.5$ として取り扱うことにする。

1. 3. 3 脱硫活性に及ぼす窒素化合物および芳香族化合物の影響

本項は、(目的 1～3) に関連する。

脱硫反応において、軽油中に共存する窒素化合物や芳香族化合物が脱硫触媒の活性点を被毒し、脱硫活性を低下することが報告されている[14,32]。Zeuthen らは、軽油に様々な窒素化合物を添加して脱硫活性に及ぼす影響を調べた[35]。その結果を図 1. 9 に示す。300 mass ppm の窒素分を含む SRGO から窒素化合物を取り除いて 5 mass ppm まで低減した原料油を脱硫すると、SRGO を脱硫する場合に比べて、生成油中の硫黄分が著しく低下した。窒素を低減した軽油にメチルカルバゾールやメチルインドール等の窒素化合物を新たに添加すると、生成油中の硫黄分が増加した。これらの結果から、窒素化合物は脱硫活性を低下させることを示している。Laredo らは、ヘキサデカン中のジベンゾチオフェン (DBT) の脱硫反応における窒素化合物の影響を調べた[36]。図 1. 10 に窒素化合物として、インドール、インドリン、*o*-エチルアニリンを一定量添加した場合の DBT の脱硫反応速度定数 k_{DBT} と、添加しない場合の反応速度定数 k_{DBT} との比を示す。塩基強度が強いと低い値を示すプロトン解離定数 pK_a の序列 (*o*-エチルアニリン (3.6) < インドリン (4.9) < インドール (11.2)) と脱硫活性の低下の序列が一致したことから、窒素化合物の塩基性は脱硫活性の低下に強く影響を及ぼすと結論している。

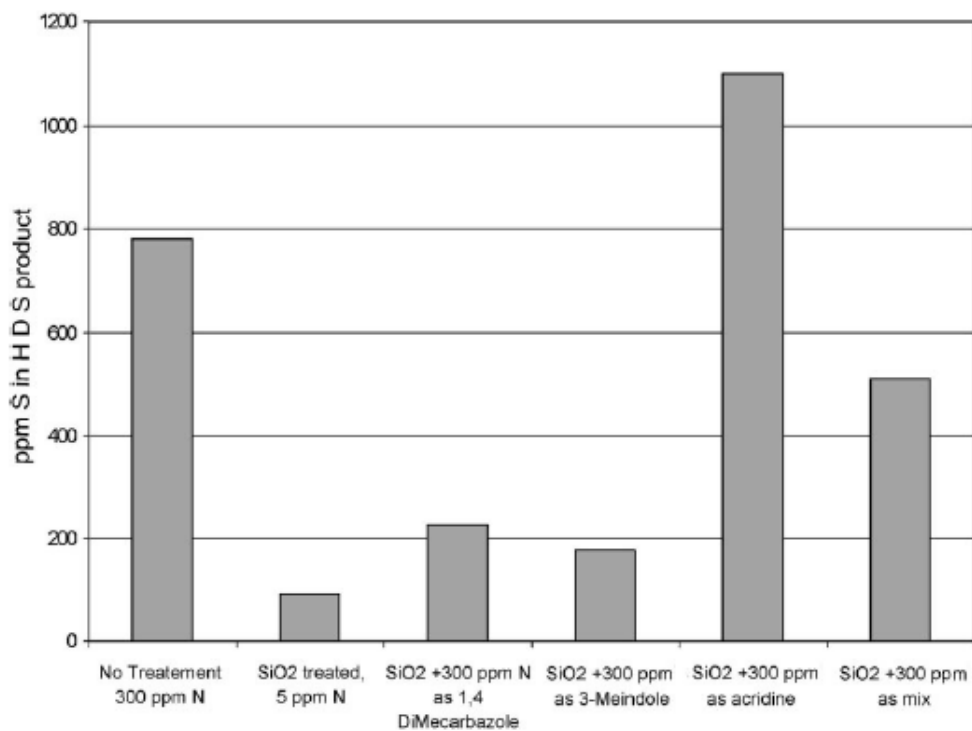


図 1. 9 軽油中の窒素化合物が脱硫活性に及ぼす影響[35]
(縦軸は、同一反応条件における生成油中の硫黄分を示す)

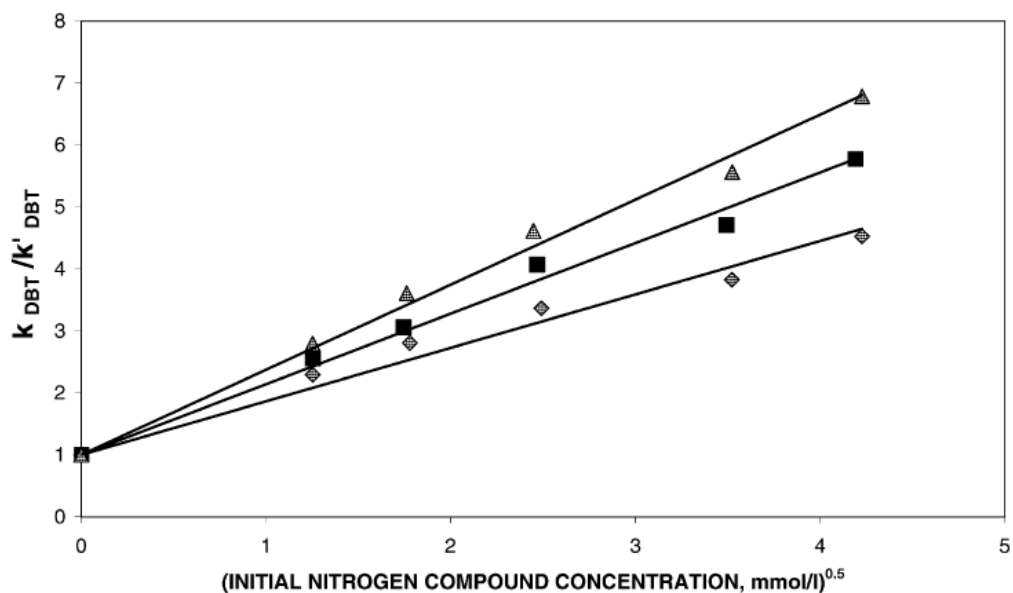


図 1. 10 窒素化合物が脱硫活性に及ぼす影響[36]
(縦軸は、DBT の脱硫反応速度定数 k_{DBT} と、◆：インドール、■：インドリン、▲：*o*-エチルアニリンをそれぞれ添加した場合の脱硫反応速度定数 k'_{DBT} との比を示す)

脱硫活性に及ぼす芳香族化合物の影響についても調べられている。Stanislaus らは、デカン中の DBT の脱硫反応において、脱硫活性に及ぼす芳香族化合物の影響を報告している[33]。図 1. 11 に原料中に芳香族化合物としてナフタレン、テトラリン、イソブチルベンゼンを一定量添加した場合の脱硫活性低下の割合を示す。原料への芳香族化合物の添加により脱硫活性が低下すること、および、低下の序列はナフタレン>テトラリン>イソブチルベンゼンの順であった。これらの結果は、芳香族化合物が脱硫活性を低下させること、および、多環芳香族の方が単環芳香族より DBT の脱硫活性に及ぼす影響が強いことを示している。

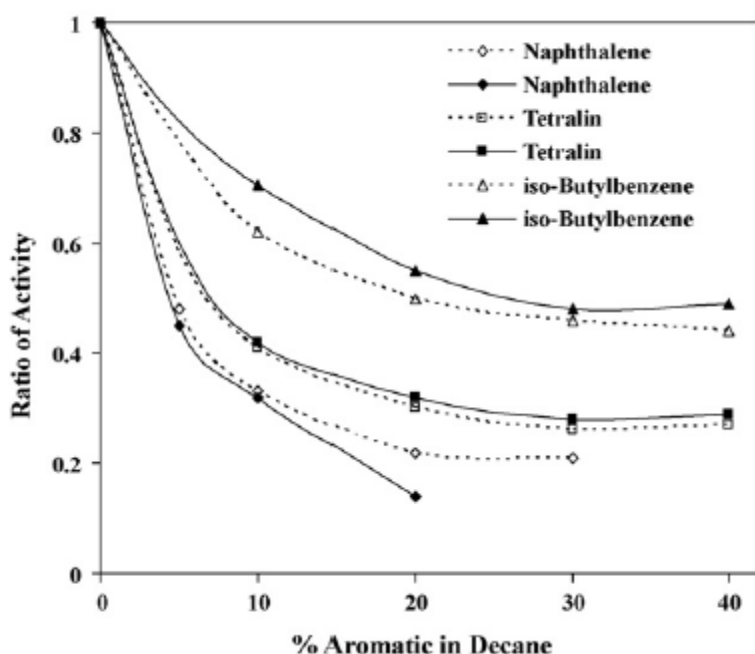


図 1. 11 原料油中の芳香族分が脱硫活性に及ぼす影響[30]
(縦軸は、デカン中の DBT の脱硫反応速度定数を 1 としたときの反応速度定数比を示す)

軽油の水素化精製において、脱硫反応と並行していくつかの反応が進行する。主な反応としては、軽油中に含まれる窒素や酸素が除去される脱窒素反応や脱酸素反応、不飽和結合や芳香族環が水素により水素化される水素化反応、ならびに、炭素-炭素結合が切れて分子が小分子に分解される分解反応である。それぞれの反応の代表的な反応式、および、発熱量を表 1. 5 に示す[11]。各反応いずれも、対象となる化合物に共存する水素が付加する反応である。このため、エンタルピー変化 ΔH_0 が負の値であり、発熱反応であることを示している。このことは、反応器入口における温度で各反応が進行すると、反応で発生す

る熱によって反応流体の温度が高くなり、さらに反応が促進されることを意味する。反応開始に必要な温度を与えれば、さらに外部からエネルギーを加える必要がないというメリットがある。並行して進行するオレフィンや芳香族化合物の水素化反応において、セタン価が低い芳香族化合物を水素化してセタン価が高いナフテンに転化することにより、軽油のセタン価が向上するというメリットが報告されている[37]。これに対して、発熱反応であることのデメリットも存在する。例えば、脱硫反応をより進行させるため、反応温度を高くすると、分解反応も同時に進行し軽油留分がより軽質な留分やガスに転換してしまう。これにより、目的とする製品軽油の収率が低下するというデメリットがある。また、水素化反応に伴い水素消費量が増大することから運転コスト増となるデメリットがある。このように、軽油の水素化精製プロセスで進行する各反応におけるメリット・デメリットを考慮した上で、効率的な反応条件を設定する必要がある。

表 1. 5 軽油の水素化精製で進行する反応式および発熱量[11]

反応の分類と方程式	ΔH_0 (323℃) (kcal mol ⁻¹)
a. 脱硫反応	
$C_2H_5SH + H_2 \longrightarrow C_2H_6 + H_2S$	-16.77
$C_2H_5SC_2H_5 + 2H_2 \longrightarrow 2C_2H_6 + H_2S$	-27.99
 + 2H ₂ $\longrightarrow$ C ₄ H ₁₀ + H ₂ S	-28.73
 + 4H ₂ $\longrightarrow$ C ₄ H ₁₀ + H ₂ S	-66.98
b. 脱窒素反応	
 + 5H ₂ $\longrightarrow$ C ₅ H ₁₂ + NH ₃	-93.90
c. 脱酸素反応	
 + H ₂ $\longrightarrow$  + H ₂ O	-30.51
d. 炭化水素の水素化と分解	
$C_6H_{12} + H_2 \longrightarrow C_6H_{14}$	-33.84
$C_4H_6 + 2H_2 \longrightarrow C_4H_{10}$	-65.21
 + 3H ₂ $\longrightarrow$ 	-45.35
 + 3H ₂ $\longrightarrow$ 	-43.85

1. 3. 4 脱硫触媒の活性点構造

本項は、(目的 1～3)に関連する。

軽油の水素化精製プロセスに用いる触媒の特徴について述べる。図 1. 2 に示した石油精製フローでは、ナフサ、灯油、軽油、減圧軽油、残油それぞれの留分について、水素化精製処理をしている。この水素化精製処理において、多くの場合、モリブデン-アルミナ触媒が用いられている。この触媒は、アルミナ担体上に脱硫活性を有するモリブデンが担持され、そこにコバルトやニッケルが添加されている例が多い。担持されている成分の違いにより、コバルト-モリブデン触媒 ($\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$)、ニッケル-モリブデン触媒

($\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$)、ニッケル・コバルト-モリブデン触媒 ($\text{Ni-Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$) 等がある。モリブデンの代わりに同族のタングステンが担持されている触媒もある。対象となる留分により違いはあるものの、モリブデン担持量は 10～20 mass%、コバルトやニッケル担持量は 5 mass% 程度である。軽油の水素化精製プロセスでは、細孔径が小さく (平均細孔径 5～10nm)、表面積の大きいアルミナ担体 (200～300m²/g) に、15～20 mass% のモリブデンおよび 3～5 mass% のコバルトを担持した $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ 触媒が広く使用されている。触媒は酸化物の形で製造されており、水素化精製プロセスに用いるためには、反応器内に充填後、または、反応器に充填する前に予備硫化することが必要である。予備硫化したモリブデン硫化物を、軽油の水素化精製における諸反応に用いる。

軽油脱硫触媒の活性点構造について、長く研究がなされてきた。現在では、Topsøe が提唱した CoMoS 相モデル (図 1. 1 2) が広く受け入れられている[38-41]。 CoMoS 相は、硫黄原子がモリブデン原子をサンドイッチする層状構造の硫化モリブデンのエッジ部分に、コバルトが配位する構造と推定されている。この部分に硫黄化合物の硫黄原子が吸着した後、硫黄が引き抜かれて硫化水素として除去される。引き抜かれた分子は触媒上で乖離吸着している水素により水素化され、炭化水素として軽油の一成分となる。

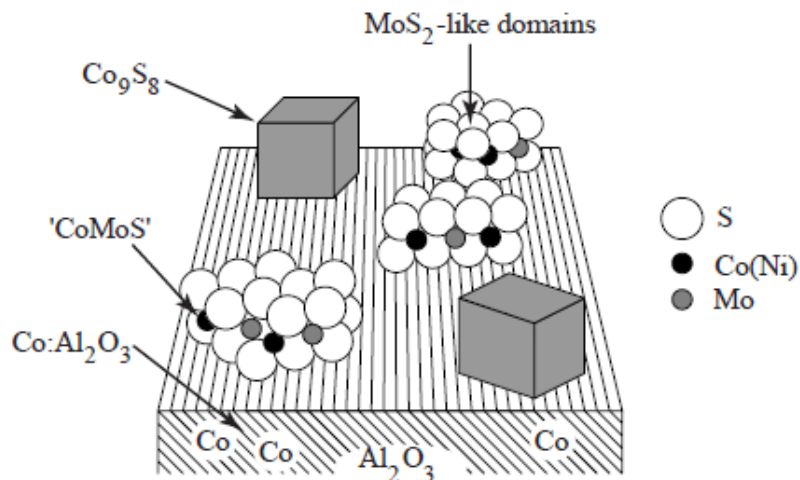


図 1. 1 2 $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ 触媒の CoMoS 相モデル[38]

この CoMoS 相には2つの種類があるとされ、それぞれ Type I および Type II と呼ばれている[42,43]。Type I は担体アルミナとの相互作用が強い CoMoS 相であり、Type II は担体との相互作用が弱い CoMoS 相である。構造としては、積層した層状の硫化モリブデンのうち、担体に近い下部のエッジ部分に配位したコバルトにより形成される Type I に対して、Type II は積層上部のエッジ部に配位したコバルトにより形成される。Type II の方が Type I より水素化活性を高いことが報告されている[42]。この Type II 構造を選択的に形成するため、調製時にコバルトとキレート剤（クエン酸等）を結合させた触媒が製造されている。この触媒は、予備硫化過程において、先にモリブデンのみを高層に積層した後に、キレート剤との結合が分解されたコバルトが配位する方法が採用されている。硫化モリブデンのエッジ面を安定化させる作用を持つコバルトを、後から配位させることで硫化モリブデン層の成長を促進していると考えられている。

また、これまでの研究では、硫化モリブデン層状構造の最上段「プレーン面」に Brim と呼ばれる新たな活性サイトが生成することが報告されている[44]。図 1. 1 3 に示す走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope、STM）画像において、硫化モリブデン層上部のプレーン面において、エッジから 1 原子分内側に入った明るい六角形の部分が Brim サイトである[45]。この Brim サイトがチオフェン環の水素化および開環反応の活性点となり、エッジ部分で硫黄原子の引き抜きが促進されることが、理論化学に基づく DFT 計算結果[46]や STM 測定[47]により推定されている。

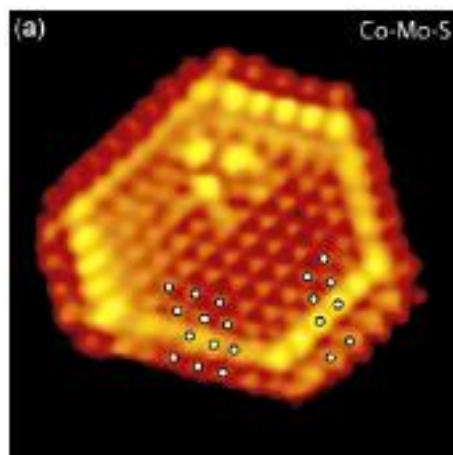


図 1. 1 3 硫化モリブデンの STM 画像[44]
(黄色に輝いている部分が Brim サイト)

1. 3. 5 脱硫触媒の劣化と触媒寿命

本項は、(目的 1～3)に関連する。

軽油の水素化精製を継続的に行うと、脱硫触媒の脱硫活性が経時的に低下、すなわち、劣化する。このとき、脱硫活性が徐々に低下するなかで、原料油を加熱する温度を上げることにより、所定の脱硫率を維持することができる。徐々に温度を上げていく際、前述したように分解反応が進み、軽油収率の低下、ガス分の増加、あるいは、触媒層温度の上限到達など、一定の条件を満たさなくなると、軽油脱硫装置の運転を停止し劣化した脱硫触媒を新しい触媒に交換する。

製油所では、高圧ガス保安法が定める定期検査期間が 1 年から最長 4 年となっていることに合わせて操業停止期間を設定する。軽油脱硫装置においても、この期間に合わせて触媒交換を行う。この期間以外に運転を停止すると、連製品の製造、すなわち、製油所全体の操業に影響を及ぼす。通常 4 年間の連続操業の間に、軽油脱硫触媒を 1 回または 2 回交換する。すなわち、脱硫触媒は 2 年間または 4 年間連続して使用される。したがって、軽油脱硫装置における触媒の劣化挙動を把握し、触媒を運転する期間、すなわち触媒の寿命を見積もることは、効率的な製油所操業を行う上で必要である。図 1. 7 における規制推移で示した硫黄分 2,000 mass ppm や 5,000 mass ppm の軽油を製造していた 1997 年以前は、脱硫触媒の寿命が 4 年以上だったため、交換頻度が問題になることはなかった。しかし、硫黄分規制が厳しくなり、硫黄分 10 mass ppm 以下の超低硫黄軽油を製造するための装置運転条件が過酷となった結果、触媒寿命が 2 年以下と著しく短くなってきている。そのため、軽油脱硫装置では触媒寿命の延長が求められている。

1. 3. 6 劣化速度に及ぼす触媒上の堆積コークの影響

本項は、(目的 1～3)に関連する。

軽油脱硫触媒の劣化は、経時的に増加する触媒上のコークによって引き起こされる。この経時的にコークが増加する挙動を、本論文では「堆積」として表記する。触媒上へのコーク堆積量が増加すると、脱硫触媒の活性が低下することが報告されている[14,32,48-51]。稲村らは、図 1. 14 に示すように、軽油の脱硫反応における通油日数が増えるにしたがってコーク堆積量が増加すること、および、脱硫に必要な反応温度が上昇することを報告している[15]。反応器内でのコーク堆積量については、反応器出口方向に向かって触媒上のコーク堆積量が多くなる[52,53]。これは、軽油の水素化精製反応が発熱反応であるため、断熱反応器において出口方向に向かって触媒層温度が高くなるためである。

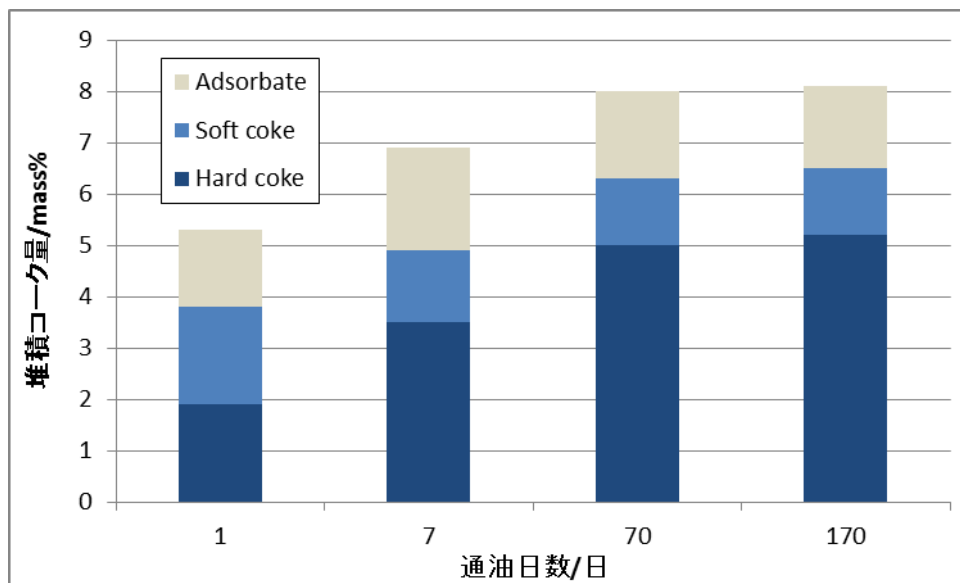


図 1. 1 4 通油日数と堆積コーク量との関係[13]

脱硫触媒の劣化に及ぼす堆積コークの性状の影響について調べられている。Koh らは、昇温酸化法（Temperature Programmed Oxidation、TPO）により、商業用軽油脱硫装置で 2 年間および 4 年間運転した触媒、ならびに、実験装置にて加速劣化させた触媒上に堆積したコークの性状を調べた[50]。図 1. 1 5 は、脱硫触媒上に TPO において高温で酸化される「難燃性コーク」の量が増えると、DBT 転化率が低下することを示している。Koizumi らも TPO における触媒上の「難燃性コーク」に着目し、原料である軽油留分の 90% 留出温度が高いと「難燃性コーク」の量が増えることを報告している[54]。この報告では、軽油中に含まれる重質分である多環芳香族化合物が、脱水素・重縮合してコークを形成すると考えられている。Wiwel および Zeuthen らも、原料中の多環芳香族化合物の増加に伴ってコーク生成量が増加することを報告している[55,56]。これらの報告は、触媒上に堆積するコークの性状が、脱硫活性の劣化に影響を及ぼすことを示している。

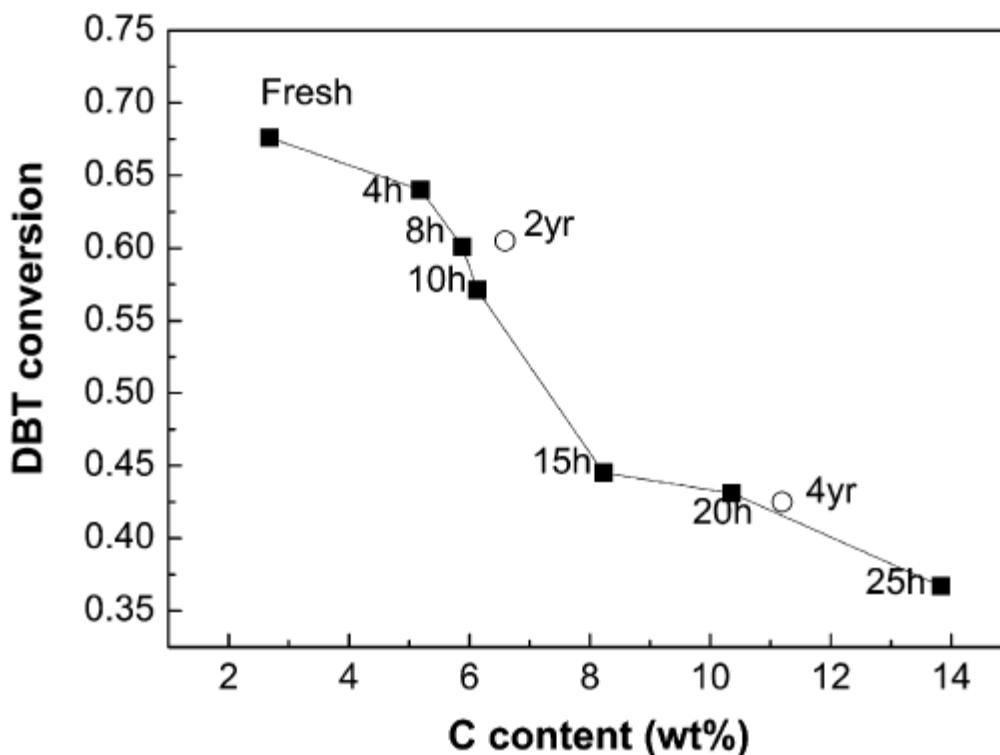


図1. 15 触媒上の難燃性コーク量と DBT 転化率との関係[50]
(縦軸は DBT の転化率を示す。■は実験装置、○は商業装置の運転期間を表す。)

1. 3. 7 堆積コークの構造解析

本項は、(目的2および3)に関連する。

堆積コークの構造は、 ^{13}C -NMR 法、ラマン分光法、透過型電子顕微鏡－電子エネルギー吸収分光分析法 (Transmission Electron Microscope－Electron Energy Loss Spectra、TEM-EELS)、ならびに X 線回折法により調べられている。 ^{13}C -NMR 法について、Hauser らが触媒上に堆積したコーク中の脂肪族炭素と芳香族炭素の割合を区別できることを報告している[57]。Matsushita および筆者らは、 ^{13}C -NMR 法により、軽油脱硫触媒上に堆積するコーク中の芳香族炭素の割合が、通油時間に従って増加することを報告した[58]。

ラマン分光法により触媒上のコークを測定することで、コークの炭素骨格の構造が明らかにされている[59-61]。Li らはラマンスペクトルにおいて、グラファイト構造の炭素骨格を持つコークは 1580cm^{-1} 付近に吸収 (G バンド) があること、アモルファス構造の炭素骨格を持つコークは 1360cm^{-1} 付近に吸収 (D バンド) があることを報告している[62]。これら G バンドおよび D バンドの強度比から、触媒上に生成するコーク中の炭素骨格の構造を推定している例が報告されている[63-66]。Koizumi らは、軽油脱硫に用いた $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒上の堆積コークについて、TPO 分析およびラマン分光分析を行った[67]。図1. 16

において、170 日間通油した軽油脱硫触媒（Ⅲ）上に堆積したコークは、グラファイト構造に由来する吸収があることを示してしている。したがって、触媒上に堆積したコークの性状および構造は、軽油脱硫反応における触媒活性の劣化速度と密接に関連している。

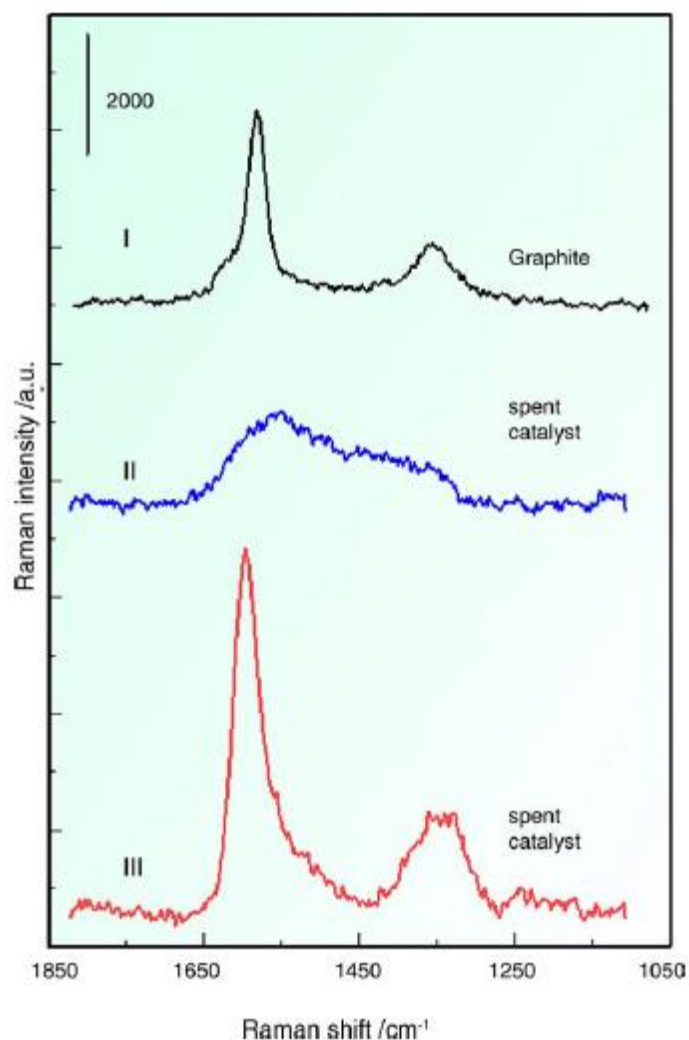


図1. 16 触媒上に堆積したコークのラマン分光分析結果
（Ⅰ：グラファイト、Ⅱ：Ni-Mo/Al₂O₃触媒（2 日間通油）、
Ⅲ：Ni-Mo/Al₂O₃触媒（170 日間通油））[67]

TEM-EELS によって触媒上の堆積コークの構造が調べられている。Berhault らは、脱硫反応後の軽油脱硫触媒の EELS 分析において、 π^* 結合の吸収に帰属される 285 eV のピークを観測した[68]。この結果から、触媒上のコークはグラファイト構造を有すると結論している。Janbroers らも EELS 分析により、触媒上のコーク中にグラファイト構造が含まれることを報告している[69]。

本論文では、これらの分析方法により触媒上に堆積したコークの性状および構造を調べる。劣化速度に及ぼす堆積コークの性状および構造の影響を把握することにより、軽油脱硫触媒を長寿命化する方法を見出す可能性がある。

1. 3. 8 脱硫触媒のコーク堆積モデル

本項は、(目的2および3)に関連する。

水素化精製各反応の進行に伴い堆積するコークが触媒上のどこに存在するかについて、これまでいくつかのモデルが提案されている。その一つとして、van Doorn らは、残油水素化精製用 Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒上のコークを高分解能透過型電子顕微鏡 (High Resolution - Transmission Electron Microscopy, HR-TEM) で観察した結果から、図 1. 17 に示すコーク堆積モデルを提案している[70]。このモデルによれば、コークは硫化モリブデン上および担体上に3次元ネットワークを形成して堆積しており、一部の硫化モリブデンはコークに覆われていない。硫化モリブデンがコークに覆われていないのは、乖離した水素がコーク堆積を抑制する働きを持つためと考えられている。Richardson らは Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒上で水素化分解反応を行い、触媒上のコーク堆積量が水素分圧の上昇に伴い低下する挙動 (図 1. 18) を観測した[71]。この結果から、水素分圧の上昇により硫化モリブデン上に存在する水素ラジカルが、担体アルミナ上に堆積している硫化モリブデン周辺のコークを、水素化して遊離させる作用があると推定した。この推定に基づき、図 1. 19 に示すコーク堆積モデルを提案している。この図は、硫化モリブデン付近にコークが堆積していないモデル (Zone cleaning モデル) を表している。Guichard らも、Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒および Co-Mo/Al₂O₃ 触媒を用いた軽油または減圧軽油の水素化精製反応において、担体アルミナ上または硫化モリブデン上にコークが堆積するモデルを提唱している[64]。これら既往の研究を参考に、本論文では脱硫触媒の劣化機構について考察する。

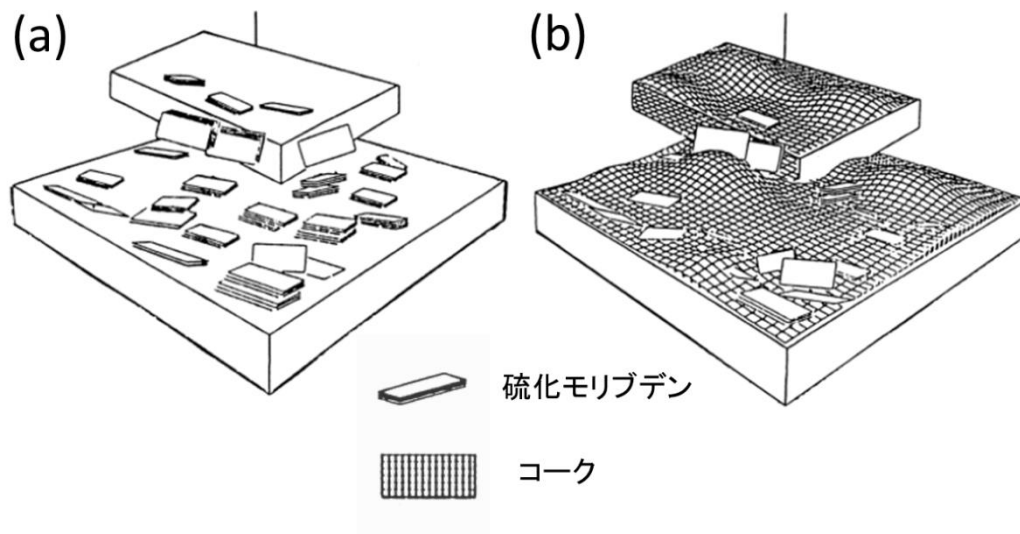


図 1. 1 7 van Doorn らのコーク堆積モデル[70]
(a)劣化前、および、(b)劣化後のモデル

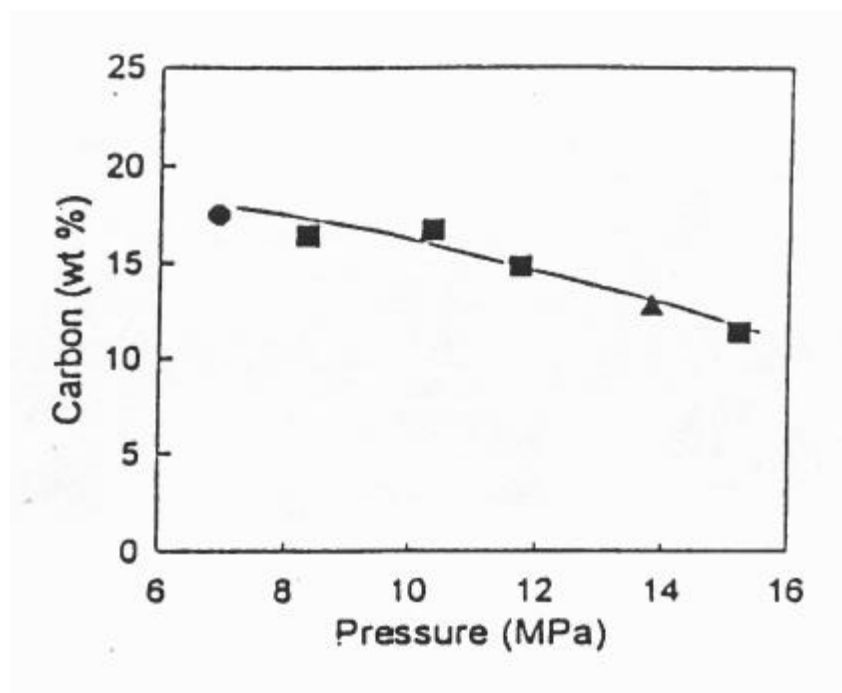


図 1. 1 8 水素分圧と堆積コーク量の関係[71]

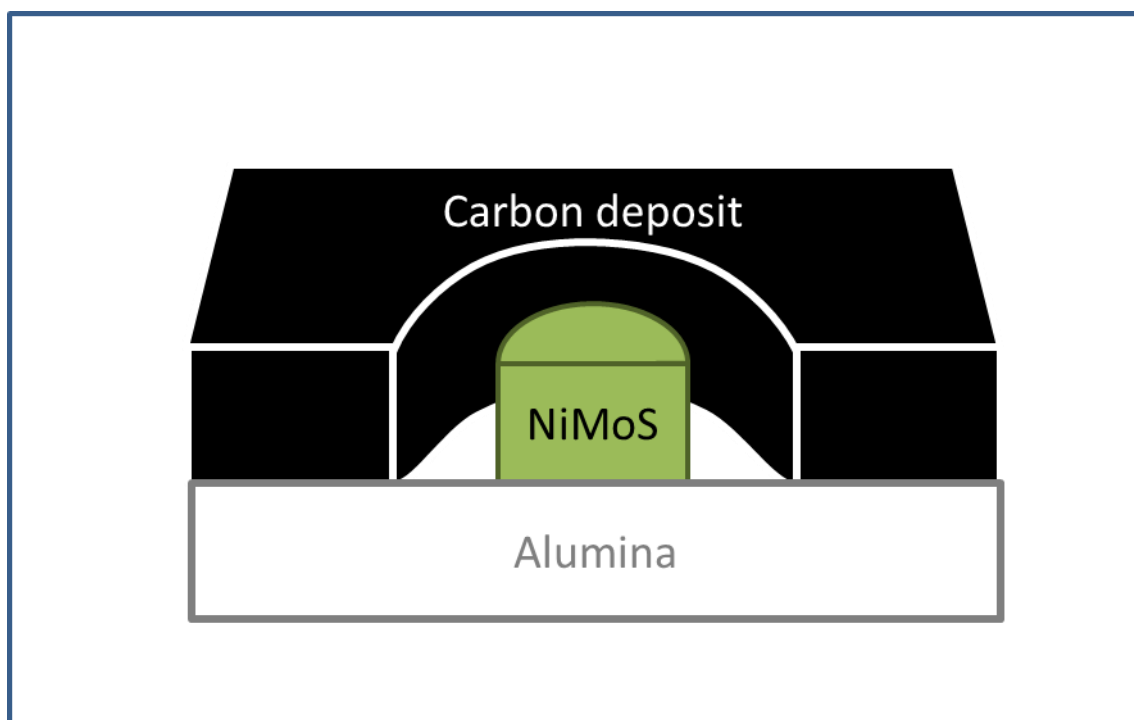


図 1. 1 9 Richardson らのコーク堆積モデル (Zone cleaning モデル) [71]

1. 4 第 1 章のまとめ

第 1 章では、本研究の目的である「近年の重油需要の減少により重油基材が余剰となる状況において、直留軽油 (SRGO) と接触分解軽油 (LCO) を混合した軽油原料から、ディーゼルエンジン用燃料である硫黄分 10 mass ppm 以下の軽油 (超低硫黄軽油) を効率良く製造する方法を開発すること」を達成するための背景を述べた。本論文では、新たに、重油基材である直接脱硫軽油 (RDS-GO) に着目し、以下の目的 1 ～ 3 を達成することにより、RDS-GO を軽油原料とした脱硫触媒の長寿命化方法を提案する。

- (目的 1) 脱硫触媒の活性および劣化速度に及ぼす軽油原料の窒素化合物および芳香族化合物の影響を明らかにする。
- (目的 2) 触媒上に堆積するコークの性状に及ぼす軽油原料中の窒素化合物および芳香族化合物の影響を明らかにする。
- (目的 3) 脱硫触媒の劣化速度に及ぼす軽油原料の通油方法の影響を明らかにする。

第 2 章では、上記 (目的 1) を達成するため、これまでアスファルト分と混合される重油基材として用いられてきた RDS-GO に含まれる窒素化合物および芳香族化合物を、二次元ガスクロマトグラフィーにより同定および定量する。これらの化合物が脱硫触媒の脱硫活性および劣化速度に及ぼす影響を固定床反応装置により調べる。

第3章では、上記（目的2）を達成するため、脱硫触媒の劣化原因である触媒上に堆積したコークの性状を調べる。SRGO と LCO を混合した軽油原料（LCO 混合原料）と SRGO と RDS-GO を混合した軽油原料（RDS-GO 混合原料）を比較し、コーク中の炭素の種類や構造に及ぼす軽油原料中に含まれる窒素化合物や芳香族化合物の影響を調べる。その結果に基づき、窒素化合物や芳香族化合物が触媒上へのコーク堆積挙動に影響を及ぼすことを説明できるモデルを提案する。

第4章では、上記（目的3）を達成するため、LCO、RDS-GO、ならびに SRGO の3つの軽油原料を混合して通油する「全混合処理」、および、LCO 混合原料と RDS-GO 混合原料を段階的に通油する「ブロック処理」の通油方法の違いが脱硫触媒の劣化速度に及ぼす影響を調べる。RDS-GO 混合原料の脱硫反応温度や、脱硫触媒の活性点構造が劣化速度に及ぼす影響を調べる。これらの結果から、RDS-GO を原料として、LCO 混合原料の脱硫反応における触媒の長寿命化のための指針を提案する。

第5章では、本論文の総括および今後の展望を述べる。

参考文献

1. 「平成 27～31 年度石油製品需要見通し」、資源エネルギー庁（2015）.
2. 戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）革新的燃焼技術 研究開発計画（2017 年 4 月 1 日）http://www8.cao.go.jp/cstp/gaiyo/sip/keikaku/1_nenshou.pdf
3. 上田建仁、季報エネルギー総合工学、29(1), 2007, p.18.
4. 総合資源エネルギー調査会 資源・燃料分科会 石油・天然ガス小委員会 石油市場動向調査ワーキンググループ（第 4 回）（2017 年 4 月 3 日）
http://www.meti.go.jp/committee/sougouenergy/shigen_nenryo/sekiyu_gas/sekiyu_doukou_wg/004_haifu.html
5. 例えば、
<http://money.cnn.com/2017/07/26/news/uk-bans-gasoline-diesel-engines-2040/>
6. 資源エネルギー庁「石油精製・流通研究会(第 1 回)」配布資料（平成 28 年 10 月 24 日）
http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy_environment/sekiyu_seisei/pdf/001_04_00.pdf
7. 国土交通省プレスリリース「国際海事機関、世界の全海域での船舶燃料油の硫黄分規制を 2020 年から強化」（平成 28 年 10 月 31 日）
8. 国土交通省「第 1 回燃料油環境規制対応方策検討会議」（平成 29 年 2 月 28 日）資料
http://www.mlit.go.jp/maritime/maritime_fr7_000010.html
9. IEA, “World Energy Outlook 2016”.
<http://www.iea.org/newsroom/news/2016/november/world-energy-outlook-2016.html>
10. BP, “BP Energy Outlook 2017 edition”.
<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook.html>
11. 「新版 石油精製プロセス」（石油学会）, 2014, p.50.
12. エネルギー白書 2017 概要版、資源エネルギー庁（2017）.
13. “今日の石油産業 2016”、石油連盟（2016）.
14. Furimsky E., Massoth F.E., Catal. Today, 52, 1999, p.381.
15. 稲村和浩、小鹿博道、平野智章、小泉直人、占部善久、山田宗慶、第 35 回石油・石油化学討論会予稿集, 2005, p.54.
16. Brackett A., Oil and Gas J., 106, 2008, p.34.
17. 井上慎一、高塚透、石油学会誌, 42(6), 1999, p.365.
18. Song C, Ma X., Appl. Catal. B Environ., 41, 2003, p.207.
19. 藤川貴志、触媒, 52(1), 2010, p.27.
20. Choi K-H., Korai Y., Mochida I., Prepr. Pap., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 48, 2003, p.653.
21. 石油産業活性化センター成果報告書（平成 11 年度）C2.1.3.

22. 矢澤滋夫、Motor Ring, No.35, 2012, p.5.
23. 宮川達郎、中島隆弘、久保雅大、須賀亮介、Panasonic Technical Journal, 57(1), 2011, p.20.
24. (一財) 石油エネルギー技術センター：JCAP 報告書 (2001 年 9 月)
http://www.pecj.or.jp/japanese/jcap/jcap1/pdf/jcap1_H130906/jcap08_04.pdf
25. 北英紀、阿部晃、表面科学、29(10), 2008, p.607.
26. 経済産業省石油製品品質専門委員会 (2000 年 11 月)
<http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g01108aj.pdf>
27. 東京都「環境基本計画」(2002 年 1 月).
28. 総合資源エネルギー調査会 石油部会 石油製品品質小委員会「今後の自動車用燃料品質のあり方について (第二次答申)」(2003 年 8 月).
29. Choi K-H., Korai Y, Mochida I., Prepr Pap - Am Chem Soc, Div Fuel Chem., 48, 2003, p.653.
30. Mochida I., Choi, K-H., J. Jpn. Petrol. Inst., 47(3), 2004, p.145.
31. 磯田隆聡、馬攸良、持田勲、石油学会誌、37(4), 1994, p.368.
32. 加部利明、川田襄、水素化精製 (アイピーシー)、p.187.
33. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S., Catal. Today, 153, 2010, p.1.
34. Al-Barood A., Stanislaus A., Fuel Process Technol., 88, 2007, p.309.
35. Zeuthen P., Knudsen K.G., Whitehurst D.D., Catal. Today, 65, 2001, p.307.
36. Laredo G.C., Altamirano E., Reyes J.D., Appl. Catal. A, 243, 2003, p.207.
37. Ancheyta-Juárez J., Aguilar-Rodríguez E., Salazar-Sotelo D., Betancourt-Rivera G., Leiva-Nuncio M., Appl. Catal. A Gen., 180, 1999, p.195.
38. Topsøe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Mørup S., J. Catal., 68, 1981, p.433.
39. Wivel C., Candia R., Clausen B.S., Mørup S., Topsøe H., J. Catal., 68, 1981, p.453.
40. Raybaud R., Hafner J., Kresse G., Kasztelan S., Toulhoat H., J. Catal., 190, 2000, p.128.
41. Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E., "Hydrotreating Catalysis Science and Technology", Springer, 1996.
42. 岡本康昭、ペトロテック, 35(5), 2012, p.59.
43. Bouwens S., van Zon F., van Dijk M., van der Kraan A., de Beer V., van Veen J., Koningsberger D., J. Catal., 146, 1994, p. 375.
44. Besenbacher F., Brorson M., Clausen B.S., Helveg S., Hinnemann B., Kibsgaard J., Lauritsen J.V., Moses P.G., Nørskov J.K., Topsøe H., Catal. Today, 130, 2008, p.86.
45. https://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe_brimming_act_he.ashx_.pdf
46. Temel B., Tuxen A.K., Kibsgaard J., Topsøe N-Y., Hinneman B., Knudsen K.G., Topsøe H., Lauritsen J.V., Besenbacher F., J. Catal., 271, 2010, p.280.

47. Moses P.G., Hinnemann B., Topsøe H., Nørskov J.K., *J. Catal.*, 248, 2007, p.188.
48. Kallinikos E., Bellos D.G., Papayannakos G.N., *Fuel*, 87, 2008, p.2444.
49. 山田宗慶、触媒、43, 2001, p.276.
50. Koh J-H., Lee J-J., Kim H., Cho A., Moon S.H., *Appl. Catal. B*, 86, 2009, p.176.
51. Callejas A.M., Martinez T.M., Blasco T., Sastre E., *Appl. Catal. A*, 218, 2001, p.181.
52. 小出隆太郎、後藤康仁、河端学、石田勝昭, 第 31 回石油・石油化学討論会, 2001, D27.
53. Zeuthen P., Cooper B.H., Clark F., Arters D., *Prep. Div. Petrol. Chem. ACS*, 39, 1994, p.632.
54. Koizumi N., Urabe Y., Hata K., Shingu M., Inamura K., Sugimoto Y., Yamada M., *J Jpn. Petrol. Inst.*, 48(4), 2005, p.204.
55. Wiwel P., Zeuthen P., Jacobson A.C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 68, 1991, p.257.
56. Zeuthen P., Bartholdy J., Wiwel P., Cooper B.H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 88, 1994, p.199.
57. Hauser A., Marafi A., Stanislaus A., Al-Adwani A., *Fuel*, 84, 2005, p.259.
58. Matsushita K., Hauser A., Marafi A., Koide R., Stanislaus A., *Fuel*, 83, 2004, p.1031.
59. Ferrari A.C., Robertson J., *Phys Rev. B*, 61, 2000, p.14095.
60. Kumata F., Seki H., Saito T., *Jpn. Petrol. Inst.*, 44(4), 2001, p.252.
61. Chuna Y.T., Stair P.C., *J. Catal.*, 213, 2003, p.39.
62. Li C., Stair P.C., *Catal. Today*, 33, 1997, p.353.
63. Wu Z., Stair P.C., *J. Catal.*, 237, 2006, p.220.
64. Guichard B., Roy-Auberger M., Dever E., Rebours B., Quoineaud A.A., Digne M., *Appl. Catal. A*, 367, 2009, p.1.
65. He S., Sun C., Yang X., Wang B., Dai X., Bai Z., *Chem. Eng. J.*, 163, 2010, p.389.
66. Li Y., Zhang C., Liu Y., Tang S., Chen G., Zhang R., Tang X., *Fuel*, 189, 2017, p.23.
67. Koizumi N., Urabe N., Inamura K., Itoh T., Yamada M., *Catal. Today*, 106, 2005, p.211.
68. Berhault G., Mehta A., Pavel A.C., Yang J., Rendon L., Yacaman M.J., *J. Catal.*, 198, 2001, p.9.
69. Janbroers S., Louwen N.J., Zandbergen W.H., Kooyman J.P., *J. Catal.*, 268, 2009, p.235.
70. van Doorn J., Moulijn J.A., Djega-Mariadassou G., *Appl. Catal.*, 63, 1990, p.77.
71. Richardson S.M., Nagaishi H., Gray M.R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1996, p.3940.

第 2 章

脱硫触媒の活性および劣化速度に及ぼす

軽油原料中の窒素化合物および芳香族化合物の影響

2. 1 諸言

第1章で述べたように、ディーゼルエンジンの燃料油として広く使用される 10 mass ppm 以下の軽油（超低硫黄軽油）は、軽油脱硫装置において、常圧蒸留装置から分留される直留軽油（SRGO）を高圧水素の共存下で硫化モリブデン系触媒と接触させることにより硫黄分を低減して製造される。軽油脱硫装置では、生成する軽油の硫黄分が規格値である 10 mass ppm を超えないように、通常、硫黄分 8 mass ppm 程度以下となる反応温度に調整して運転している。

軽油脱硫プロセスの原料は、SRGO だけでなく他の軽油留分も用いられている。産業構造転換に伴う産業用燃料の需要減退に伴い、重油基材に用いられていた接触分解軽油（LCO）と呼ばれる流動接触分解装置（Fluid Catalytic Cracking、FCC）から生産される軽油留分の一部を、軽油原料として用いている[1-3]。このとき、超低硫黄軽油に対して、LCO の硫黄分は 500~2,000 mass ppm と高いため、硫黄分を低減する必要がある。そのため、LCO は SRGO と混合して軽油脱硫プロセスの原料としている[1,4,5]。しかしながら、LCO を SRGO と混合した軽油原料（LCO 混合原料）を水素化脱硫すると、通常の SRGO のみを脱硫した場合に比べて触媒の脱硫活性の劣化速度が速くなることが報告されている[6]。劣化速度が速いと触媒寿命が短くなることから、軽油脱硫装置の処理量を低減する、反応温度を低くする、あるいは、触媒を短期間で交換する対応を取る。これらの対応による製油所の運転効率が低下を防ぐために、LCO 混合原料を用いる際、LCO の SRGO への混合比率をおよそ 15 vol%に制限して運転することを余儀なくされている[7]。

近年、省エネルギーおよび資源の有効活用の観点から、原油を精製する製油所内の各装置で製造される多種類の留分である中間製品を、より価値の高い製品の製造に活用することが求められてきている[8]。本論文の対象である軽油留分の中間製品には、熱分解軽油、水素化分解軽油、水素化精製軽油がある。熱分解軽油は熱分解装置で製造される軽油留分、水素化分解軽油は水素化分解装置で製造される軽油留分である。これらに対し、水素化精製軽油は、原油を蒸留して得られる各留分を水素化精製するプロセスにおいて副生する軽油留分の総称である。例えば、常圧残油や減圧残油を原料とする直接脱硫装置（RDS）から生成する直接脱硫軽油（RDS-GO）や、間接脱硫装置（VDS）から生成する間接脱硫軽油（VDS-GO）がある。これらは、C 重油あるいは A 重油の基材として用いられてきた。その理由は、重油の主基材である残油・アスファルト分の粘度および硫黄分より十分に低く、C 重油の粘度調整基材、あるいは、A 重油の主基材として適しているためである[9]。これら水素化精製軽油は、一度水素化脱硫された軽油留分であり、硫黄分は 200~2,000 mass ppm である。SRGO（硫黄分 5,000~20,000 mass ppm）より低いことから、水素化精製軽油は超低硫黄軽油を製造する原料に適している。なかでも、RDS 装置は軽油留分を副生する水素化精製装置の中で処理量が多いことから、中間製品のうち RDS-GO の占める割合は高い。一般的な製油所において、SRGO の量を 100 とした場合、RDS-GO の量は 15

程度、VDS-GO は 7 程度である。RDS-GO を重油基材でなく、軽油原料として用いることができる。製油所内で多く存在する中間製品を、より付加価値の高い製品にすることができる。

重油基材として用いられてきた RDS-GO や VDS-GO を、軽油原料としてより付加価値を高めるためには、RDS-GO や VDS-GO の性状が脱硫反応の触媒活性に及ぼす影響を明らかにする必要がある。軽油の脱硫反応において、原料中に共存する化合物が触媒の脱硫活性点に吸着することで、脱硫反応が阻害することが報告されている[10-17]。なかでも、窒素化合物は触媒の脱硫活性を低下させる作用が強い。これは、以下の実験結果から理解される。Zeuthen らは SRGO から窒素分を低減した軽油留分を脱硫した。窒素分を低減した軽油留分に、様々な窒素化合物を新たに添加すると脱硫触媒の脱硫活性が低下することを報告している[10]。Furimsky らは、塩基性の強い窒素化合物、例えばキノリンが触媒表面上に多く吸着すること、および、窒素化合物の側鎖の有無が触媒表面上への吸着量に影響を及ぼすことを報告している[11]。窒素化合物以外にも触媒の脱硫活性を低下させる成分がある。芳香族化合物を原料油中に添加すると、脱硫活性が低下したことが知られている[12]。例えば、デカン中にナフタレンを 20 vol%混合すると、触媒の脱硫活性が、混合しない場合の約 20%まで低下した。この結果は、原料油中に芳香族化合物が存在すると脱硫活性が低下することを示している。また、軽油留分中には、多様なタイプの有機硫黄化合物が含まれており、これらの水素化脱硫における反応性は異なっている。1. 3. 2 項の表 1. 4 に示したように、4,6 ジメチルジベンゾチオフェン (4,6-DMDBT) に代表される硫黄原子が立体的に囲われて脱硫しにくい「難脱硫性硫黄化合物」は、チオール類、スルフィド類、ならびに、立体的な障害のないチオフェン類の他有機硫黄化合物に比べて、硫黄原子を著しく除去しにくい[18]。

本章の目的は、脱硫触媒の活性および劣化速度に及ぼす軽油原料の窒素化合物および芳香族化合物の影響を明らかにすることである(第 1 章、目的 1)。その目的を達成するため、本章での課題を以下の 3 点とする。

①軽油留分中の窒素化合物および芳香族化合物を同定および定量する。そのため、二次元ガスクロマトグラフィーを用いる。

②脱硫触媒の脱硫活性および劣化速度に及ぼす軽油留分の混合の影響を明らかにする。そのため、固定床反応装置を用いて脱硫反応性評価試験および劣化挙動評価試験を行う。

③脱硫活性に及ぼす軽油留分中の窒素化合物、芳香族化合物、ならびに難脱硫性硫黄化合物の影響を明らかにする。そのため、軽油留分の性状と脱硫反応性との相関分析を行う。

これまで SRGO に混合されてきた LCO と、本研究で着目する RDS-GO との間で、これらの化合物の種類や量が異なれば、LCO 混合原料の脱硫反応における脱硫触媒の長寿命化することが期待できる。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 原料油の性状

本章の実験に用いた原料油の性状を、表 2. 1 に示す。SRGO は、中東系原油を蒸留し、沸点 200℃から 370℃の留分である。LCO は、脱硫した中東系残油を FCC 装置にて分解して得た生成油のうち、沸点 180℃から 380℃の留分である。RDS-GO-A、-B、ならびに-C は、3つの製油所においてそれぞれ原料、触媒、運転条件の異なる RDS 装置から得た。これら 3つの RDS 装置においてそれぞれ中東系常圧残油が脱硫されている。脱硫残油の硫黄分は、RDS-GO-A (0.5 mass%) > B (0.1 mass%) > C (0.08 mass%) の順であり、RDS-GO-A、-B、ならびに-C は、脱硫残油を製造する際に副生する軽油留分である。VDS-GO は、減圧軽油脱硫装置から得た。VDS 装置が硫黄分 0.2 mass%の脱硫減圧軽油を製造する際に副生する軽油留分である。

脱硫反応性評価試験の原料には、LCO、VDS-GO ならびに RDS-GO と SRGO とを混合した原料油を用いた。具体的には、混合原料油 MIX-D、-E、-F、-G、ならびに-H は、LCO、VDS-GO、RDS-GO-A、RDS-GO-B、ならびに RDS-GO-C をそれぞれ 15 vol%と、SRGO 85 vol%とを混合して調製した。この混合比率は、現状の軽油脱硫装置における代表的な LCO 混合比率を用いた。混合原料の混合比率および性状を表 2. 2 に示す。

表2. 1 脱硫反応性試験に用いた軽油留分の性状

項目	SRGO	LCO	VDS-GO	RDS-GO-A	RDS-GO-B	RDS-GO-C	試験方法または分析方法
硫黄分 (mass ppm)	10,500	4,100	870	730	180	80	XRF法
4,6ジメチルシベンゾチオフェン (mass ppm)	155	115	105	68	80	21	GC-SCD法
窒素分 (mass ppm)	110	470	250	350	83	64	ASTM D3228
塩基性窒素分 (mass ppm)	50	40	100	190	56	43	UOP 269
芳香族分 (vol%)	26	77	44	43	38	42	JPI-5S-49
多環芳香族分 (vol%)	12	60	13	10	4	3	JPI-5S-49
密度 (15℃, g cm ⁻³)	0.8511	0.9493	0.8769	0.8738	0.8609	0.8596	JIS K2249
蒸留性状90%流出温度 (℃)	345.0	351.5	389.5	365.0	331.0	284.5	ASTM D86

表2. 2 混合原料の調製における混合比率および混合原料の性状

混合軽油原料	SRGO	MIX-D	MIX-E	MIX-F	MIX-G	MIX-H	試験方法または分析方法
混合割合	SRGO 100%	SRGO 85vol% / LCO 15vol%	SRGO 85vol% / VDS-GO 15vol%	SRGO 85vol% / RDS-GO-A 15vol%	SRGO 85vol% / RDS-GO-B 15vol%	SRGO 85vol% / RDS-GO-B 15vol%	
硫黄分 (mass ppm)	10,500	9,600	9,200	9,100	9,000	8,800	XRF法
4,6ジメチルジベンゾチオフェン (mass ppm)	155	139	140	142	139	139	GC-SCD法
窒素分 (mass ppm)	110	170	130	146	120	110	ASTM D3228
塩基性窒素分 (mass ppm)	50	44	53	70	47	46	UOP 269
芳香族分 (vol%)	26	33	28	29	28	28	JPI-5S-49
多環芳香族分 (vol%)	12	19	12	12	11	11	JPI-5S-49
密度 (15℃、g cm ⁻³)	0.8511	0.8658	0.8550	0.8527	0.8529	0.8550	JIS K2249
蒸留性状90%流出温度 (℃)	345.0	346.0	350.5	345.0	345.5	346.0	ASTM D86

2. 2. 2 二次元ガスクロマトグラフィー (2D-GC) 分析による窒素化合物および芳香族化合物の同定・定量

SRGO、LCO、RDS-GO-A、ならびに VDS-GO の組成は、二次元ガスクロマトグラフィー装置 (ZEOX 社、KT2006、以下 2D-GC) を用いて決定した。カラムは 2 種類：非極性カラム BPX-5 (30 m × 0.25 mm, i.d. 0.25 μm) および極性カラム BPX-50 (2 m × 0.1 mm, i.d. 0.1 μm) を用いた。ヘリウムガスをキャリアーガスとし、流通速度は 2.58 mL/min とした。窒素化合物の検出には化学発光窒素検出器 (NCD)、炭化水素の検出には水素炎イオン化検出器 (FID) を用いた。

2. 2. 3 軽油留分の脱硫反応性評価試験

軽油留分の水素化脱硫反応は高圧固定床反応装置を用いて行った。市販の軽油脱硫向け CoMo/Al₂O₃ 系脱硫触媒 A (Mo: 15.0 mass%, Co: 3.0 mass%, Al₂O₃ 担体) 100 mL をカーボランダムで希釈し、反応器に充填した。触媒上のモリブデンを硫化するため、水素化脱硫反応前に、硫化モリブデンに硫化するのに必要な量の 3 倍の硫化剤を流通して硫化した。この硫化した触媒に軽油原料と水素を接触させ、水素化脱硫反応を行った。

脱硫反応性評価試験は、高圧水素存在下で行った。試験条件は、水素圧 5.5 MPaG (ゲージ圧)、液空間速度 (Liquid Hourly Space Velocity, LHSV) 1.0 h⁻¹、水素油比 250 NL/L とした。反応温度は 340°C、350°C、360°C、370°C とした。水素化脱硫の結果生じた生成油中の溶存硫化水素は、室温で 8 時間窒素バブリング処理して除去した。なお残存する生成油の硫黄分濃度は PANalytical 社の X 線蛍光分析装置 (X-Ray Fluorescence, XRF、装置名 Axios) を用いて 0.1 mass ppm オーダーまで測定した。

脱硫反応速度は、第 1 章で述べたように、多様な反応性を持つ硫黄化合物を一括して取り扱うと便利である。見かけの脱硫反応速度は、硫黄濃度の n 次に依存すると仮定し、式 (1. 2) にしたがって計算される[19]。

$$-\frac{dS}{dt} = k_{HDS} \cdot S^n \quad (1. 2)$$

このとき、式 (1. 2) において、 $-\frac{dS}{dt}$ は脱硫反応速度、 k_{HDS} は脱硫反応速度定数、 S は硫黄濃度を示す。Al-Barood らの報告[20]から、軽油脱硫反応における反応次数は硫黄濃度に対して 1.5 次とし、式 (1. 2) から式 (2. 1) を導いた。

$$k_{HDS} = 2 \times LHSV \times \left(\frac{1}{\sqrt{S_p}} - \frac{1}{\sqrt{S_f}} \right) \quad (2. 1)$$

式（2. 1）における各反応温度における反応速度定数 k_{HDS} ($L^{0.5} \cdot mol^{0.5} \cdot h^{-1}$) は、原料油の硫黄濃度 $S_f(mol/L)$ 、生成油の硫黄濃度 $S_p(mol/L)$ 、ならびに、 $LHSV(h^{-1})$ から、により求めた。続いて、各反応の熱力学温度 $T(K)$ の逆数における反応速度定数 k_{HDS} ($L^{0.5} \cdot mol^{0.5} \cdot h^{-1}$) のアレニウスプロットの式（2. 2）から、頻度因子 A ($L^{0.5} \cdot mol^{0.5} \cdot h^{-1}$) および見かけの活性化エネルギー $E(kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ を求めた。

$$\ln k_{HDS} = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2. 2)$$

さらに、式（2. 3）から生成油の硫黄分を 8 mass ppm とするのに必要な補正反応温度 $T_{8ppm}(K)$ を算出した。

$$T_{8ppm} = - \frac{1}{\frac{1}{T} - \frac{R}{E} \cdot \ln \frac{k_{8ppm}}{k_{HDS}}} \quad (2. 3)$$

2. 2. 4 LCO 混合原料および RDS-GO 混合原料の劣化挙動評価試験

表 2. 2 に示した LCO 混合原料 MIX-D および RDS-GO 混合原料 MIX-F を軽油原料とし、高圧固定床反応装置に充填した脱硫触媒 A を用いて、水素存在下でこれらの原料と接触させることにより、脱硫反応の劣化挙動評価試験を行った。劣化挙動評価試験は、脱硫反応性評価試験（約 500 時間）に引き続いて実施し、2,300 時間まで劣化挙動を継続的に行った。劣化挙動評価試験においては、生成油中の硫黄濃度が 8 mass ppm 付近になるように反応温度を調整した。ここで、脱硫反応の劣化挙動は、実際の生成油中の硫黄濃度の値から、そのときの触媒層温度を生成油中の硫黄濃度を 8 mass ppm とするための補正反応温度 T_{8ppm} に補正して評価した。補正に用いる脱硫反応の見かけの活性化エネルギーは、脱硫反応性評価試験結果から、式（2. 2）を用いて算出した E の値 $113 kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ を用いた。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 軽油留分中の窒素化合物および芳香族化合物の種類および濃度と割合

SRGO、LCO、VDS-GO ならびに RDS-GO-A に含まれる窒素化合物および芳香族化合物の種類および濃度と割合を、2D-GC を用いて調べた。

軽油原料中に含まれる窒素化合物の種類について、SRGO、LCO、VDS-GO ならびに RDS-GO-A の 2D-GC/NCD 分析チャートを、それぞれ図 2. 1 (a) ～ (d) に示す。

図 2. 1 (a) に示す分析結果から、SRGO には 4 種類の窒素化合物、アニリン類、キノリン類、インドール類、カルバゾール類が含まれていた。図 2. 1 (b) の結果から、LCO は 2 種類の窒素化合物、インドール類およびカルバゾール類が含まれていた。一方、VDS-GO および RDS-GO-A には、2 種類の窒素化合物、アニリン類およびカルバゾール類が含まれていた (図 2. 1 (c) および (d))。

同定した窒素化合物の種類を表 2. 3 に示す。SRGO に含まれる 4 種類の窒素化合物の濃度の序列は、カルバゾール類 (55 mass ppm) > アニリン類 (33 mass ppm) > インドール類 (12 mass ppm) ≒ キノリン類 (10 mass ppm) であった。LCO 中の窒素化合物は、カルバゾール類が 366 mass ppm、インドール類が 97 mass ppm、アニリン類が 7 mass ppm であった。VDS-GO 中の窒素化合物のうち、カルバゾール類が 207 mass ppm、アニリン類が 43 mass ppm であった。これに対し、RDS-GO-A 中の窒素化合物は、アニリン類が 171 mass ppm、カルバゾール類が 179 mass ppm と、ほぼ同量含まれることがわかった。

ここで、窒素化合物を塩基性の強さによって、2つのタイプに分類した。一方は、窒素化合物中の窒素原子の非共有電子対が芳香族の共鳴構造に関与しないピリジン類、キノリン類、ならびにアニリン類である。これらは、塩基性が強く、「塩基性窒素化合物」に分類されている。もう一方は、非共有電子対が分子中の芳香族環と共鳴して安定化に寄与する電子構造を持つ、インドール類やカルバゾール類である。これらの窒素化合物は、塩基性が弱く、「非塩基性窒素化合物」に分類されている[6]。この分類によれば、SRGO、VDS-GO ならびに RDS-GO-A は、「塩基性窒素化合物」および「非塩基性窒素化合物」を含むのに対し、LCO は主に「非塩基性窒素化合物」で、わずかに「塩基性窒素化合物」を含んでいた。非塩基性窒素化合物の濃度は、LCO (466 mass ppm) と、VDS-GO (207 mass ppm) および RDS-GO-A (179 mass ppm) との間であった。さらに、LCO 中の非塩基性窒素化合物はインドール類およびカルバゾール類から成るのに対して、VDS-GO および RDS-GO-A 中の非塩基性窒素化合物は、カルバゾール類のみであった。

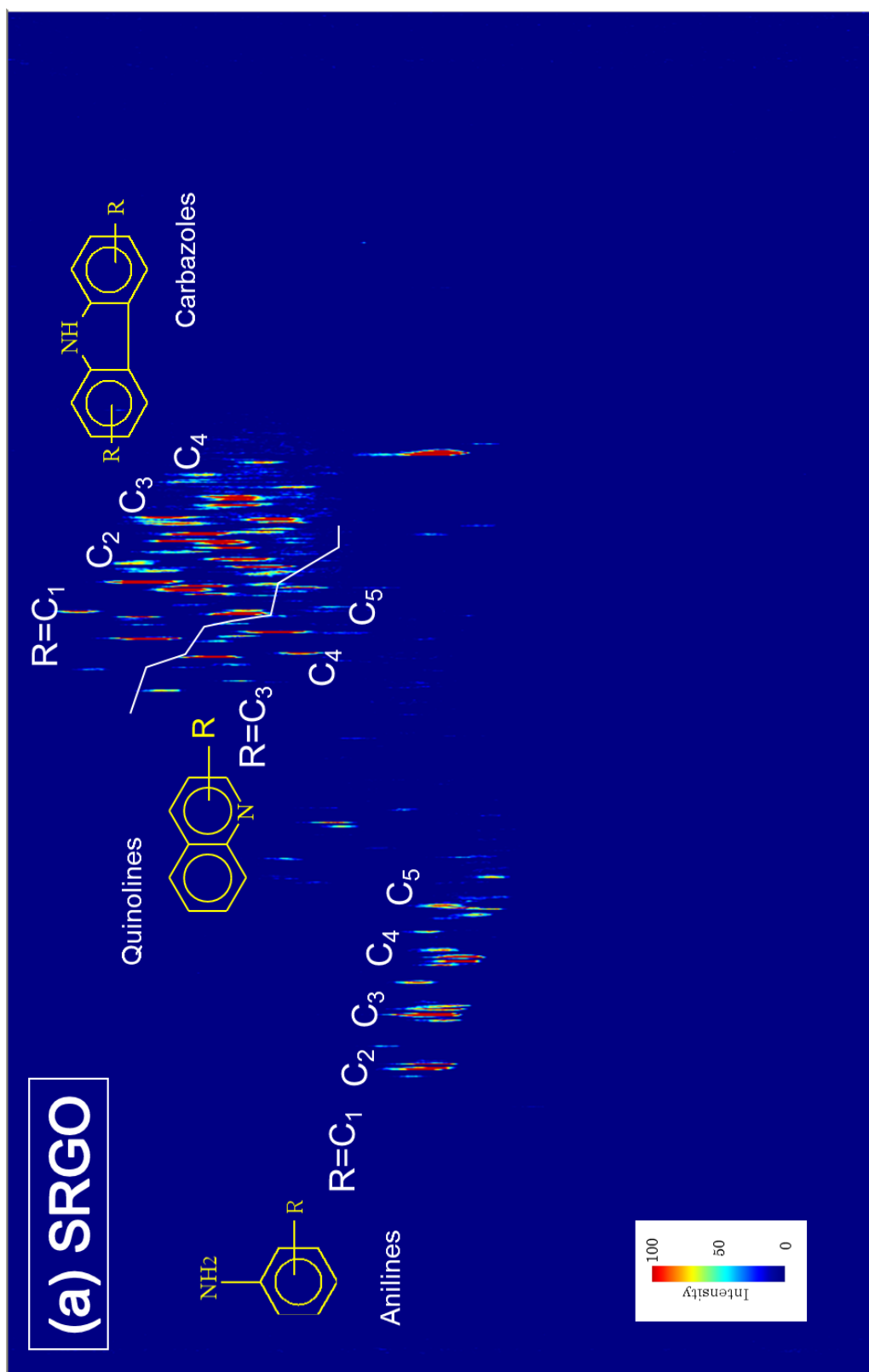


図 2. 1 (a) SRGO の 2D-GC/NCD 分析チャート

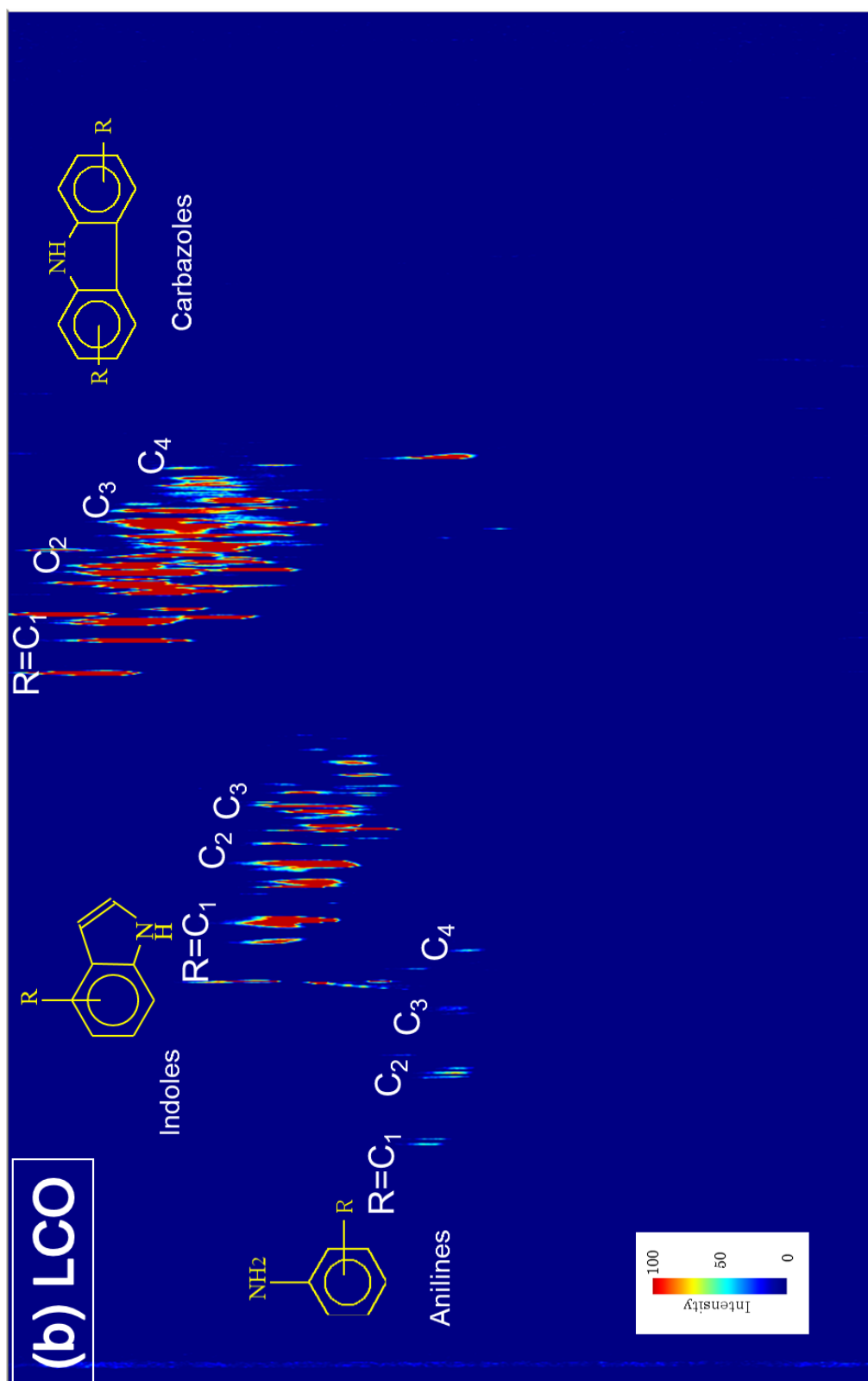


図 2. 1 (b) LCO の 2D-GC/NCD 分析チャート

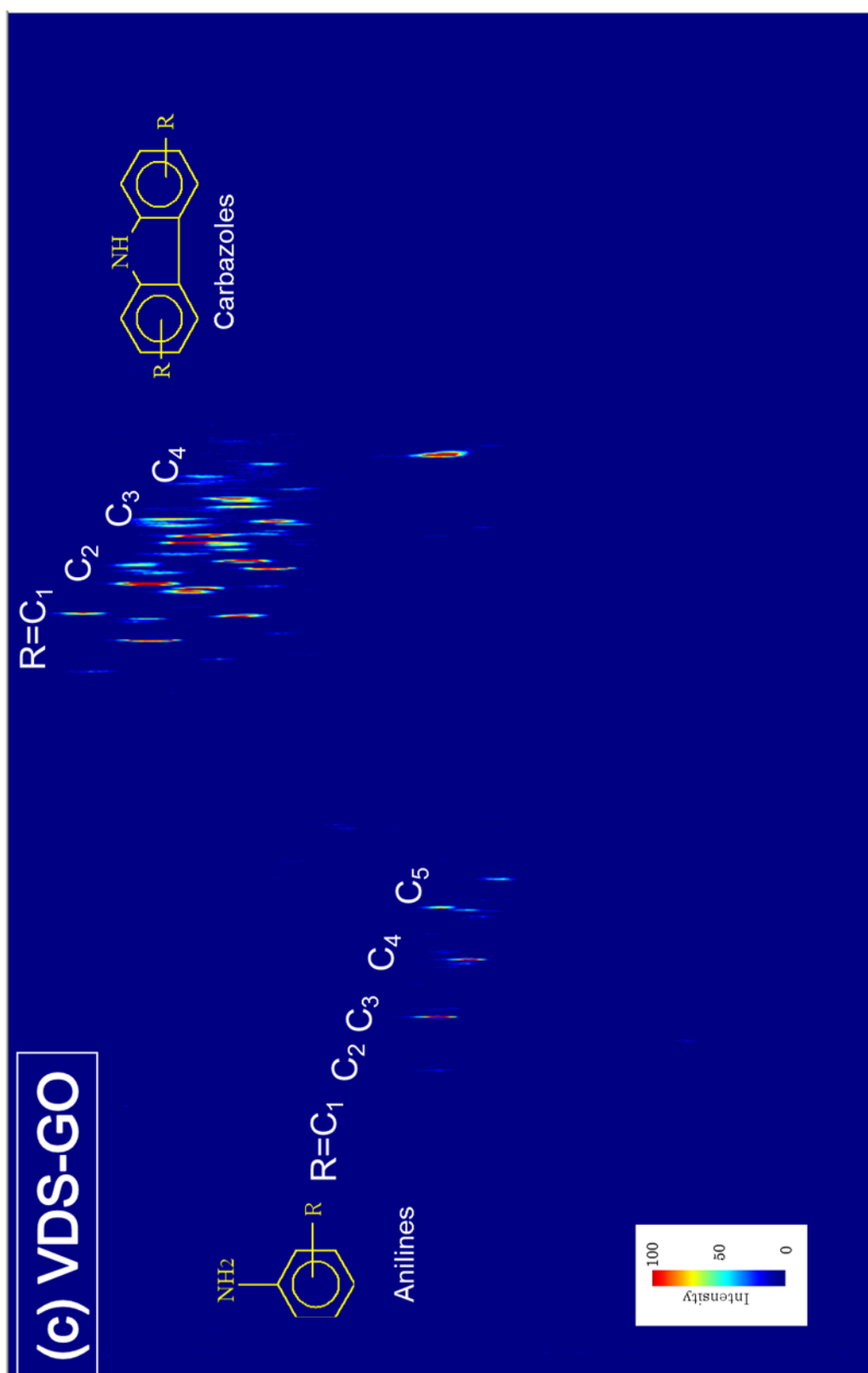


図 2. 1 (c) VDS-GO の 2D-GC/NCD 分析チャート

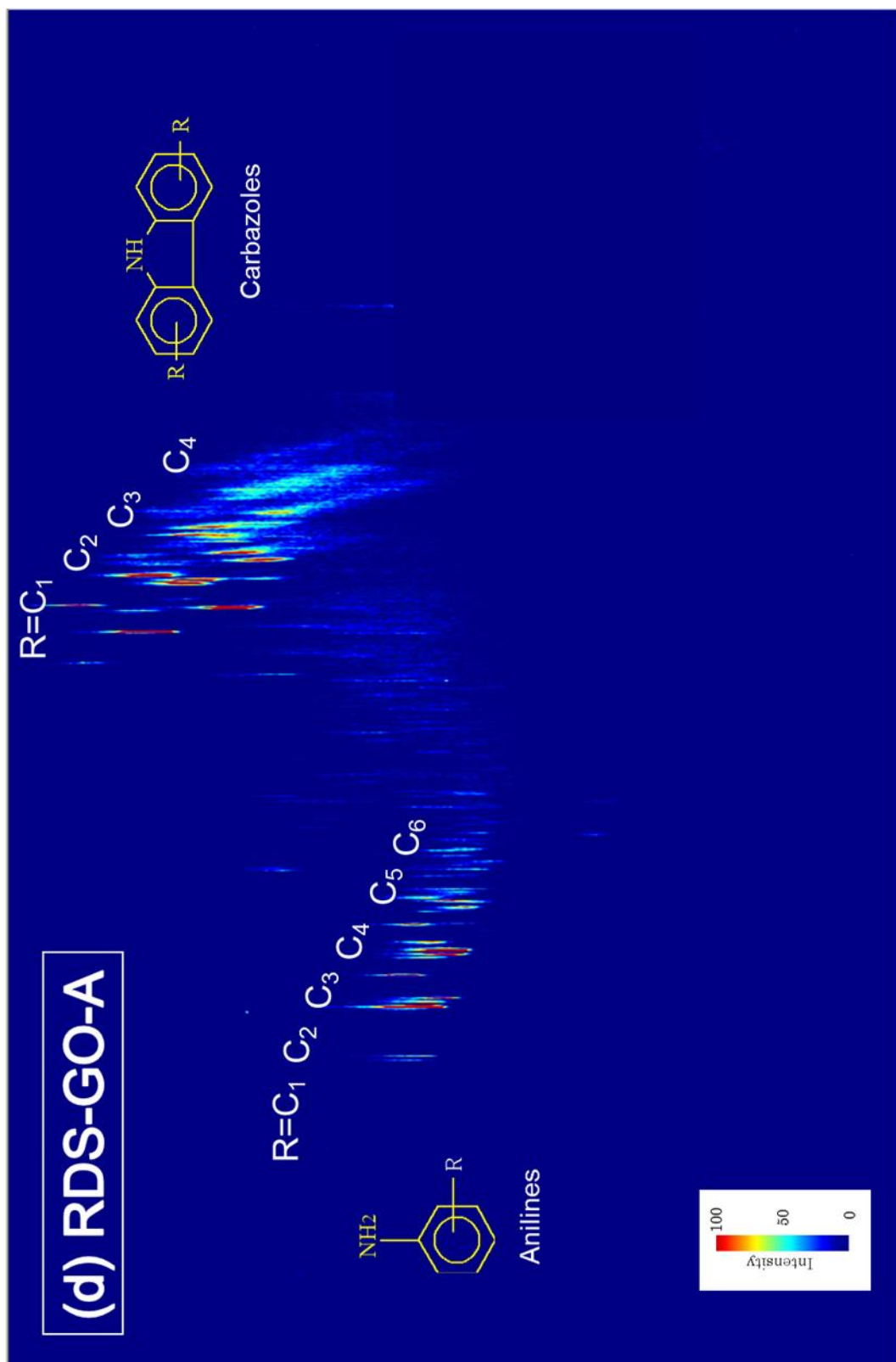


図 2. 1 (d) RDS-GO-A の 2D-GC/NCD 分析チャート

表2. 3 2D-GC/NCD 分析により分類した軽油留分中の窒素化合物の種類

窒素化合物の種類		窒素含有量 (mass ppm)			
		SRGO	LCO	VDS-GO	RDS-GO-A
塩基性窒素化合物	アニリン類	33	7	43	171
	キノリン類	10	0	0	0
	インドール類	12	97	0	0
非塩基性窒素化合物	カルバゾール類	55	366	207	179
	合計	110	470	250	350

軽油原料中に含まれる芳香族化合物の種類について、SRGO、LCO、VDS-GO ならびに RDS-GO-A の 2D-GC/FID 分析チャートを、それぞれ図 2. 2 (a) ~ (d) に示す。これらの測定結果から、軽油留分中の炭化水素を、パラフィンおよびナフテンから成る飽和炭化水素 (Saturates)、1 環芳香族類 (1-Ring aromatics)、2 環芳香族類 (2-Ring aromatics)、ならびに、3 環芳香族類 (3-Ring aromatics) に分類した。図 2. 2 (a) の分析結果から、SRGO には、飽和炭化水素、1 環芳香族類、2 環芳香族類、ならびに、3 環芳香族類の 4 種類が含まれていた。図 2. 2 (b) から、LCO には 2 環芳香族類および 3 環芳香族類が含まれ、1 環芳香族および飽和炭化水素がわずかに含まれていた。図 2. 2 (c) および図 2. 2 (d) から、VDS-GO および RDS-GO-A には、飽和炭化水素および 1 環芳香族が多く含まれ、2 環芳香族が含まれていた。しかし、3 環芳香族はほとんど含まれていなかった。

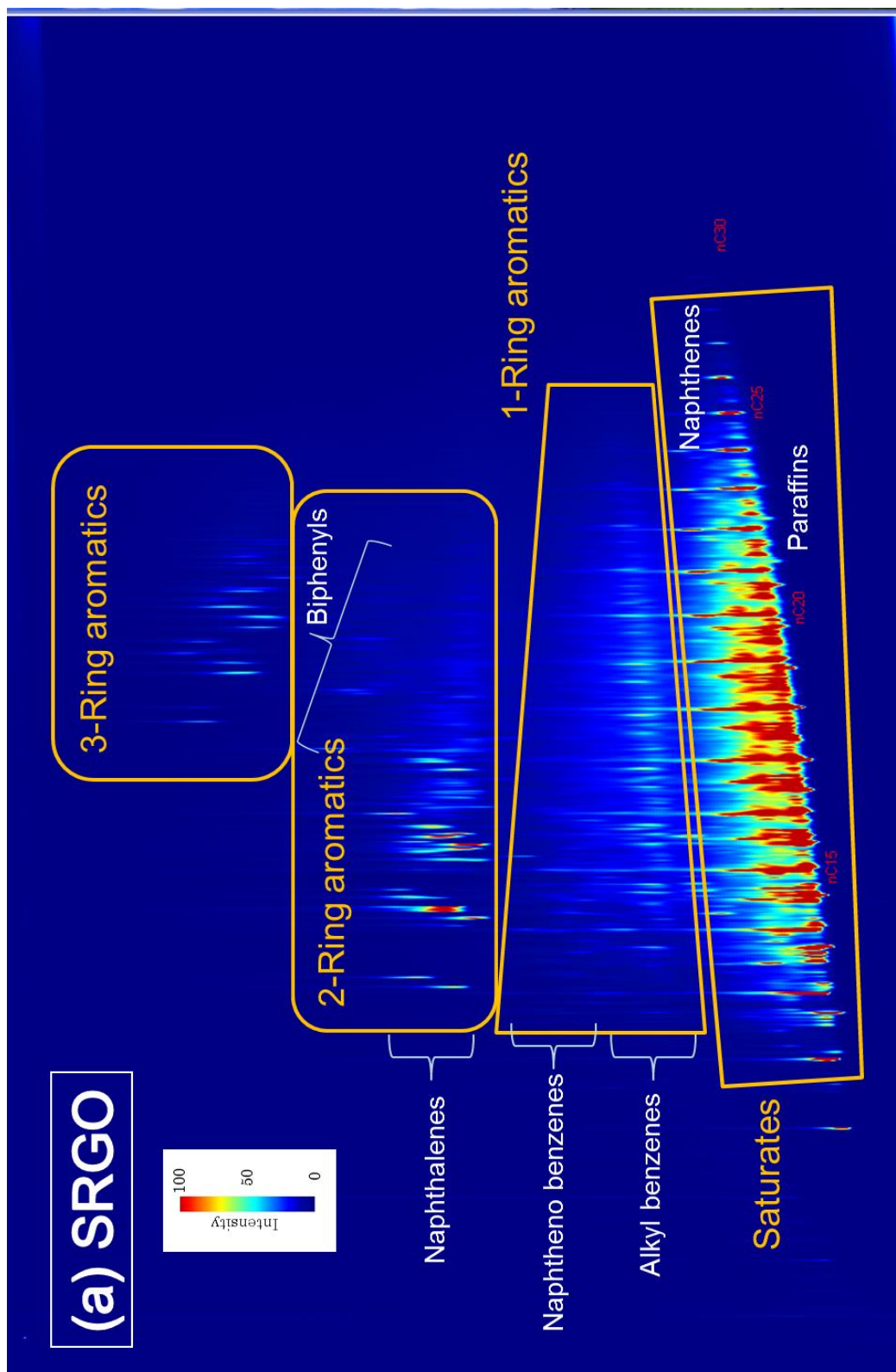


図 2. 2 (a) SRGO の 2D-GC/FID 分析チャート

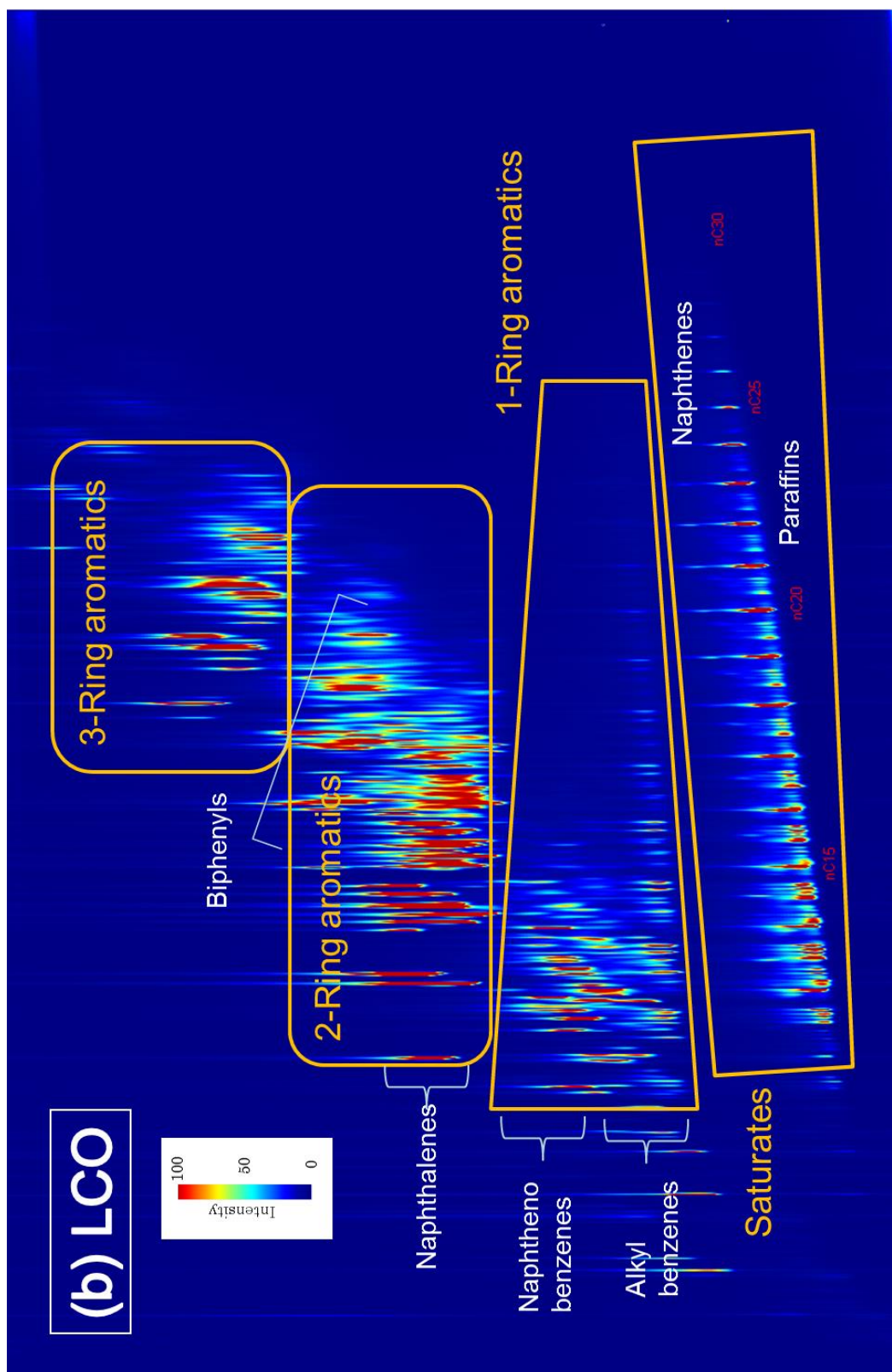


図 2. 2 (b) LCO の 2D-GC/FID 分析チャート

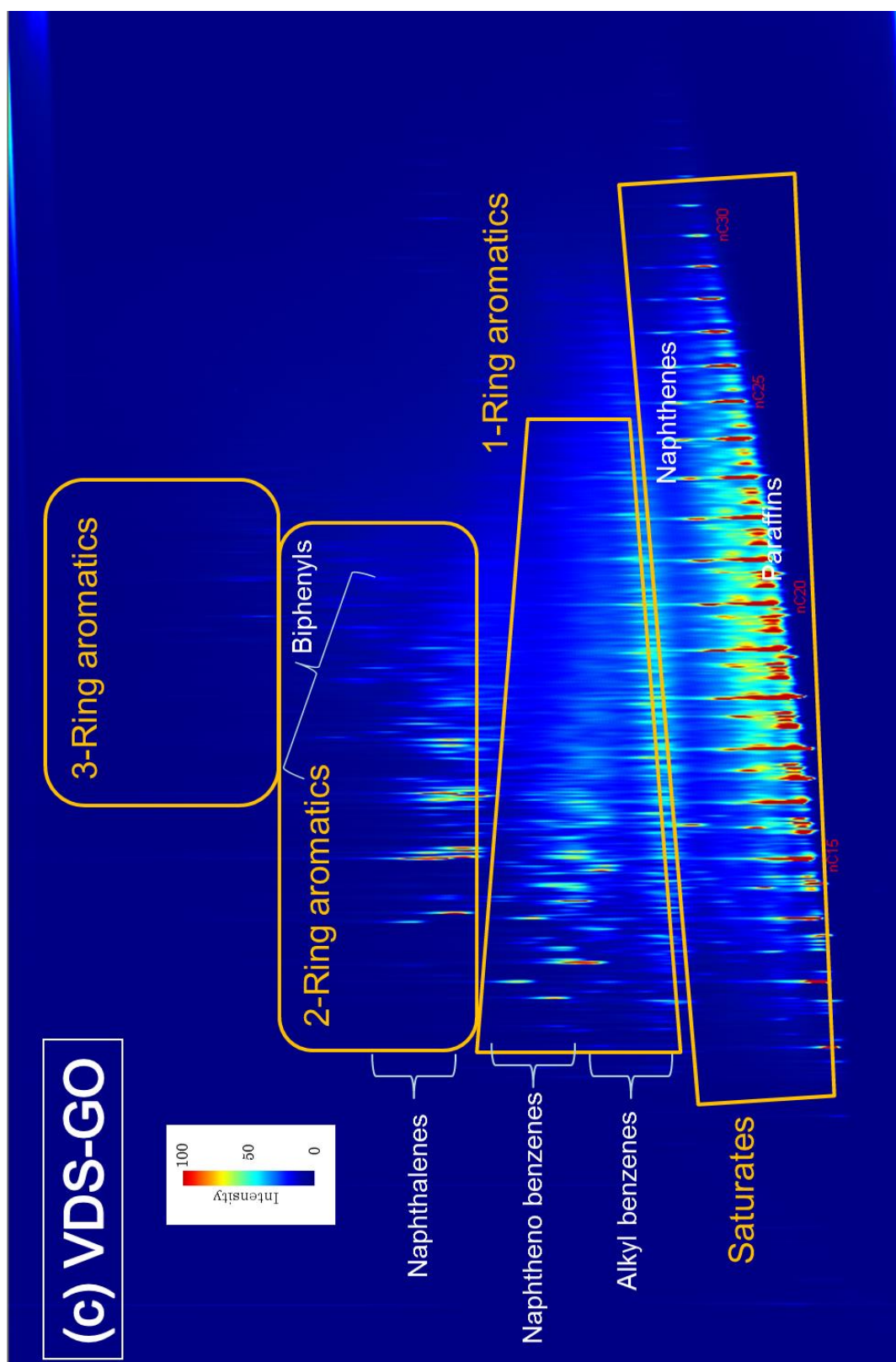


図 2. 2 (c) VDS-GO の 2D-GC/FID 分析チャート

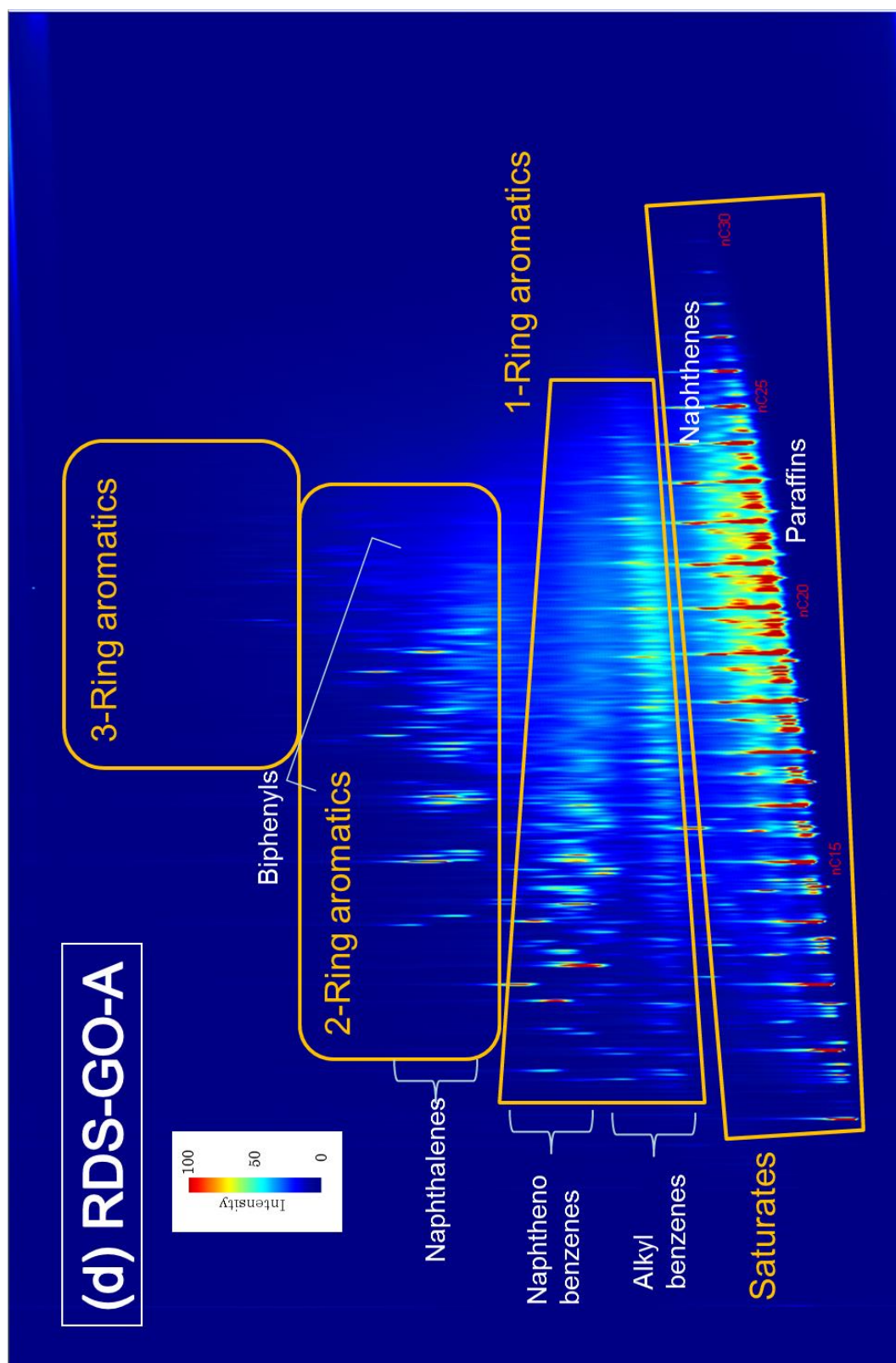


図 2. 2 (d) RDS-GO-A の 2D-GC/FID 分析チャート

2D-GC/FID 分析結果から決定した炭化水素の種類とその割合を表 2. 4 に示す。SRGO 中には芳香族炭化水素がおよそ 20 vol%、飽和炭化水素がおよそ 80 vol%含まれていた。これに対し、LCO 中には、芳香族炭化水素がおよそ 80 vol%、飽和炭化水素がおよそ 20 vol%含まれていた。LCO 中に含まれる芳香族化合物の多くは、2 環や 3 環等の多環芳香族化合物であった。これらの結果は、Calemma の結果（芳香族炭化水素およそ 75 vol%：飽和炭化水素 25 vol%）と類似している[21]。したがって、本論文における実験結果に基づく提案は、一般的な製油所に適用可能と考えられる。

一方、VDS-GO や RDS-GO-A については、芳香族炭化水素と飽和炭化水素の割合は、両油種いずれもおおよそ 60 vol%：40 vol%であった。VDS-GO や RDS-GO-A いずれについても、単環の芳香族化合物、すなわち、アルキルベンゼン類や 1 環ナフテノベンゼン類または 2 環ナフテノベンゼン類がおよそ 30 vol%であったのに対して、多環芳香族化合物がおよそ 10vol%であった。

LCO と VDS-GO および RDS-GO-A とでは、芳香族化合物の種類と割合が異なっていた。これは、軽油留分が生成する際の水素分圧の違いによると推測される。FCC 装置では、水素分圧が 0.2 MPa 程度と低い。このため、分解反応の結果生じるラジカルや不飽和結合は水素化されにくく、芳香環の形成によって安定化されて LCO 中には芳香族化合物、中でも多環芳香族化合物が多く含まれたと考えられる。これに対し、VDS 装置および RDS 装置では、水素分圧が 5~15 MPa の高圧で存在する。そのため、分解反応の結果生じるラジカルや不飽和結合は速やかに水素で水素化され、芳香環の形成や芳香環の縮合が進行しにくいことから、VDS-GO や RDS-GO-A 中には多環芳香族が少ないと考えられる。

以上のことから、2D-GC 分析の結果では、SRGO、LCO、VDS-GO、ならびに RDS-GO の軽油留分の間に、窒素化合物および芳香族化合物の種類および濃度と割合に違いがあることがわかった。

表2.4 2D-GC/FID 分析により分類した軽油留分中の炭化水素の種類

炭化水素の種類		割合 (vol%)				
		SRGO	LCO	VDS-GO	RDS-GO-A	
飽和炭化水素	パラフィン類	ノルマル-パラフィン類	31.4	6.5	22.6	22.4
		イソ-パラフィン類	29.7	9.5	21.6	20.6
	ナフテン類	1 環ナフテン類	13.6	3.7	13.8	13.2
		2 環ナフテン類	2.4	0.9	2.3	2.8
	1 環芳香族類	アルキルベンゼン類	8.8	7.2	16.3	15.2
		1 環ナフテノベンゼン類	4.8	8.5	11.2	11.7
		2 環ナフテノベンゼン類	0.1	0.1	0.2	5.2
		ナフタレン類	4.9	39.9	5.4	3.0
	2 環芳香族類	ビフェニル類	2.2	10.5	3.9	3.6
		アセナフテン類	1.0	4.6	1.5	1.5
芳香族炭化水素	3 環芳香族類	1.0	7.9	1.0	0.8	
	4 環芳香族類	0.0	0.7	0.1	0.0	

2. 3. 2 脱硫活性に及ぼす窒素化合物、芳香族化合物、ならびに、硫黄化合物の影響

脱硫反応における触媒活性に及ぼす窒素化合物および芳香族化合物の影響を調べるため、脱硫反応性評価試験を行った。SRGO 単独原料油および混合原料油のうち、MIX-D (LCO 混合原料) を用いたときの生成油中の硫黄濃度と反応温度との関係を図 2. 3 に示す。反応温度の上昇に伴い、生成油中の硫黄分が低下した。この試験結果について、式 (2. 3) に基づくアレニウスプロットを図 2. 4 に示す。この結果から、各反応温度における熱力学温度の逆数 (T^{-1}) と脱硫反応速度定数の対数 ($\ln k_{HDS}$) との関係は線形で示されることがわかった。このことは、式 (2. 2) により、脱硫反応速度定数の対数が脱硫反応の熱力学温度の逆数で表せることを示している。

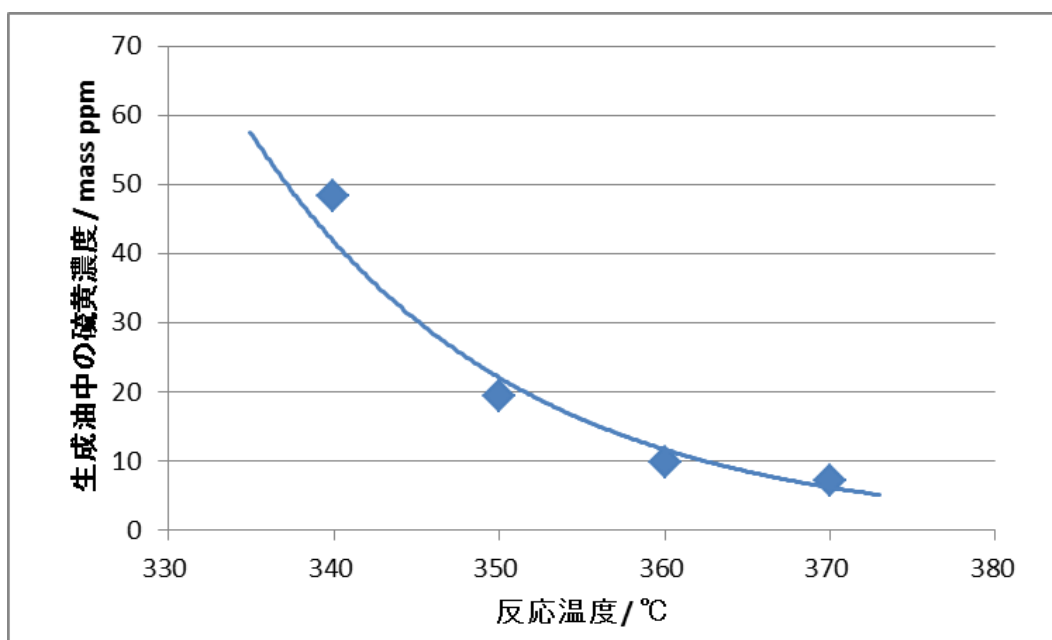


図 2. 3 MIX-D の脱硫反応性評価試験における生成油中の硫黄濃度と反応温度との関係

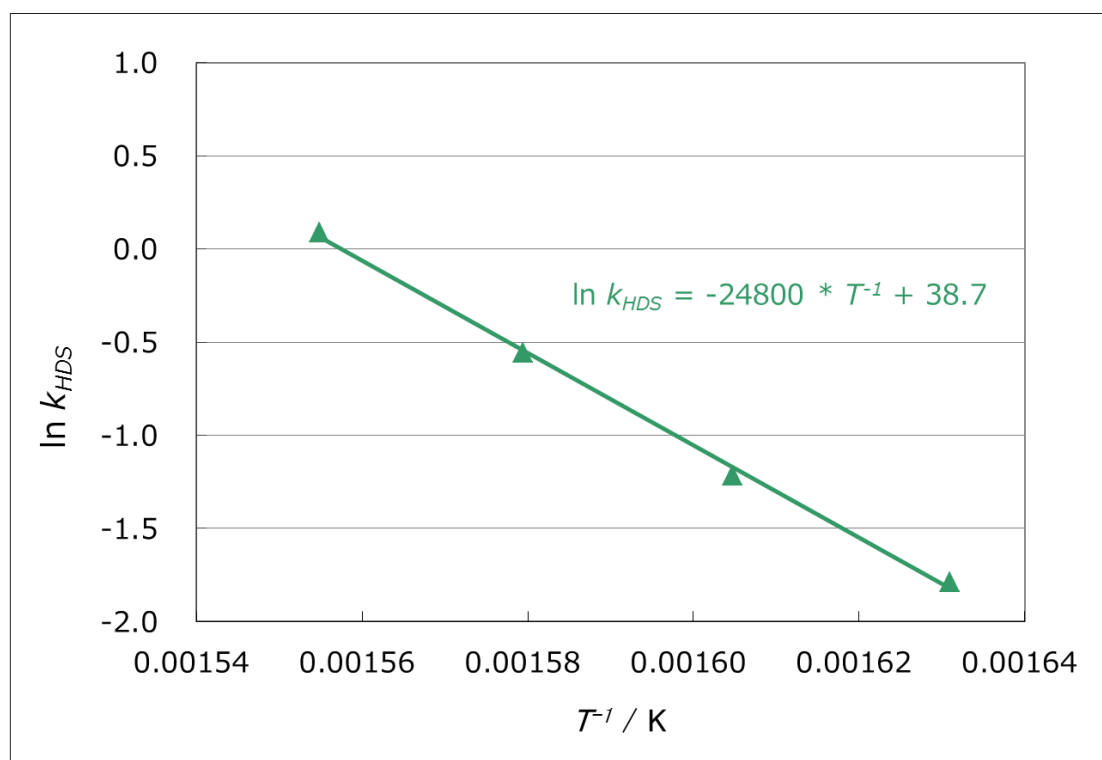


図 2. 4 MIX-D の脱硫反応性評価試験結果についてのアレニウスプロット

そこで、各混合原料についての脱硫反応性試験結果から、式（2. 1）～（2. 3）を用いて、生成油中の硫黄分を 8 mass ppm まで低減するために必要な補正反応温度 T_{8ppm} を算出した。その結果を図 2. 5 に示す。この図において T_{8ppm} が高いほど、原料油の脱硫反応性が低いことを示している。ここで、SRGO を原料油として用いた場合、 T_{8ppm} は 625 K（352℃）であった。一方、LCO 混合原料 MIX-D の場合、 T_{8ppm} は 638 K（365℃）であった。この結果は、LCO 混合原料 MIX-D の T_{8ppm} は SRGO のそれに比べて +13 K 高いことを示している。通常の軽油水素化脱硫装置においては、運転初期から終期の温度上昇が 40 K 程度である。13 K の反応温度上昇は、運転初期からの終期にかけての温度上昇の約 1/3 に相当する。実際の軽油脱硫装置において、 T_{8ppm} はほぼ一定の割合で上昇することから、この約 1/3 の温度上昇分により触媒寿命が 2/3 程度に短くなると推測される。このように、軽油原料への LCO 混合による反応温度の上昇は、触媒寿命に及ぼす影響は大きい。LCO 混合処理により脱硫反応性が低下するという結果は、Ancheyta-Juárez らが報告している LCO 混合原料が SRGO より脱硫活性が低いという結果と一致する[22]。

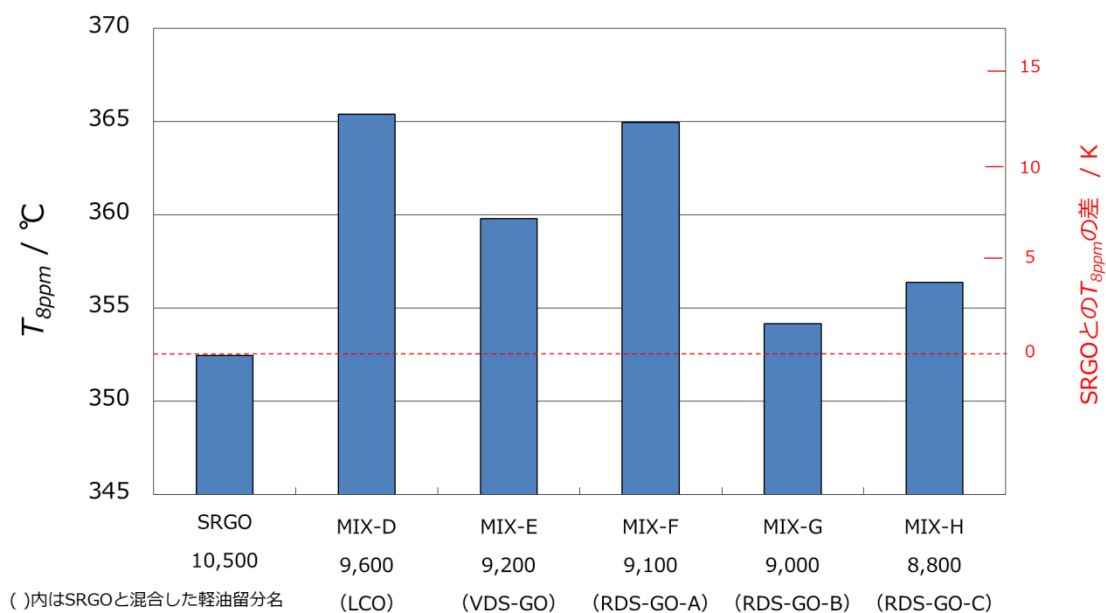


図 2. 5 脱硫反応評価試験における各軽油留分の T_{8ppm}

図 2. 5 では、RDS-GO-A 混合原料 MIX-F も、 T_{8ppm} は MIX-D と同等の 638 K (365°C) だった。前述のように、反応温度の上昇分が、運転初期から終期にかけての温度上昇の約 1/3 となるため、同様に触媒寿命が約 2/3 となると推測される。しかし、同じ直接脱硫軽油でも、RDS-GO-B や RDS-GO-C を混合した MIX-G および MIX-H の T_{8ppm} は、それぞれ 627 K (354°C)、629 K (356°C) であった。これらは、SRGO 単独の必要な反応温度に比べて、それぞれ、およそ +2 K および +4 K 高かった。これを前述のような触媒寿命に換算すると寿命が 90% から 95% になる程度と推測される。これらの値は、LCO や RDS-GO-A 混合の場合に比べて小さいものだった。減圧脱硫軽油混合原料 MIX-E は、 T_{8ppm} は 360°C であり、SRGO 単独の必要な反応温度に比べて +7.5 K であった。触媒寿命に換算すると、寿命が 4/5 まで短くなると推測される。

図 2. 5 において、左から右に向かって軽油原料中の硫黄分が低下する序列となっている。軽油原料中の硫黄分の序列と T_{8ppm} の序列が一致しないことから、軽油原料中の共存する化合物が脱硫活性に影響を及ぼしたと推測される。脱硫活性に及ぼす芳香族化合物濃度や多環芳香族濃度、全窒素濃度や塩基性窒素濃度、ならびに、難脱硫性硫黄化合物の影響を、相関分析にて調べた。ここで、全窒素濃度は、塩基性窒素化合物および非塩基性窒素化合物を合計した全窒素化合物の濃度を示す。図 2. 3 における各原料油の脱硫反応性評価試験結果について、縦軸を反応性の指標である生成油中の硫黄分 8 mass ppm とするために必要な補正反応温度 T_{8ppm} の逆数、横軸をそれぞれの化合物の濃度または割合、でプロットした結果を、図 2. 6 (a) ~ (e) に示す。

ここで、アレニウスの式：

$$k_{8ppm} = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T_{8ppm}}} \quad (2.4)$$

式（2.4）を、両辺対数を取って整理すると、

$$\ln k_{8ppm} = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{8ppm}} \quad (2.5)$$

となる。式（2.5）において、軽油留分の脱硫反応性を示す硫黄分 8 mass ppm とするのに必要な補正反応温度の逆数 $1/T_{8ppm}$ は、見かけの脱硫反応速度定数 k_{8ppm} の対数に対して直線関係となることを示している。したがって、脱硫反応性の代わりに、 $1/T_{8ppm}$ で評価した（数値が小さいため、1,000 倍した数値を用いた）。

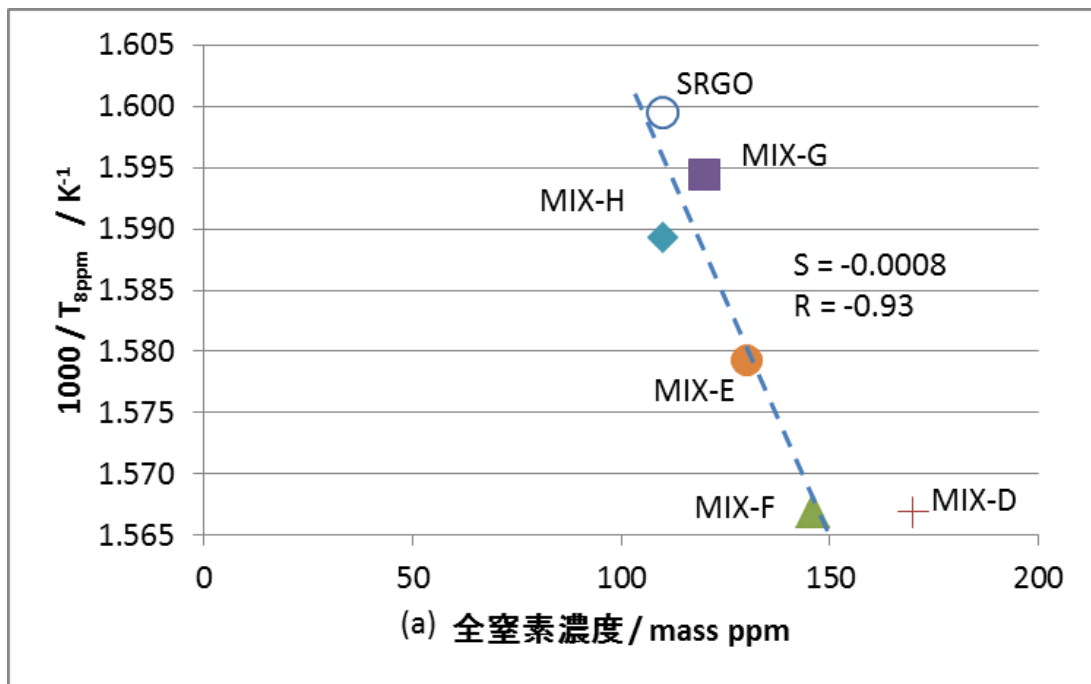


図 2. 6 (a) $1000/T_{8ppm}$ と全窒素濃度との関係
 (図中の点線は、SRGO、MIX-E、-F、-G ならびに-H の間での近似直線
 S は近似直線の傾き、R は相関係数)

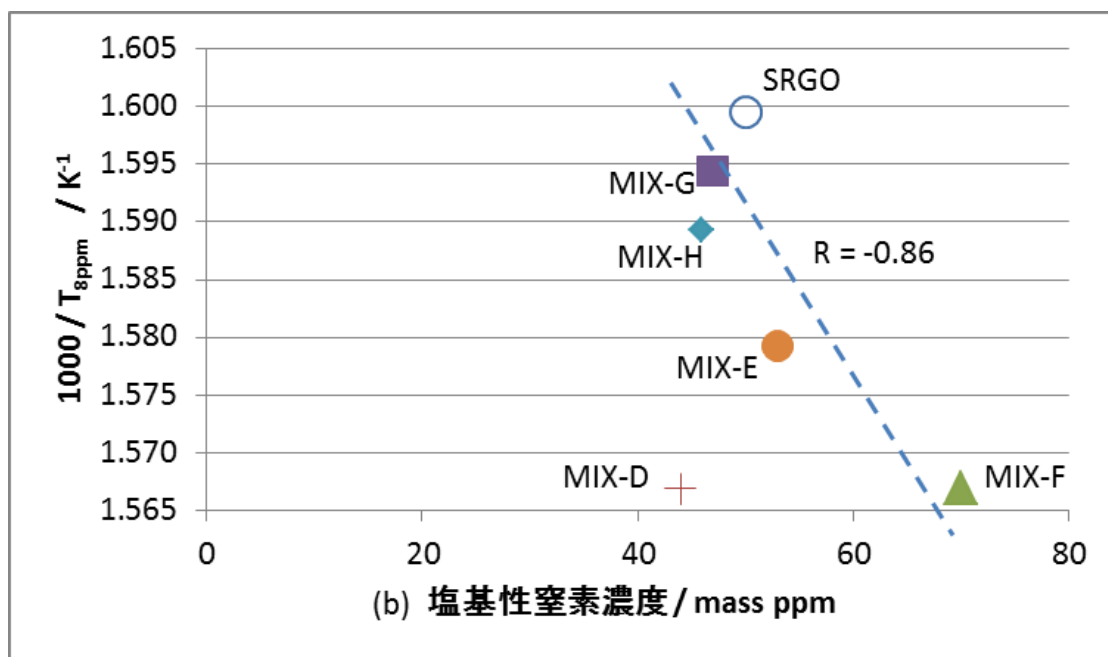


図 2. 6 (b) $1000/T_{8ppm}$ と塩基性窒素濃度との関係
 (図中の点線は、SRGO、MIX-E、-F、-G ならびに-H の間での近似直線
 S は近似直線の傾き、R は相関係数)

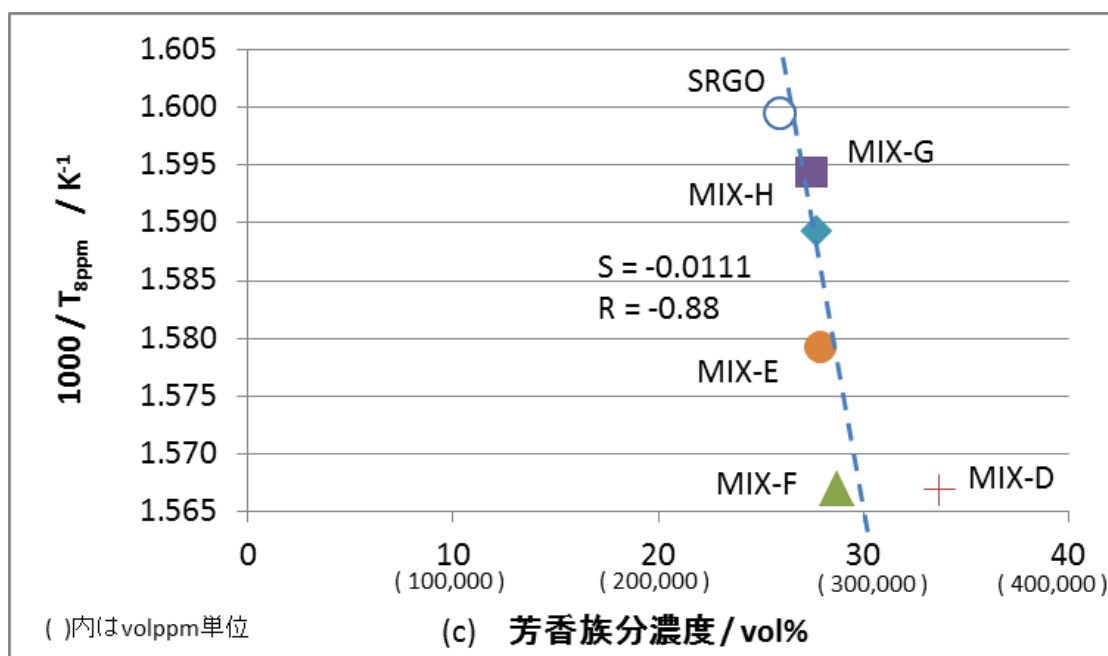


図 2. 6 (c) $1000/T_{8ppm}$ と芳香族分の割合との関係
 (図中の点線は、SRGO、MIX-E、-F、-G ならびに-H の間での近似直線
 S は近似直線の傾き、R は相関係数)

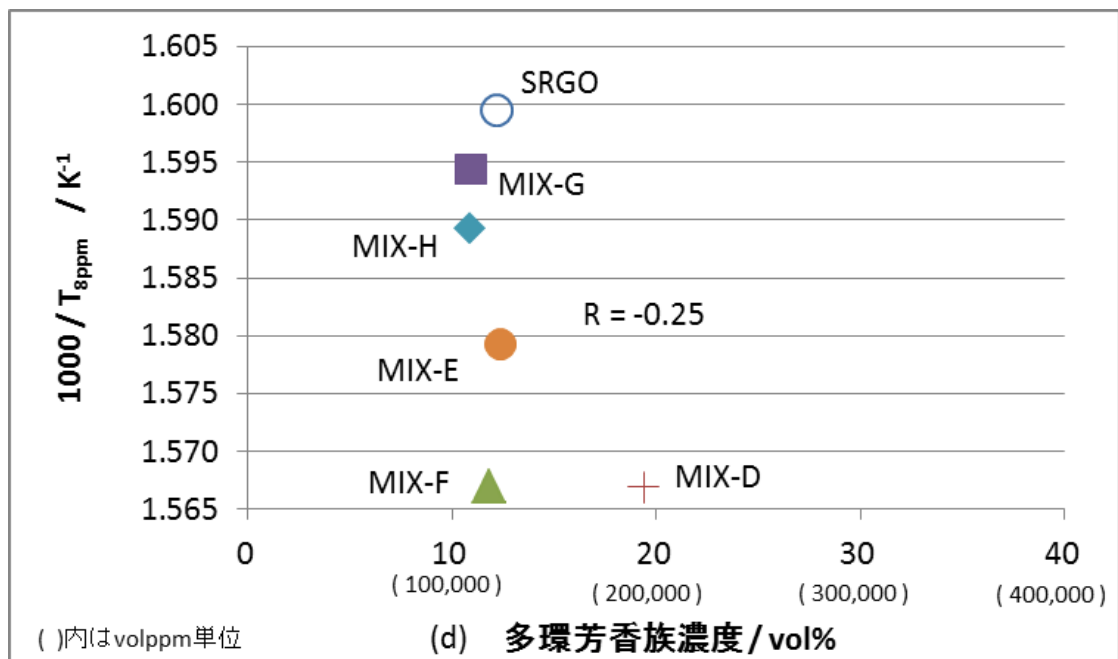


図 2. 6 (d) $1000/T_{8ppm}$ と多環芳香族分の割合との関係
(R は相関係数)

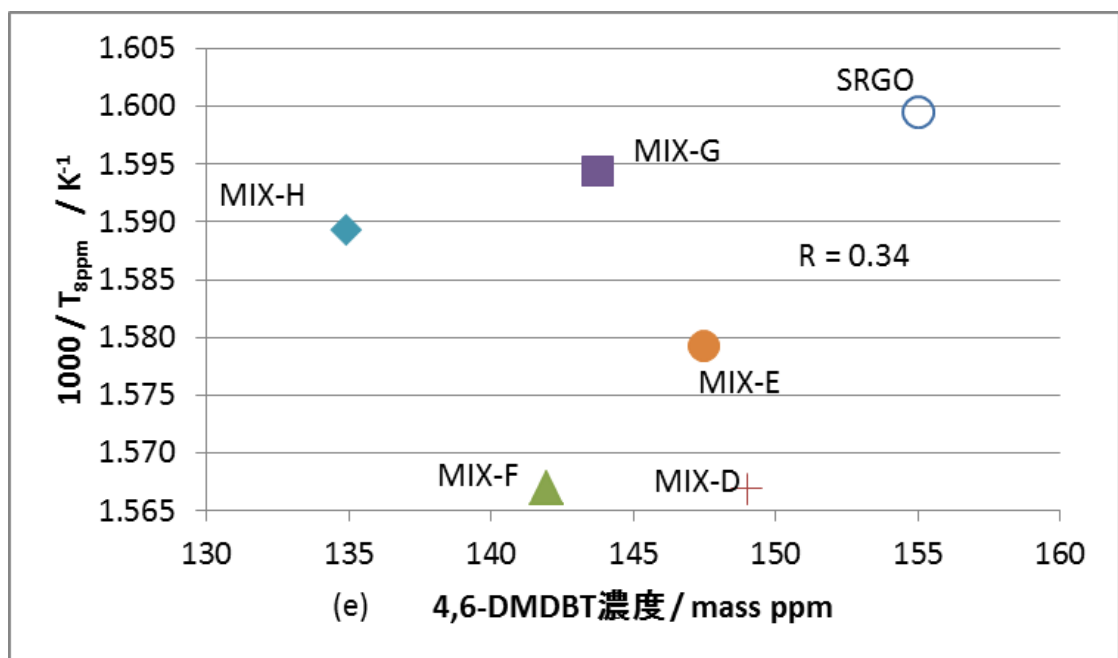


図 2. 6 (e) $1000/T_{8ppm}$ と 4,6DMDBT 濃度との関係
(R は相関係数)

相関分析において、近似直線の相関係数 R の絶対値が大きいくほど相関が強いことを表す

$|R| > 0.5$ であれば相関が高く、 $|R| < 0.5$ では相関が低い[23]。図 2. 6 (a) ~ (e) において、(a) 窒素分濃度、(b) 塩基性窒素濃度、ならびに (c) 芳香族分濃度についての R の絶対値は、高い相関を示す 0.5 以上の値であり、それぞれ -0.93、-0.86、-0.88 だった。これに対し、(d) 多環芳香族分濃度および (e) 4,6-DMDBT 濃度についての R の絶対値は低い相関を示す 0.5 未満であり、それぞれ、-0.25 および 0.34 だった。これらの結果から、窒素分、塩基性窒素、ならびに、芳香族分は脱硫反応性と高い相関を持つのに対して、多環芳香族分および 4,6-DMDBT は相関が乏しいことが示された。したがって、LCO、VDS-GO、ならびに RDS-GO を SRGO に混合した軽油原料の脱硫反応において、窒素分、塩基性窒素分、ならびに、芳香族分が及ぼす影響が大きいものに対して、多環芳香族分および難脱硫性硫黄化合物濃度が及ぼす影響は小さいことがわかった。

すなわち、中間留分を混合して軽油原料を調製する際には、脱硫活性に及ぼす影響が大きいことから、芳香族分、窒素分、塩基性窒素分に着目することが重要となる。すなわち、これらの化合物を低減した軽油原料を調製することにより、脱硫反応を温和な反応条件で行うことができる。温和な反応条件で脱硫できれば、効率的に超低硫黄軽油を製造できる。

2. 3. 3 混合軽油原料の脱硫反応における触媒活性の劣化速度

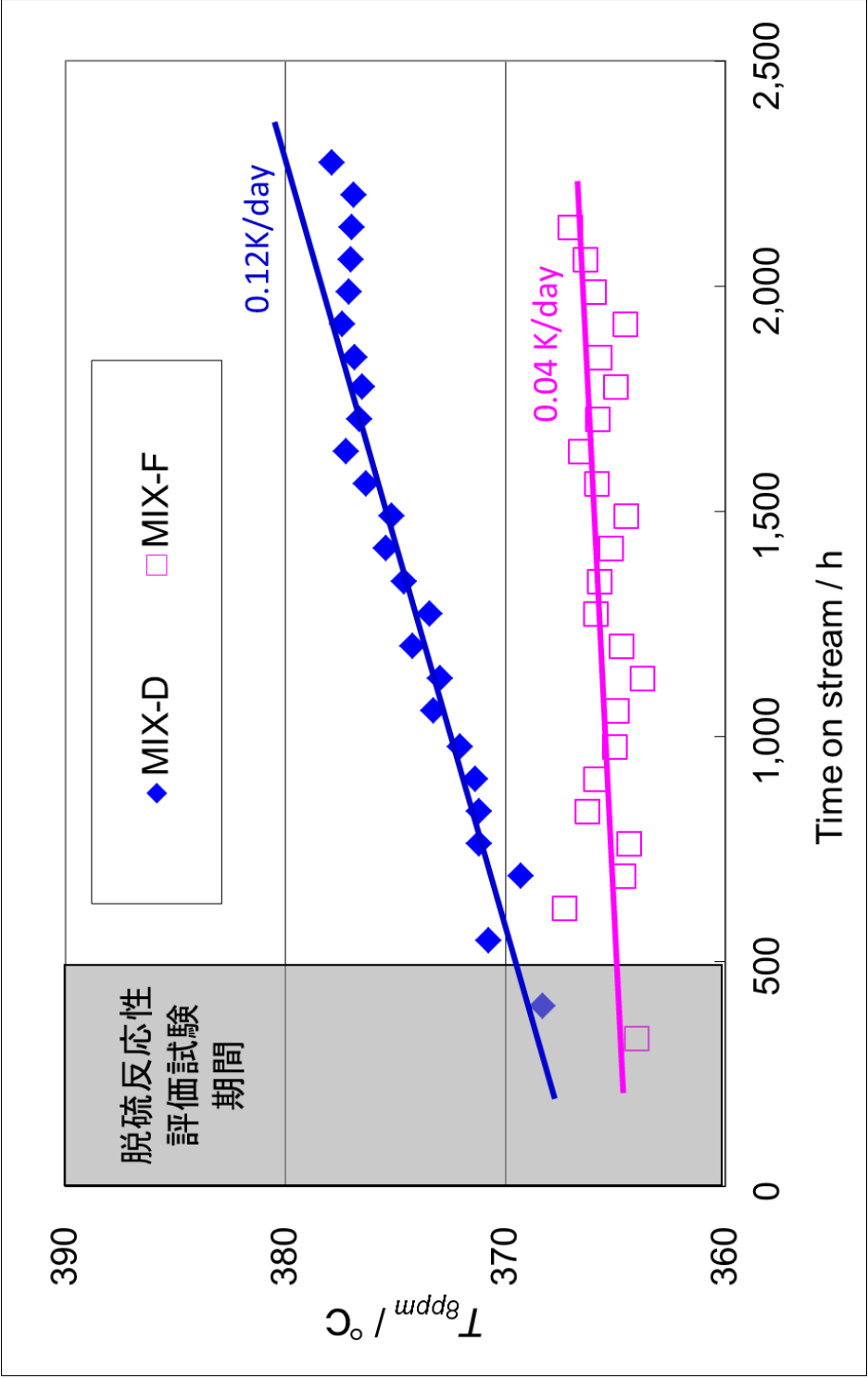
劣化速度に及ぼす影響を調べるため、2. 3. 2 項において、脱硫活性の低下が最も大きかった LCO 混合原料 (MIX-D) および RDS-GO-A 混合原料 (MIX-F) を用いて、劣化挙動評価試験を行った。図 2. 7 に生成油中の硫黄分を 8 mass ppm とするのに必要な補正反応温度 T_{8ppm} の推移を示す。

MIX-D を軽油原料とした場合、 T_{8ppm} は、評価終了の 2,300 時間まで上昇が継続し、500 時間から約 12 K 上昇した。触媒活性の劣化速度を、一日当たりの反応温度上昇 K/day で表すと、2,300 時間までの上昇速度の平均値は 0.12 K/day であった。これに対し、MIX-F を軽油原料とした場合、2,300 時間まで、 T_{8ppm} は、500 時間から約 2 K 上昇した。劣化速度は 0.04 K/day であった。この結果は、LCO 混合軽油原料を脱硫した際の劣化速度に比べて、RDS-GO-A 混合軽油の劣化速度が 1/3 に低下することを示している。これは、触媒寿命に換算すると、LCO 混合原料に比べて、RDS-GO-A 混合原料は触媒寿命を 3 倍に延長することに相当する。

2. 3. 2 項において、LCO 混合軽油原料と RDS-GO-A 混合軽油原料は、SRGO を脱硫する場合に比べて、生成油中の硫黄分を 8 mass ppm とするための反応温度をいずれも +13 K 高くする必要がある。ところが、図 2. 7 に示すように、脱硫触媒の劣化速度に及ぼす影響は異なることがわかった。すなわち、軽油原料中に含まれる窒素化合物や芳香族化合物の種類と濃度の違いにより、脱硫触媒の劣化速度が異なることを示している。軽油脱硫触媒の劣化原因はコーク堆積とされており、劣化速度が遅かった RDS-GO-A 混合原料に含まれるこれらの化合物が堆積コークに影響を及ぼしたと推測される。軽油脱硫触媒

の劣化速度を抑制するためには、これらの化合物が堆積コークの量および性状に及ぼす影響を明らかにする必要がある。

図2. 7 劣化挙動評価試験における T_{8ppm} の推移



水素分圧 5.5MPaG、LHSV1.0h⁻¹、水素油比 250NL/L

2. 4 第2章のまとめ

本章では、以下の3点を明らかにすることにより、第1章において述べた（目的1）脱硫触媒の活性および劣化速度に及ぼす軽油原料の窒素化合物および芳香族化合物の影響を明らかにした。

①軽油留分中の窒素化合物および芳香族化合物を同定および定量にした。2D-GCにより、軽油脱硫反応の原料である SRGO、LCO、RDS-GO、ならびに VDS-GO に含まれる窒素化合物および芳香族化合物の種類および濃度と割合を調べた。その結果、LCO は非塩基性窒素化合物および多環芳香族化合物を含むこと、および、VDS-GO および RDS-GO は塩基性窒素化合物および単環芳香族化合物を含むことがわかった。

②脱硫触媒の脱硫活性および劣化速度に及ぼす軽油留分の混合の影響を明らかにした。LCO、VDS-GO、ならびに RDS-GO-A,B,C を SRGO に混合した軽油原料を、固定床反応装置を用いて 10 mass ppm レベルまで脱硫した。その結果、LCO を SRGO に混合した軽油原料（LCO 混合原料）および RDS-GO-A を SRGO に混合した軽油原料（RDS-GO 混合原料）を脱硫する場合、SRGO を脱硫する場合に比べて、脱硫活性の低下が最も大きくなることがわかった。また、混合軽油原料が脱硫活性の劣化速度に及ぼす影響を調べるため、脱硫活性の低下が最も大きかった LCO 混合原料および RDS-GO 混合原料を用いて、劣化挙動評価試験を行った。その結果、LCO 混合原料における劣化速度に比べて、RDS-GO 混合原料における劣化速度は 1/3 まで低下した。軽油原料中の窒素化合物および芳香族化合物の種類および濃度と割合の違いにより、超低硫黄軽油を製造するための反応温度の上昇は同じであっても、脱硫触媒を長寿命化できることが明らかになった。

③脱硫活性に及ぼす軽油留分中の窒素化合物、芳香族化合物、ならびに難脱硫性硫黄化合物の影響を明らかにした。各原料軽油中に含まれる窒素濃度、塩基性窒素濃度、芳香族分濃度、多環芳香族分濃度、ならびに、難脱硫性硫黄化合物濃度が脱硫反応性に及ぼす影響について相関分析を行った。その結果、軽油原料中の全窒素濃度、塩基性窒素濃度、ならびに芳香族分の割合は、脱硫活性の低下に及ぼす影響が大きいことがわかった。

参考文献

1. 井上慎一、高塚透、石油学会誌, 42(6), 1999, p.365.
2. Choi K-H., Korai Y, Mochida I., Prepr Pap - Am Chem Soc, Div Fuel Chem., 48, 2003, p.653.
3. “今日の石油産業 2016”、石油連盟 (2016).
4. 藤川貴志、触媒, 52(1), 2010, p.27.
5. Fujikawa T., Top. Catal., 52, 2009, p.872.
6. Adam F., Bertoncini F., Brodusch N., Durand E., Thiébaud D., Espinat D., Hennion MC., J. Chromatogr. A, 1148, 2007, p.55.
7. Tailleur R.G., Fuel, 87, 2008, p.2551.
8. 石油産業活性化センター成果報告書（平成11年度）, C2.1.3.
9. Brackett A., Oil and Gas J., 106, 2008, p.34.
10. Zeuthen P., Knudsen K.G., Whitehurst D.D., Catal. Today, 65, 2001, p.307.
11. Furimsky E., Massoth F.E., Catal. Today, 52, 1999, p.381.
12. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S., Catal. Today, 153, 2010, p.1.
13. Perot G., Catal. Today, 86, 2003, p.111.
14. Song C, Ma X., Appl. Catal. B Environ., 41, 2003, p.207.
15. Furimsky E., Massoth F.E., Catal. Rev., 47, 2005, p.297.
16. Farag H., El-Hendawy A.N.A., Sakanishi K., Kishida M., Mochida I., Appl. Catal. B Environ., 91, 2009, p.189.
17. Lee Y-K., Shu Y., Oyama S.T., Appl. Catal. A Gen., 322, 2007, p.191.
18. 磯田隆聡、馬符良、持田勲、石油学会誌, 37(4), 1994, p.368.
19. 加部利明、川田襄、水素化精製（アイピーシー）, p.187.
20. Al-Barood A., Stanislaus A., Fuel Process Technol., 88, 2007, p.309
21. Calemme V., Giardino R., Ferrari M., Fuel Process Technol., 91, 2010, p.770.
22. Ancheyta-Juárez J., Aguilar-Rodríguez E., Salazar-Sotelo D., Betancourt-Rivera G., Leiva-Nuncio M., Appl. Catal. A Gen., 180, 1999, p.195.
23. Zhang H-G., Han X-J., Yao B-F., Li G-X., Appl. Energy, 104, 2013, p.992.

第 3 章

触媒上の堆積コークの性状に及ぼす軽油原料中の
窒素化合物および芳香族化合物の影響

3. 1 諸言

近年、日本国内における産業用燃料の重油から天然ガスへの転換や、船舶向け重油の国外調達の促進に伴い、C 重油の需要が減少してきている[1]。C 重油は、常圧蒸留した常圧残油をさらに減圧蒸留した残渣である減圧残油（Vacuum Residue、VR）と、接触分解軽油（Light Cycle Oil、LCO）を混合することで製造される。C 重油の需要減少に伴い、原料の一つである LCO を、他の石油製品に転換することが求められている。軽油は今後も堅調な需要が見込まれているため、軽油原料として LCO を活用することができれば、減少する C 重油の需要と堅調な軽油の需要のバランスを取ることができる。連産品である石油製品における効率良い製造に繋がることから、国内石油各社は、余剰となってきた LCO を軽油原料として活用することを進めている[2]。

LCO を軽油原料として活用する場合、「精製」する必要がある。LCO の硫黄分は 500～2,000 mass ppm であり、その濃度は C 重油製造に用いる VR 中の硫黄分 10,000～50,000 mass ppm に比べて低い。ところが、ディーゼルエンジン向け超低硫黄軽油に要求される硫黄分 10 mass ppm 以下に対しては極めて高いため、硫黄分を低減しなければならない。そのため、LCO は SRGO と混合されて、水素化精製により硫黄分を取り除かれている[3-5]。

軽油の水素化精製において、硫黄分 5,000 mass ppm や 2,000 mass ppm の軽油を生産していた 1997 年以前は、脱硫率が低いため脱硫触媒は 4 年以上の寿命を有し、触媒寿命や交換頻度が問題になることはなかった。ところが、硫黄分規制の厳格化により超低硫黄軽油を製造するようになってからは、軽油脱硫装置の運転条件が過酷になり、触媒寿命が著しく短くなった。LCO を SRGO に混合した軽油原料（LCO 混合原料）の脱硫反応を行うと、通常の SRGO のみを原料とした場合に比べて、劣化速度が速いことが報告されている[6-9]。劣化速度が速くなると触媒寿命が短くなり、計画より早く触媒を交換する、あるいは、触媒寿命を延長するために処理量を低下する等の対応で、効率良く超低硫黄軽油を製造することが難しくなる。製油所で LCO を軽油原料として用いる際は、LCO の SRGO への混合比率をおよそ 15 vol %に制約されている[10]。このため、LCO を SRGO に混合して軽油の水素化精製を行う際に、脱硫触媒を長寿命化する方法の開発が必要となっている。

第 2 章において、脱硫触媒の活性に軽油原料中の窒素化合物および芳香族化合物が影響を及ぼすことを述べた。軽油原料中の全窒素濃度、塩基性窒素濃度、ならびに芳香族分の割合が、脱硫活性の低下に強く影響することを明らかにした。さらに、LCO 混合原料および RDS-GO-A を SRGO に混合した軽油原料（RDS-GO 混合原料）を脱硫する場合、SRGO のみを脱硫する場合に比べて、脱硫触媒の脱硫活性が同程度低下することが明らかになった。

一方、2,300 時間の劣化挙動評価試験において、RDS-GO 混合原料を用いると、LCO 混合原料より劣化速度がおよそ 1/3 に低下した。この効果の理由を明らかにするためには、軽油脱硫触媒の劣化原因である触媒上の堆積コークの性状を調べる必要がある。

軽油脱硫触媒の劣化原因は、触媒上へのコーク堆積であることが知られている[3,4,11-15]。軽油脱硫触媒上のコークは、トルエン不溶分として定義されることが多い[3,4,14,15]。軽油中に含まれる重質分である多環芳香族化合物が、脱水素・重縮合してコークを形成すると考えられている。Koizumi らは、脱硫反応を行った触媒の昇温酸化法 (Temperature Programmed Oxidation, TPO) において高温で酸化される炭素重量から算出される「難燃性コーク」重量に着目し、原料軽油留分の 90% 留出温度が高いと「難燃性コーク」の量が増えることを報告している[15]。Wiwel および Zeuthen らも、原料中の多環芳香族化合物の増加に伴ってコーク生成量が増加するとしている[16,17]。

このコーク堆積量が増えると、脱硫活性が低下する。Koh らは、TPO により商業用軽油脱硫装置で 2 年間および 4 年間運転した触媒、ならびに、実験装置にて加速劣化させた触媒上に堆積したコーク重量を調べた[18]。TPO において高温で酸化される堆積コーク重量がそれぞれ 6 g/g-cat および 11 g/g-cat であり、DBT 脱硫活性がそれぞれ新触媒の 60% および 44% まで低下することを報告している。稲村らは、軽油の脱硫反応においてコーク堆積量の増加にともなって脱硫に必要な反応温度が上昇するとしている[4]。また、反応器内での触媒上のコーク堆積分布について、反応器出口方向に向かって触媒上のコーク堆積量が多くなることが知られている[19,20]。これは、軽油の水素化精製反応が発熱反応であるため、断熱反応器において出口方向に向かって触媒層温度が高くなるからである。

これら堆積コークの構造はいくつかの分析手法により調べられている。Hauser らは、 ^{13}C -NMR 法を用いて、触媒上に堆積したコーク中の炭素骨格について脂肪族炭素重量と芳香族炭素重量を区別できることを示した[21]。Matsushita および筆者らは、 ^{13}C -NMR 法により、軽油脱硫触媒上に堆積するコーク中の芳香族炭素重量が、通油時間に従って増加することを報告した[22]。

Berhault らは、透過型顕微鏡－電子エネルギー損失分光 (Transmission Electron Microscope - Electron Energy Loss Spectra, TEM-EELS) 分析法によって軽油脱硫触媒上の堆積コークの構造を調べている[23]。EELS において π^* 結合の吸収に帰属される 285 eV のピークが観測されたことから、触媒上のコークはグラファイト構造を有すると結論している。Janbroers らも、触媒上に生成したコークの構造を EELS 分析のスペクトル形状から、コークはグラファイト構造を含むと結論している[24]。

ラマン分光法により触媒上のコークを測定することで、コークの炭素骨格の構造が明らかにされている[25]。ラマンスペクトルにおいて、グラファイト構造の炭素骨格を持つコークは 1580cm^{-1} 付近に吸収 (G バンド)、および、アモルファス構造の炭素骨格を持つコークは 1360cm^{-1} 付近に吸収 (D バンド) がある[26]。これら G バンドおよび D バンドの強度比から、触媒上に生成するコーク中の炭素骨格の構造を推定した例が報告されている[27-30]。すなわち、触媒上に生成する微細な炭素質においても、ラマンスペクトル分析は炭素構造の推定に有効と考えられる。Koizumi らは、軽油脱硫に用いた $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ 触媒上の堆積コークについて、TPO 分析およびラマン分光分析を行った[31]。170 日間通油し

た軽油脱硫触媒上に堆積したコーク中の炭素骨格は、グラファイト構造を持つと結論している。

水素化精製各反応の進行に伴い堆積するコークが脱硫触媒上において存在する場所について、これまでいくつかのモデルが提案されている。van Doorn らは、残油水素化精製用 Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒上のコークを高分解能透過型電子顕微鏡（High Resolution - Transmission Electron Microscopy, HR-TEM）で分析した結果から、コークは硫化モリブデン上および担体上に 3 次元ネットワークを形成して堆積するモデルを提案している[32]。Richardson らは Ni-Mo/Al₂O₃ 触媒上で水素化分解反応を行い、触媒上のコーク堆積量が水素分圧の上昇に伴い低下する挙動を観測した[33]。この結果から、水素分圧の上昇により硫化モリブデン上に存在する水素ラジカルが、担体アルミナ上に堆積している硫化モリブデン周辺のコークを、水素化して遊離させる作用があると推定した。この推定に基づき、図 1. 19 に示す硫化モリブデン付近にコークが堆積していないモデル（Zone cleaning モデル、1. 3. 8 項）を提案した。以上で述べた背景から、軽油脱硫反応における触媒活性のコークによる劣化原因を究明することは、重要な課題である。

本章では、触媒上に堆積するコークの性状に及ぼす軽油原料中の窒素化合物および芳香族化合物の影響を明らかにする（第 1 章、目的 2）。その目的を達成するため、本章での課題を以下の 3 点とする。

① LCO 混合原料を用いた脱硫反応における脱硫触媒の劣化速度を低下させるため、脱硫触媒の劣化原因である触媒上のコーク堆積量を明らかにする。混合原料油の違いにより、劣化挙動評価試験後の触媒に堆積したコーク中の炭素の種類および量の違いが明らかになれば、劣化速度を低下させる方法のための指針を得ることが期待できる。

② コーク中の炭素の構造に及ぼす RDS-GO 混合原料と LCO 混合原料の違いの影響を明らかにする。劣化速度の遅い RDS-GO 混合原料を脱硫した触媒上の堆積コークにおける炭素骨格の構造を明らかにすることで、コーク堆積の抑制に繋げることが期待できる。さらに、コーク堆積量および構造に及ぼす窒素化合物の影響を明らかにする。堆積コーク中の全窒素重量を調べることで、軽油原料中の窒素化合物がコーク堆積挙動に及ぼす影響を明らかにすることが期待できる。

③ 窒素化合物や芳香族化合物が触媒上へのコーク堆積挙動に影響を及ぼすことを説明できるコーク堆積モデルを提案する。このモデルは、LCO 混合原料の脱硫反応において脱硫触媒を長寿命化する方法の開発への貢献が期待される。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 試験後の触媒の洗浄および乾燥

脱硫反応性評価試験および劣化挙動評価試験後の触媒は、反応装置から取り出した後、

触媒に付着した油分を除去するため、ソックスレー抽出器にて抽出液であるトルエンを還流して洗浄した。抽出液が透明になるまで洗浄した後、常温で 12 時間乾燥し、減圧乾燥器内にて 80℃、2 時間乾燥した。この触媒を、X 線回折分析、 ^{13}C -NMR 分析、TEM-EELS 分析、ならびに、ラマン分光分析に用いた。

3. 2. 2 ^{13}C -NMR 分析

使用済み触媒上の炭素質を ^{13}C -NMR 装置 (Varian 社、NMR System 500、CP/MAS プローブ付属、125 MHz) にて測定した。試料には、47.6° の角度で 4 ms のパルス照射し、パルスは 10 s 間隔で 3,900 回スキャンした。

3. 2. 3 X 線回折分析

触媒上の炭素質を、X 線回折分析装置 (RIGAKU 社、RINT2500、線源 $\text{CuK}\alpha$ 、スキャン速度 1° /min.) にて測定した。

3. 2. 4 TEM-EELS 分析

使用済み触媒上の炭素質を TEM-EELS 分析装置 (JEOL 社、JEM-ARM200F、加電圧 200kV) にて測定した。得られた像は、フーリエ変換した HAADF 像として出力した。

3. 2. 5 ラマン分光分析

触媒上の炭素質をラマン分光分析装置 (JASCO 社、NRS-5100、励起源 Ar^+ レーザー) にて測定した。回折スリット径は 25 μm $\times$ 1000 μm とした。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 堆積コーク中の芳香族炭素重量および脂肪族炭素重量

脱硫触媒の劣化原因である触媒上の堆積コークとして、トルエンによるソックスレー抽出後に触媒上に残存する堆積物の炭素重量を測定した。3. 2. 1 項の手順で洗浄および乾燥した触媒について重量を測定した結果を表 3. 1 に示す。LCO 混合原料 MIX-D を通油すると、脱硫反応性評価試験終了後の 500 時間では、新触媒重量当たりの炭素重量が 6.0 g/g-cat であった。これに対して、劣化挙動評価試験終了後の 2,300 時間後には 7.7 g/g-cat に増加した。一方、RDS-GO 混合原料 MIX-F を通油すると、脱硫反応性評価試験終了後の

500 時間では炭素重量が新触媒重量当たり 4.1 g/g-cat であり、劣化挙動評価試験終了後の 2,300 時間後には 4.8 g/g-cat とわずかに増加した。第 2 章において、MIX-D の劣化速度は、MIX-F のそれより高かった。このとき、堆積コーク中の炭素重量は、MIX-D の方が MIX-F より多かった。したがって、劣化速度の速い方が堆積コークの量が多い結果となった。Tailleur は、軽油水素化精製プロセスにおいて、芳香族分が多い原料を脱硫するとコーク堆積量が増加することを報告している[10]。したがって、表 2. 2 に示したように LCO 混合原料 MIX-D は RDS-GO 混合原料 MIX-F より芳香族分を多く含むため、MIX-D を用いた方が MIX-F より堆積コーク中の炭素重量が増加したと推測される。

表 3. 1 触媒上の堆積コーク中の炭素重量

	炭素重量 (g/g-cat)	
	脱硫反応性評価試験後 (500h)	劣化挙動評価試験後 (2,300h)
MIX-D	6.0	7.7
MIX-F	4.1	4.8

脱硫触媒の劣化速度に影響を及ぼす可能性がある堆積コークの構造を調べる上で、炭素骨格の種類を定量する必要がある。堆積コーク中に含まれる脂肪族炭素および芳香族炭素の炭素骨格を持つ炭素種の割合を定量するために、 ^{13}C -NMR 分析を行った。 ^{13}C -NMR スペクトルから算出した、全炭素原子中に占める芳香族炭素原子の割合 (Fa) を表 3. 2 に示す。MIX-D の場合、脱硫反応性評価試験終了後の 500 時間において 0.4 であった Fa が、劣化挙動評価試験終了後の 2,300 時間後には 0.6 に増加した。この結果は、MIX-D を原料として 2,300 時間の脱硫反応を行った触媒上の堆積コーク中には、芳香族炭素骨格を持つコークの割合が脂肪族炭素のそれより多いことを示している。これに対し、RDS-GO-A 混合原料 MIX-F を通油した場合、500 時間において MIX-D と同じ 0.4 であった Fa が、2,300 時間後には 0.3 に減少した。この結果は、MIX-F を原料として 2,300 時間の脱硫反応を行った触媒上の堆積コーク中には、脂肪族炭素骨格のコークの割合が芳香族炭素のそれより多いことを示している。以下の文章で、芳香族炭素骨格を持つコークを「芳香族炭素」、脂肪族炭素骨格を持つコークを「脂肪族炭素」と表す。

表 3. 2 触媒上の堆積コーク中の炭素における芳香族炭素の割合 (Fa)

	Fa	
	脱硫反応性評価試験後 (500h)	劣化挙動評価試験後 (2,300h)
MIX-D	0.4	0.6
MIX-F	0.4	0.3

これらの結果から、炭素重量に芳香族炭素の割合を掛けて、触媒上に堆積した芳香族炭素の重量を算出した。その結果を図 3. 1 に示す。MIX-D の場合、新触媒重量当たりの芳香族炭素重量が、500 時間の 2.4 g/g-cat から 2,300 時間後の 4.6 g/g-cat に増加した。これに対し、MIX-F の場合、500 時間の 1.6 g/g-cat から 2,300 時間後の 1.4 g/g-cat とほぼ同程度であった。

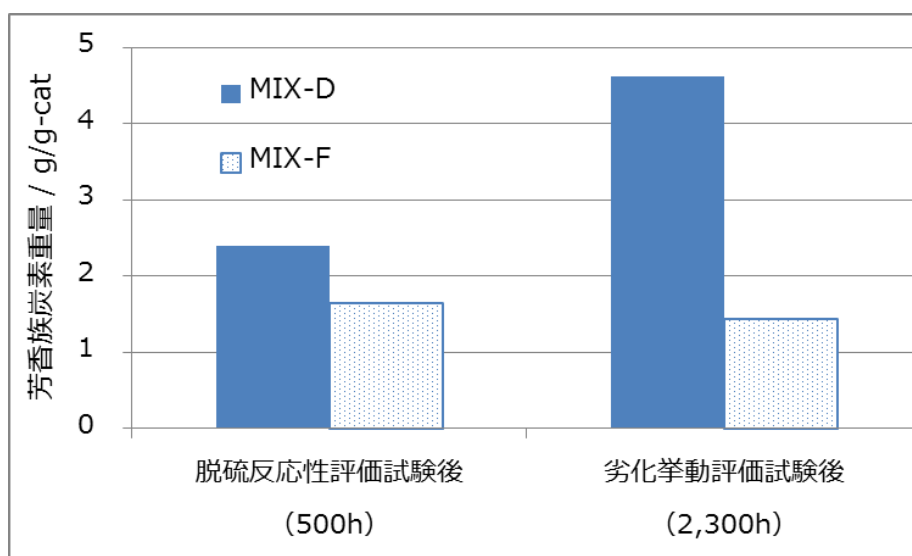


図 3. 1 触媒上の堆積コーク中の炭素における芳香族炭素重量の比較

同様に、炭素重量に脂肪族炭素の割合を掛けて、触媒上に堆積した脂肪族炭素の重量を算出した。その結果を図 3. 2 に示す。MIX-D の場合、500 時間では新触媒重量当たりの脂肪族炭素重量 3.6 g/g-cat であったのが、2,300 時間後には 3.1 g/g-cat に減少した。これに対し、MIX-F の場合、500 時間では 2.5 g/g-cat であったのが、2,300 時間後には 3.4 g/g-cat に増加した。

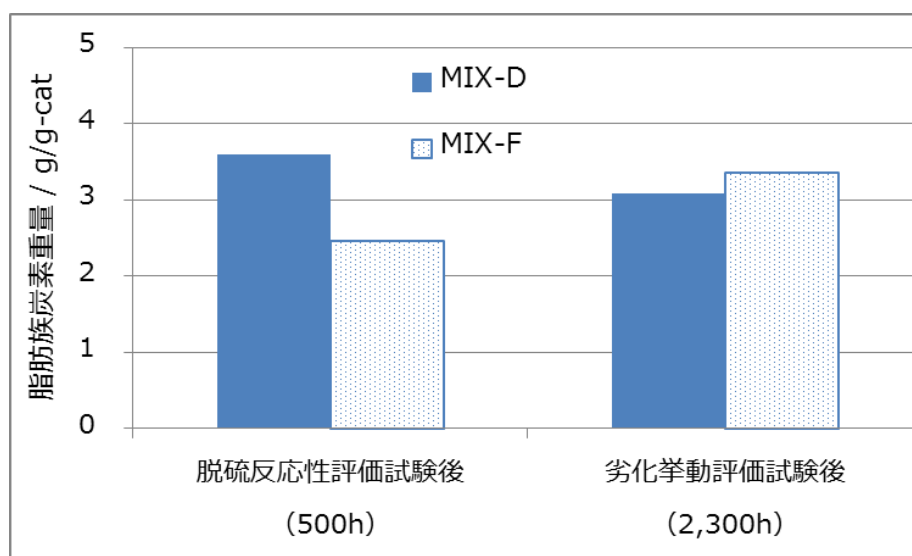


図 3. 2 触媒上の堆積コーク中の炭素における脂肪族炭素重量の比較

これらの結果から、劣化速度が速かった LCO 混合原料では、通油時間 500 時間から 2,300 時間にかけて堆積コーク中の芳香族炭素重量が大きく増加し、脂肪族炭素重量が減少した。これに対して、劣化速度が遅かった RDS-GO 混合原料では、芳香族炭素量がほぼ同程度、脂肪族炭素量が増加した。すなわち、芳香族炭素の堆積は劣化速度を上昇させること、および、脂肪族炭素の堆積は劣化速度に及ぼす影響が小さいことがわかった。これにより、芳香族炭素の堆積を抑制することが、脱硫触媒の長寿命化に繋がると期待される。

Hauser らは、Mo/Al₂O₃ 触媒を用いた残油脱硫反応において、通油時間の増加に伴って、触媒上に堆積コーク中の難抽出性コーク（テトラヒドロフラン抽出後に残存する堆積物）および ¹³C-NMR 分析で定量した芳香族炭素重量のいずれも増加することを報告している [34]。この結果は、LCO 混合原料 MIX-D の劣化挙動評価試験における通油時間の経過と共に芳香族炭素重量が増加する挙動に類似している。

稲村らは、商業装置における超低硫黄軽油製造運転後の軽油脱硫触媒上の堆積コークについて、高速溶媒抽出法を用いて高温・高圧条件下でトルエン抽出可能な Soft coke と残存する Hard coke に分類した [4]。1. 3. 6 項の図 1. 14 において、Hard coke が通油時間の増加に伴って増加するのに対して Soft coke は減少している。この Soft coke が減少する結果は、MIX-D の劣化挙動評価試験において通油時間の経過と共に脂肪族炭素量が減少する挙動と類似している。

これらの報告との類似性から、本研究における LCO 混合原料を用いた劣化挙動評価試験において触媒上に堆積するコークに含まれる芳香族炭素は、難抽出性コークもしくは Hard coke 中にも多く含まれていると考えられる。そのため、芳香族炭素を多く含むコーク量が、脱硫活性の劣化速度に強く影響を及ぼしているものと推測した。それは、通油時間 500 時間から 2,300 時間にかけて芳香族炭素重量がほぼ同程度だった RDS-GO 混合原料において、

劣化速度が遅かったことと矛盾しない。RDS-GO 混合原料の場合は、難抽出性ではないコーク中に含まれる脂肪族炭素が増加したと推測される。

混合軽油原料の違いにより、劣化挙動評価試験後の触媒上に堆積したコーク中の芳香族炭素および脂肪族炭素の重量が異なっていた。芳香族炭素の堆積を抑制することで脱硫触媒を長寿命化することが期待できる。

3. 3. 2 堆積コーク中の炭素骨格の構造

芳香族炭素の堆積を抑制するためには、堆積コーク中の芳香族炭素の構造を調べることに重要である。堆積コーク中の炭素の構造を調べるため、MIX-D および MIX-F を原料油として脱硫反応性試験および劣化挙動評価試験を行った触媒の XRD 分析を行った。その結果、いずれの触媒についても、硫化モリブデンおよびアルミナ担体に由来する回折ピークのみが観測された。触媒上に堆積したコークの構造、例えば、グラファイト構造やダイヤモンド構造に由来する回折ピークは観測されなかった。すなわち、触媒上では芳香族炭素や脂肪族炭素は、XRD 分析で観測できるような大きい結晶構造を持たないことを示している。

XRD 分析結果から、堆積コークは規則的な構造が数十 nm の大きさを持つものではなく、触媒表面上で微細な粒子が局所的に数多く存在するものと推測される。局所的に存在するコーク粒子の層構造の観察および構造分析を調べるため TEM-EELS 分析を行った。MIX-D および MIX-F を用いた劣化挙動評価試験後の触媒について、TEM 像写真および観察視野内 4 箇所における EELS 分析結果を、それぞれ図 3. 3 (a) および (b) に示す。図 3. 3 (a) の MIX-D を用いた劣化挙動評価試験後の触媒の TEM 像写真では、硫化モリブデンの層構造は観測された。しかし、グラファイト層構造は観察されなかった。また、EELS 分析では、4 ヶ所の分析視野のうち Area 1,2,3 において、285 eV のエネルギー吸収が観測された。一方、図 3. 3 (b) の MIX-F を用いた劣化挙動評価試験後の触媒の TEM 像写真では、同様に硫化モリブデンの層構造は観測されたものの、グラファイト層構造は観察されなかった。EELS 分析では、4 ヶ所の分析視野のうち Area 1,2,3,4 いずれにおいても、285 eV 付近では明確なエネルギー吸収が観測されなかった。

EELS 分析における 285 eV 付近の吸収は、炭素原子の π^* 反結合状態を表すことから、グラファイト構造を持つとされている[24,35]。一方、Berhault らのアモルファス構造の炭素の EELS 分析結果では、非規則的な構造を有するため、285 eV および 294 eV 付近の吸収がブロードであったことを報告している[23]。MIX-D の Area 1,2,3 については、285 eV にエネルギー吸収が観測されたことから、グラファイト構造を含んでいることを示している。Area 4 については、294 eV 付近の σ^* 反結合状態の吸収強度と比較して 285 eV の吸収強度が弱かったことから、Area 4 における堆積コークは中の炭素骨格はアモルファス構造と推測される。これらの結果から、MIX-D を用いた劣化挙動評価試験後の触媒上の堆積コーク中の炭素骨格は、微細なグラファイト構造とアモルファス構造の両方の構造を含むと

解釈される。一方、MIX-Fについては、観測視野4ヶ所いずれにおいても285 eVに明確なエネルギー吸収が観測されなかったことから、触媒上の堆積コーク中の炭素骨格は、主にアモルファス構造であると考えられる。

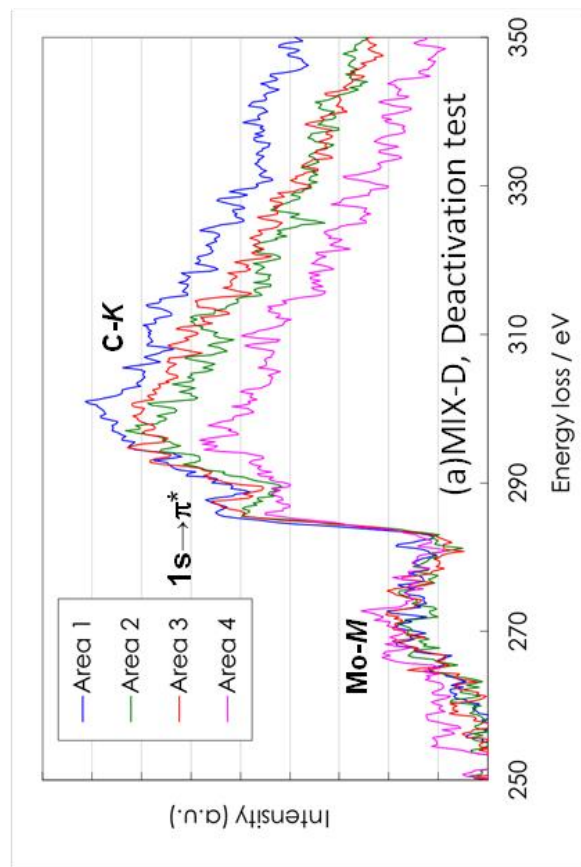
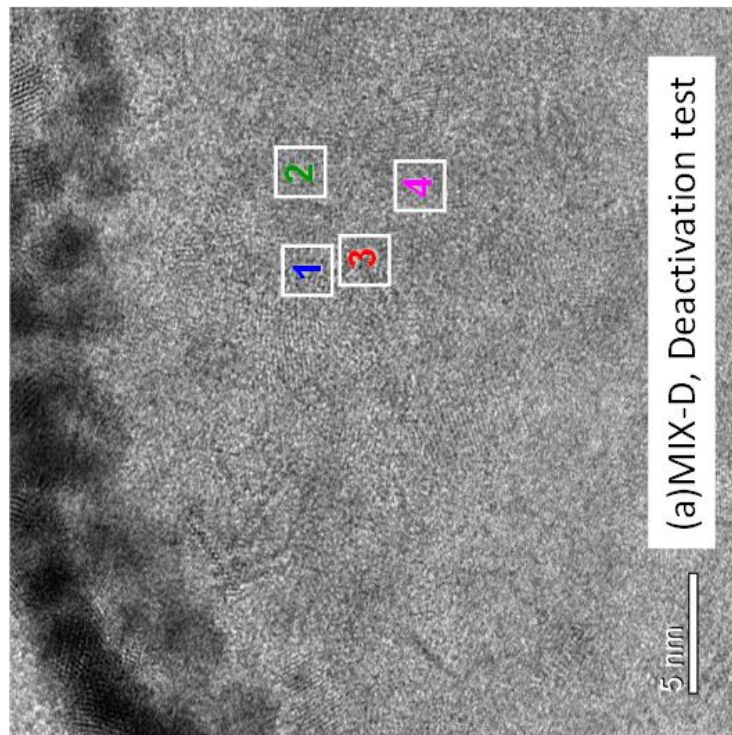


図 3. 3 (a) LCO 混合原料 MIX-D を用いた劣化挙動評価試験の使用済み触媒の TEM 観察および EELS 分析結果 (TEM 観察図中 1～4 の 4 箇所)

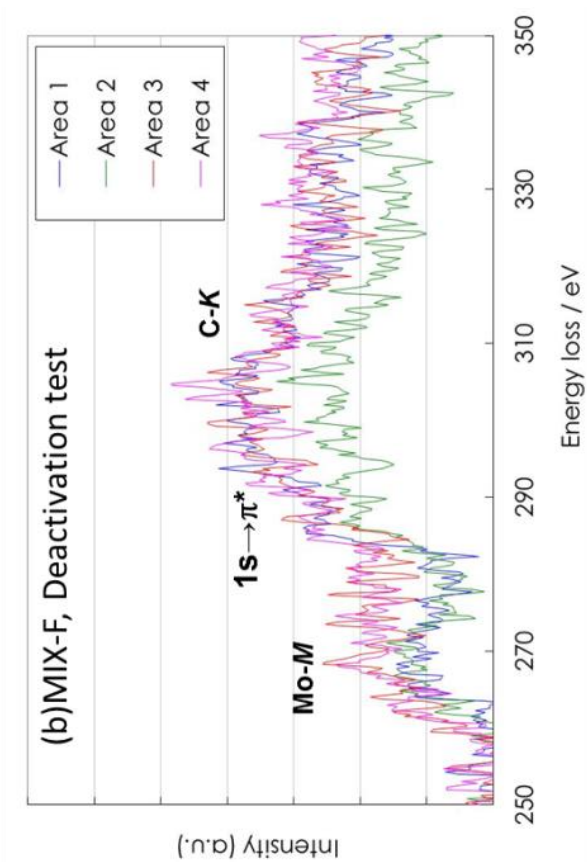
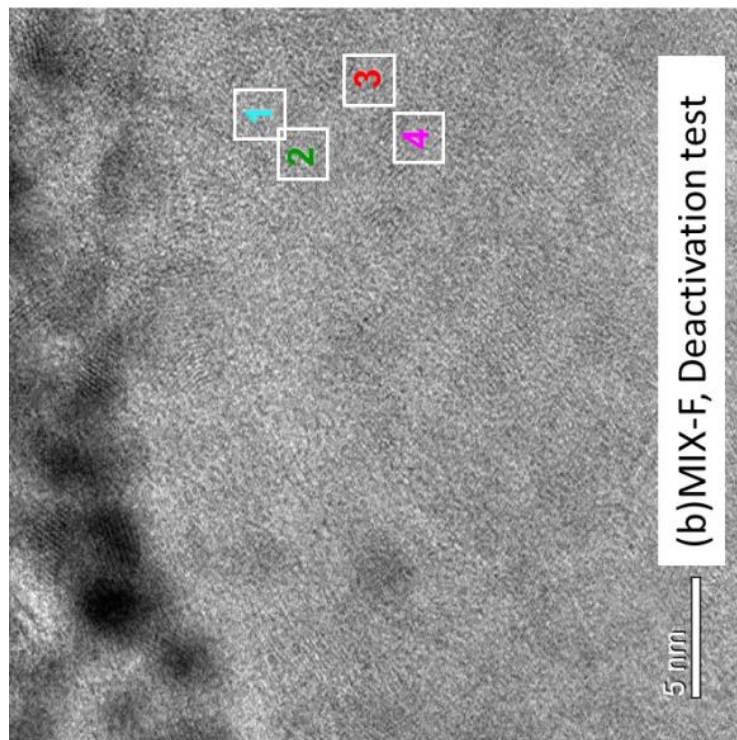


図 3. 3 (b) RDS-GO 混合原料 MIX-F を用いた劣化挙動評価試験の使用済み触媒の TEM 観察および EELS 分析結果 (TEM 観察図中 1～4 の 4 箇所)

芳香族炭素および脂肪族炭素の微細な構造の違いを調べるために、MIX-D および MIX-F を原料油とした脱硫反応性試験および劣化挙動評価試験後の触媒上の堆積コークについて、ラマン分光分析を行った。その結果を図 3. 4 に示す。いずれの触媒上の堆積コークにおいても、 $1,580\text{ cm}^{-1}$ および $1,360\text{ cm}^{-1}$ 付近に 2 つの特徴的なスペクトルが観測された。前者は、グラファイト構造における E_{2g} 振動に由来する G バンドである[26,31,36]。一方、後者は、グラファイト構造の欠損または端部の吸収に由来する D バンドである。これらのスペクトルは、図 3. 5 に示す Guichard らが測定した同様の水素化精製触媒 $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$ を用いたパイロット実験および実機運転後の使用済み触媒のラマン分析結果から得られたスペクトル[28]と類似している。G バンド/D バンド強度比は、炭素構造の規則性を評価するのに用いられている[27-30]。G バンド/D バンド強度比が高い場合、芳香族炭素が規則的に配列する構造の占める割合が高いことを示す。すなわち、平面状に広がるグラファイト構造が主である。これに対して、G バンド/D バンド強度比が低い場合、芳香族炭素が規則的に配列する構造の占める割合が低いことを示す[37]。すなわち、アモルファス構造の占める割合が高い、あるいは、グラファイト構造の欠損またはグラファイト構造の端部の割合が高い、と結論した。

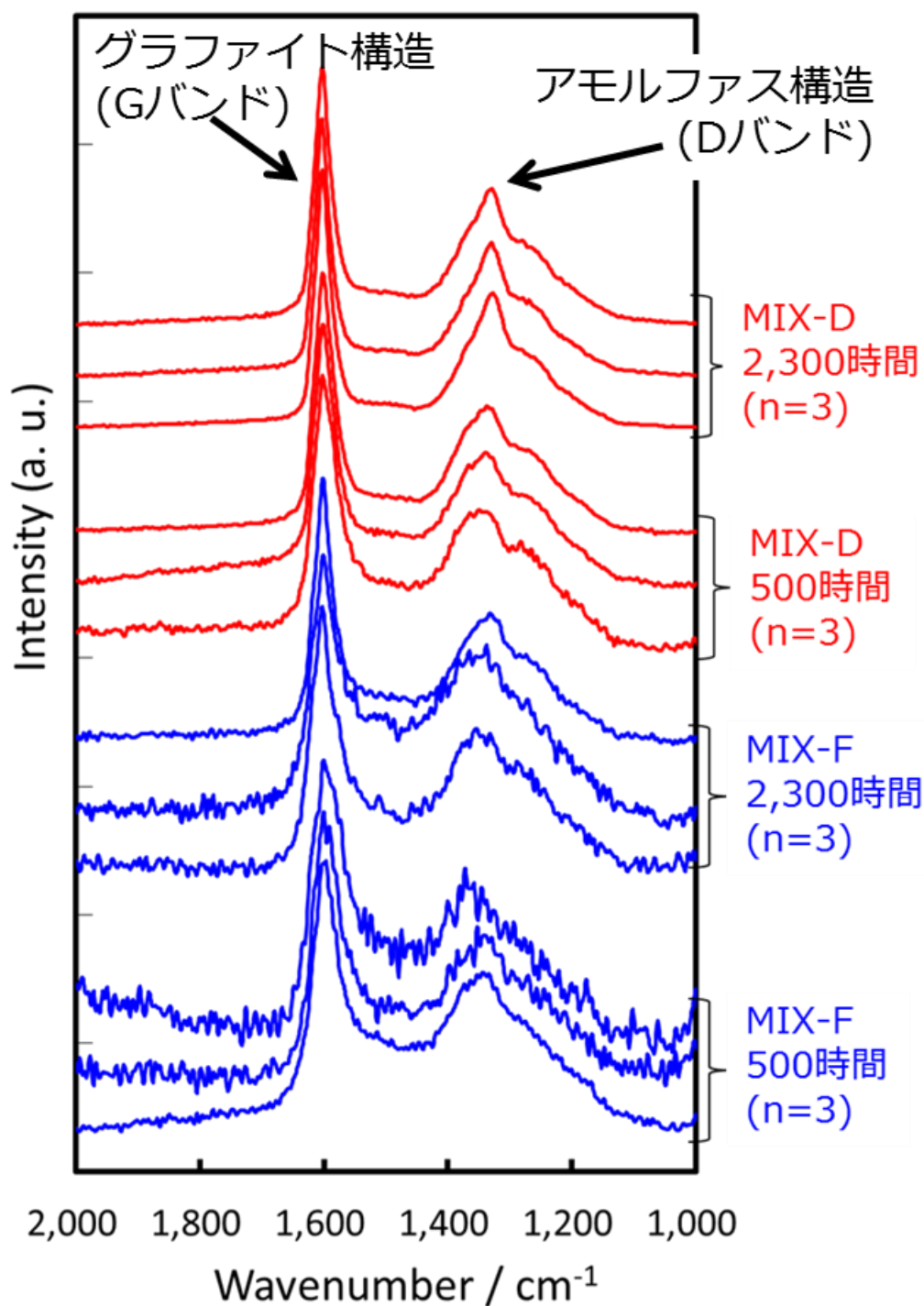


図3. 4 脱硫反応性評価試験および劣化挙動評価試験後の触媒のラマンスペクトル
 (上から MIX-D : 劣化挙動評価試験、MIX-D : 脱硫反応性評価試験、
 MIX-F : 劣化挙動評価試験、MIX-F : 反応性評価試験。それぞれ3サンプル)

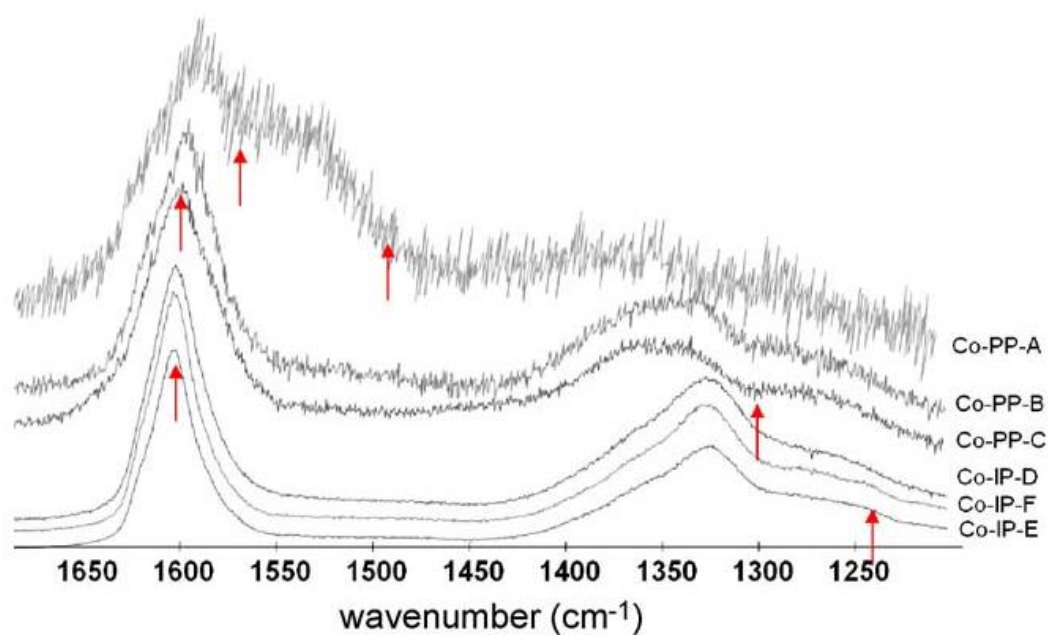


図3. 5 Guichard らによる使用済み CoMo/Al₂O₃ 触媒のラマンスペクトル[28]
(Co-PP-A～C : パイロット実験、Co-IP-D～F : 実機運転)

図3. 4におけるラマンスペクトル測定結果から算出した G バンド/D バンド強度比を表3. 3に示す。LCO 混合原料 MIX-D の場合は、脱硫反応性評価試験終了後の 500 時間では 2.0、劣化挙動評価試験終了後の 2,300 時間後には 1.9 であった。RDS-GO 混合原料 MIX-F の場合は、500 時間では 1.7、2,300 時間後には 1.8 であった。

表3. 3 堆積コークにおけるラマンスペクトルの G バンド/D バンド強度比

	Gバンド/Dバンド強度比	
	脱硫反応性評価試験後 (500h)	劣化挙動評価試験後 (2,300h)
MIX-D	2.0	1.9
MIX-F	1.7	1.8

脱硫反応性評価試験終了後の 500 時間および劣化挙動評価試験終了後の 2,300 時間後において、G バンド/D バンド強度比を比較すると、MIX-D の方が MIX-F より高い値だった。このことは、MIX-D の方がグラファイト構造の占める割合が高いことを示している。

これまでの結果から、LCO 混合原料 MIX-D を用いて、劣化挙動評価試験を行った触媒

上には、芳香族炭素の割合 F_a が高い 0.6 のコークが 7.7 g/g-cat 堆積した。通油時間が 500 時間から 2,300 時間に経過するにしたがって、堆積コーク重量が 1.7 g/g-cat 増加した。堆積コーク中、芳香族炭素重量が増加し、脂肪族炭素重量は減少した。劣化挙動試験後の堆積コークには、アモルファス構造、および、微細なグラファイト構造が認められた。一方、RDS-GO 混合原料 MIX-F を脱硫した場合は、劣化挙動評価試験後の触媒上には、 F_a が低い 0.3 のコークが 4.8 g/g-cat 堆積した。通油時間が 500 時間から 2,300 時間に経過するにしたがって、堆積コーク量が 0.7 g/g-cat 堆積した。堆積コーク中、芳香族炭素重量は変化なく、脂肪族炭素重量は増加した。劣化挙動試験後の堆積コークには、アモルファス構造が認められた。

通油時間の経過に伴う炭素骨格の構造の変化について、MIX-D では、G バンド/D バンド強度比が 2.0 から 1.9 に減少したことから、グラファイト構造の占める割合が高くなっていない。したがって、MIX-D においては、通油時間の経過に伴ってグラファイト構造は広がっていないこと、および、アモルファス構造またはグラファイト構造の欠陥または端部の割合が増加していることを示している。 ^{13}C -NMR 分析結果より、通油時間の増加に伴って芳香族炭素重量が増加、脂肪族炭素重量が減少していることを考慮して、以下の仮説を立てた。

- ・グラファイト構造が平面状に広がっていないことから、芳香環の縮合は進行してしない
- ・芳香族炭素重量の増加は、グラファイト構造の立体的な重なり増加に由来する
- ・脂肪族炭素重量の減少は、グラファイト構造端部の減少ではなく、アモルファス構造の減少に由来する
- ・通油時間の経過に伴って、アモルファス構造のコークの脱離、および、グラファイト構造のコークの吸着が進行した

一方、MIX-F では、G バンド/D バンド強度比が 1.7 から 1.8 とわずかに増加した。このことは、グラフェン構造の占める割合がわずかに多くなったことを示している。したがって、通油時間の経過に伴いグラフェン構造が広がっていること、あるいは、アモルファス構造またはグラフェン構造の欠陥または端部の割合が減少していることがわかる。 ^{13}C -NMR 分析結果より、通油時間の増加に伴って芳香族炭素重量は変化なく、脂肪族炭素重量が増加していることから、以下の仮説を立てた。

- ・グラフェン構造が平面状に広がったことから、芳香環の縮合が進行した
- ・脂肪族炭素量の増加は、グラフェン構造の縮合に伴う端部の減少よりも多く、アモルファス構造が増加したことに由来する
- ・芳香族炭素量は変化していないので、グラフェン構造のコークの脱離と芳香環の縮合によるグラフェン構造の拡大が並行して進行する

劣化速度が速かった MIX-D では、一部グラファイト構造が存在することが示された。一方、劣化速度が遅かった MIX-F では、明確なグラファイト構造は認められなかった。この

結果から、MIX-F に含まれる成分がグラファイト構造を持つコークの堆積を抑制したと推測される。グラファイト構造を持つコークの堆積を抑制することにより、脱硫触媒の長寿命化が期待されるため、MIX-F に含まれる成分がコーク堆積に及ぼす影響を調べる必要がある。

3. 3. 3 堆積コーク中の窒素量および起因する窒素化合物

MIX-D および MIX-F に含まれる LCO と RDS-GO-A における特徴の違いは、2 章で述べたように、窒素化合物および芳香族化合物の種類および割合である。芳香族化合物は、堆積コークの出発物質になることを先に述べた。窒素化合物も、触媒上に堆積してコークとなる可能性がある[3,11,13]。堆積コーク中に含まれる窒素分を測定した結果を表 3. 4 に示す。LCO 混合原料 MIX-D の場合は、脱硫反応性評価試験終了後の 500 時間において、堆積コークに含まれる窒素分は 0.21 g/g-cat であり、劣化挙動評価試験終了後の 2,300 時間後には 0.23 g/g-cat であった。一方、RDS-GO-A 混合原料 MIX-F の場合、500 時間では 0.34 g/g-cat であり、2,300 時間後には 0.25 g/g-cat であった。触媒 A は窒素を含有しないため、堆積コークに含まれる窒素分は軽油原料中の窒素化合物に起因する。

表 3. 4 堆積コーク中の窒素含有量

	窒素含有量 (g/g-cat)	
	脱硫反応性評価試験後 (500h)	劣化挙動評価試験後 (2,300h)
MIX-D	0.21	0.23
MIX-F	0.34	0.25

通油 500 時間において、MIX-F の方が MIX-D より堆積コーク中の窒素分が多い(表 3. 4)。表 2. 2 に示した MIX-D および MIX-F に含まれる窒素分がそれぞれ 170 mass ppm および 146 mass ppm であり、MIX-D の方が多く含んでいた。これに対し、塩基性窒素分はそれぞれ 44 mass ppm および 70 mass ppm であり、MIX-F の方が多く含んでいた。この違いから、堆積コークには、軽油原料中の窒素化合物のうち塩基性窒素化合物が多く含まれていると推測される。すなわち、窒素化合物のうち、塩基性窒素化合物が触媒上に多く堆積してコークとして存在したと推測される。

3. 3. 4 コーク堆積に及ぼす窒素化合物および芳香族化合物の吸着状態の影響

コークの堆積は、軽油留分に含まれる分子または脱硫反応をはじめ各反応により生成した分子が、触媒活性点上または担体表面上に吸着または安定化して開始し、続く他の分子と縮合や会合によって進行すると推測される[11,28]。したがって、軽油留分に含まれる窒素化合物（塩基性窒素化合物および非塩基性窒素化合物）および芳香族化合物の脱硫反応活性点および担体表面との吸着状態や安定化状態について調べることで、コーク堆積モデルの提案に繋がる可能性がある。

窒素化合物と芳香族化合物との吸着状態について、計算化学に基づく研究がなされている。Sun らは、Ni-Mo 硫化物上への塩基性窒素化合物および非塩基性窒素化合物の吸着挙動について、密度汎関数理論（Density Functional Theory, DFT）計算により、吸着種の安定性を評価した[38]。そのなかで、塩基性窒素化合物のキノリンは、窒素原子の非共有電子対と Ni 原子に対して複素環が垂直に配位する η^1 配位が最も安定であるとした。一方、非塩基性窒素化合物のカルバゾールは、窒素原子を含む複素環あるいは隣接する芳香環が平行に配位する η^5 配位または η^6 配位が安定であると結論した。この報告によれば、芳香族化合物も η^6 配位が最も安定とされる。

筆者らも、硫化タングステン結晶エッジ面への芳香族化合物の吸着挙動の DFT 計算において、芳香環がエッジ面の Ni 原子上に平行に吸着する結果を得ている[39]。また、このとき、 η^1 配位の方が η^5 配位または η^6 配位より吸着熱が大きい。いずれも、Ni 原子への窒素化合物や芳香族化合物からの電子対供与を伴う吸着である。このことから、担体表面上への吸着や安定化についても、担体表面上の酸点への電子対供与を伴う吸着となる可能性が高い。したがって、軽油留分に含まれる、あるいは、活性点上で各種反応による生成物の触媒上への吸着あるいは安定化状態は、次のように予想される。塩基性窒素化合物の触媒上への吸着あるいは安定化状態は、硫化モリブデンのエッジ面におけるモリブデン原子上、あるいは、アルミナ担体の酸点上に、塩基性窒素化合物は吸着面に対して垂直な η^1 配位、非塩基性窒素化合物および芳香族化合物は吸着面に平行な η^5 配位または η^6 配位となる。

諸言で述べたように、Richardson らが、担体上の硫化モリブデンと担体上に堆積するコークとの間に一定の距離があるコーク堆積モデル（Zone cleaning モデル、図 1. 19）を提案している[33]。このモデルにおいて、コークは担体上に堆積する。コークの存在する位置については、Guichard らもアルミナ担体上、および硫化モリブデン上に存在するという仮説を報告している[28]。その報告においては、Co-Mo/Al₂O₃ 触媒が低い水素圧力（3.0 または 4.0 MPa）で脱硫しているために硫化モリブデン上にコークが堆積していると説明した。本研究では Guichard らの実験より高い水素圧力（5.5 MPa）で脱硫反応を行っているため、脱硫反応における反応中間体は硫化モリブデン上において、より水素化が進みやすく、コークとして存在しにくいと推測される。そのため、本論文においては、担体上へのコーク堆積を中心に考察する。

先に述べたように、軽油留分に含まれる炭化水素分子や窒素化合物等が脱硫触媒の担体

上に吸着し、あるいは、硫化モリブデン上で各反応過程における生成物や他分子との結合した分子が安定化してコークとなると推定される。このとき、軽油原料中に含まれる上記の窒素化合物、芳香族化合物、あるいは、反応生成物や結合した分子の担体上での安定化状態の違いがコーク堆積挙動に及ぼす影響のイメージを、図3. 6に示す。

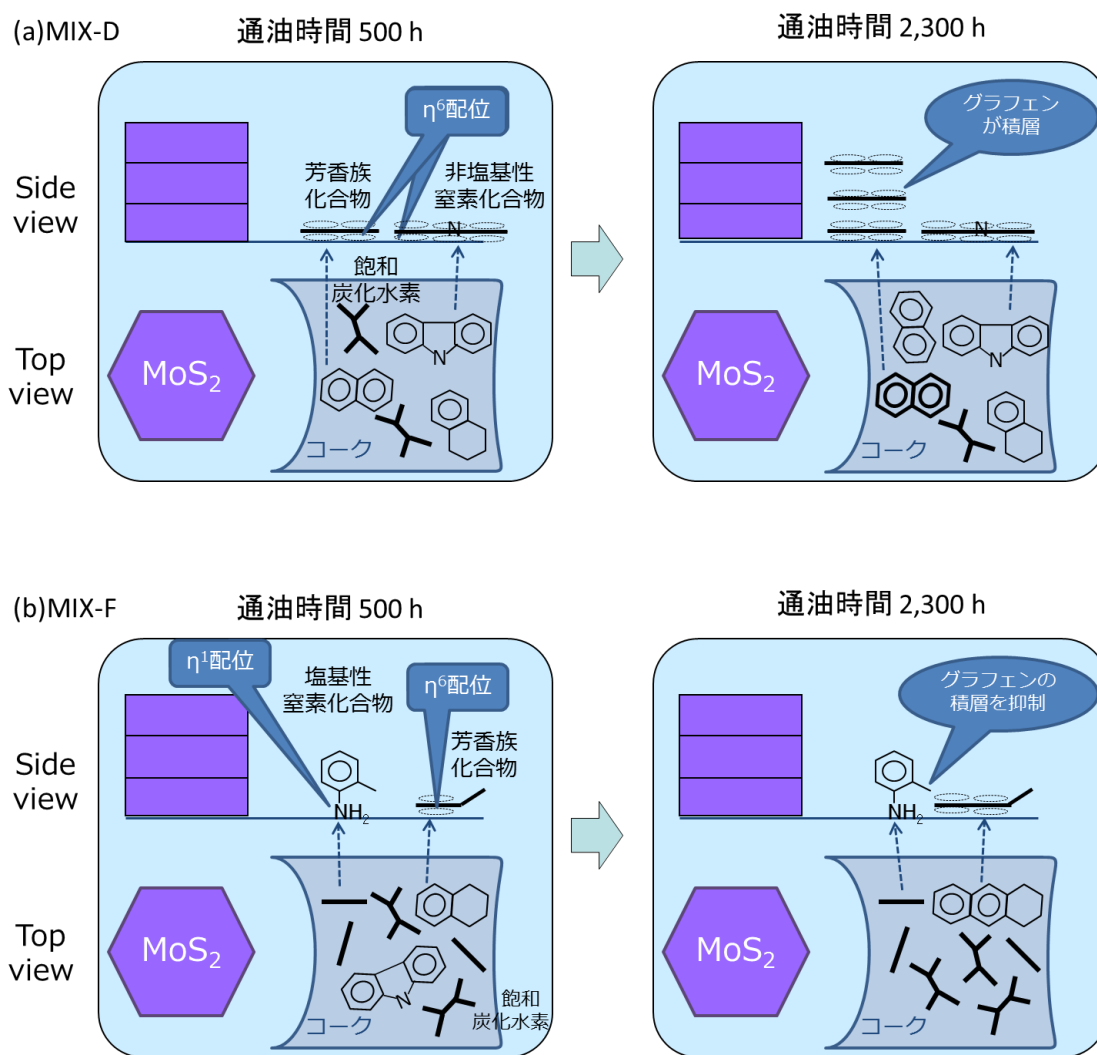


図3. 6 窒素化合物および芳香族化合物の吸着状態を考慮したコーク堆積モデル
(a) MIX-D、(b) MIX-F

図3. 6 (a)において、LCO 混合原料 MIX-D は、非塩基性窒素化合物および芳香族化合物を多く含むため、通油初期の 500 時間において担体上での分子の吸着状態および安定化状態は η^6 配位が多くなる。そのため、アルミナ担体表面と平行に吸着あるいは安定化した芳香環からコーク堆積が進行する。このとき、担体表面と平行に吸着した芳香環面に MIX-D に多く含まれる芳香族化合物が、芳香環が重なってグラファイト構造を形成すると

推測される。そのため、MIX-D における堆積コークは、グラフェンが積層したグラファイト構造が増加し、通油時間の経過に伴って堆積コークの高さが増加すると考えた。Zone cleaning モデルによれば、積層したグラファイト構造のコークが、硫化モリブデンへの硫黄化合物の接近を抑制し、脱硫活性が低下する。すなわち、通油時間の経過に伴って脱硫活性の劣化が進行すると説明できる。

一方、図 3. 6 (b) において、MIX-F は塩基性窒素化合物および飽和炭化水素を多く含むため、通油初期の 500 時間において、担体上での吸着あるいは安定化状態は、塩基性窒素化合物においては η^1 配位、非塩基窒素化合物においては η^6 配位が混在する。芳香族炭化水素は η^6 配位で存在する。そのため、アルミナ担体表面と平行に芳香環が吸着・安定化した分子や担体表面上に垂直に配位した分子からコーク堆積が進行する。

担体表面上に平行に吸着した芳香環は、他分子と縮合してグラフェンが広がる、または、芳香環に新たな芳香環が重なり積層してコークが成長すると推測される。このとき、 η^1 配位で担体表面に吸着している塩基性窒素化合物の芳香環は、 η^6 配位で吸着している芳香環とは同じ平面上には存在しないため、縮合が進行しにくいと考えられる。また、 η^1 配位で担体表面に吸着している塩基性窒素化合物は立体的に嵩高いため、近傍で芳香族環が積層することを抑制する可能性がある。特に、RDS-GO-A に多く含まれる塩基性窒素化合物であるアニリン類は、窒素原子が芳香環の外に位置する。窒素原子と結合したアニリン類の芳香環は、複素環に比べて嵩高く、アニリン類の吸着または安定化した場所の近傍において、グラフェンの積層を抑制する効果が大きいと推測される。Zone cleaning モデルによれば、グラフェンの積層が抑制されることで堆積コークの高さは増加しにくくなる。そのため、硫化モリブデンにおける脱硫反応の活性点に対する硫黄化合物の接近は妨げられず、通油時間の経過に伴う脱硫活性の劣化速度は遅いと説明できる。

このように、混合原料に含まれる窒素化合物および芳香族化合物の種類や濃度・割合の違いが、コーク堆積挙動に影響を及ぼすことを、Richardson らの Zone cleaning モデルに基づく仮説によって説明することができた。この仮説によれば、RDS-GO-A に多く含まれる塩基性窒素化合物、なかでもアニリン類が、グラフェンの積層を抑制する効果を示すと考えられる。RDS-GO-A を軽油原料として活用することで、LCO 混合原料の軽油脱硫反応における触媒の長寿命化を図ることが期待できる。

3. 4 第 3 章のまとめ

本章では、以下の 3 点を明らかにすることにより、第 1 章において述べた（目的 2）触媒上に堆積するコークの性状に及ぼす軽油原料中の窒素化合物および芳香族化合物の影響を明らかにした。

①脱硫触媒の劣化原因とされている触媒上に堆積したコークに含まれる炭素骨格の種類と量を明らかにした。堆積したコークは芳香族炭素と脂肪族炭素の炭素骨格をそれぞれ持つものであった。劣化速度が速い LCO 混合原料用いた 2,300 時間後の堆積コーク中には、芳香族炭素 (4.6 g/g-cat) が脂肪族炭素 (3.1 g/g-cat) より多く含まれていた。一方、劣化速度が遅い RDS-GO 混合原料の場合は、堆積コーク中に脂肪族炭素 (3.4 g/g-cat) が芳香族炭素 (1.4 g/g-cat) より多く含まれていた。

②堆積コーク中の炭素構造に及ぼす RDS-GO 混合原料と LCO 混合原料との違いの影響を明らかにした。EELS 測定により、LCO 混合原料の場合、触媒上の堆積コークには π^* 反結合に由来する吸収が観測されたことから、グラファイト構造を含むことが明らかになった。ラマンスペクトル測定より、グラファイト構造は平面状に広がるのではなく芳香族環が重なって形成されると推測した。一方、RDS-GO 混合原料の場合、EELS 測定で明確な π^* 結合の吸収が観測されなかったことから、アモルファス構造が多くを占めることが明らかになった。そして、塩基性窒素化合物由来の窒素が多く含まれていた。また、触媒に吸着する化合物の電子状態の違いにより、塩基性窒素化合物は担体表面に垂直に吸着または安定化し、非塩基性窒素化合物および芳香族化合物は、芳香環が担体表面に平行に吸着または安定化すると結論づけた。

③窒素化合物や芳香族化合物の触媒上への堆積挙動を説明できるコーク堆積モデルを提案した。提案したコーク堆積モデルは、Richardson らの Zone cleaning モデルに基づく。このモデルでは、RDS-GO-A に多く含まれる塩基性窒素化合物、特にアニリン類が、担体表面に η^1 配位で吸着あるいは安定化することで、グラフェンの積層を抑制すると推測した。

参考文献

1. エネルギー白書 2017 概要版、資源エネルギー庁 (2017) .
2. “今日の石油産業 2016”、石油連盟 (2016).
3. Furimsky E., Massoth F.E., *Catal. Today*, 52, 1999, p.381.
4. 稲村和浩、小鹿博道、平野智章、小泉直人、占部善久、山田宗慶、第 35 回石油・石油化学討論会予稿集, 2005, p.54.
5. Brackett A., *Oil and Gas J.*, 106, 2008, p.34.
6. 井上慎一、高塚透、*石油学会誌*, 42(6), 1999, p.365.
7. Song C, Ma X., *Appl. Catal. B Environ.*, 41, 2003, p.207.
8. 藤川貴志、*触媒*, 52(1), 2010, p.27.
9. Choi K-H., Korai Y., Mochida I., *Prepr. Pap., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 48, 2003, p.653.
10. Tailleur R.G., *Fuel*, 87, 2008, p.2551.
11. 加部利明、川田襄、水素化精製 (アイピーシー)、p.194.
12. Kallinikos E., Bellos D.G., Papayannakos G.N., *Fuel*, 87, 2008, p.2444.
13. 山田宗慶、*触媒*, 43, 2001, p.276.
14. Callejas A.M., Martinez T.M., Blasco T., Sastre E., *Appl. Catal. A*, 218, 2001, p.181.
15. Koizumi N., Urabe Y., Hata K., Shingu M., Inamura K., Sugimoto Y., Yamada M., *Jpn. Petrol. Inst.*, 48(4), 2005, p.204.
16. Wiwel P., Zeuthen P., Jacobson A.C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 68, 1991, p.257.
17. Zeuthen P., Bartholdy J., Wiwel P., Cooper B.H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 88, 1994, p.199.
18. Koh J-H., Lee J-J., Kim H., Cho A., Moon S.H., *Appl. Catal. B*, 86, 2009, p.176.
19. 小出隆太郎、後藤康仁、河端学、石田勝昭、第 31 回石油・石油化学討論会, 2001, D27.
20. Zeuthen P., Cooper B.H., Clark F., Arters D., *Prep. Div. Petrol. Chem. ACS*, 39, 1994, p.632.
21. Hauser A., Marafi A., Stanislaus A., Al-Adwani A., *Fuel*, 84, 2005, p.259.
22. Matsushita K., Hauser A., Marafi A., Koide R., Stanislaus A., *Fuel*, 83, 2004, p.1031.
23. Berhault G., Mehta A., Pavel A.C., Yang J., Rendon L., Yacaman M.J., *J. Catal.*, 198, 2001, p.9.
24. Janbroers S., Louwen N.J., Zandbergen W.H., Kooyman J.P., *J. Catal.*, 268, 2009, p.235.
25. Ferrari A.C., Robertson J., *Phys Rev. B*, 61, 2000, p.14095.
26. Li C., Stair P.C., *Catal. Today*, 33, 1997, p.353.

27. Wu Z., Stair P.C., *J. Catal.*, 237, 2006, p.220.
28. Guichard B., Roy-Auberger M., Dever E., Rebours B., Quoineaud A.A., Digne M., *Appl. Catal. A*, 367, 2009, p.1.
29. He S., Sun C., Yang X., Wang B., Dai X., Bai Z., *Chem. Eng. J.*, 163, 2010, p.389.
30. Li Y., Zhang C., Liu Y., Tang S., Chen G., Zhang R., Tang X., *Fuel*, 189, 2017, p.23.
31. Koizumi N., Urabe N., Inamura K., Itoh T., Yamada M., *Catal. Today*, 106, 2005, p.211.
32. van Doorn J., Moulijn J.A., Djega-Mariadassou G., *Appl. Catal.*, 63, 1990, p.77.
33. Richardson S.M., Nagaishi H., Gray M.R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1996, p.3940.
34. Hauser A., Marafi A., Stanislaus A., Al-Adwani A., *Fuel*, 84, 2005, p.259.
35. van Donk S., de Groot F.M.F., Stéphan O., Bitter J.H., de Jong K.P., *Chem. Eur. J.*, 9, 2003, p.3106.
36. 中溝実、燃料協会誌, 64(11), 1985, p.929.
37. Li C., Stair P.C., *Catal. Today*, 33, 1997, p.353.
38. Sun M., Nelson A.E., Adjaye J., *Catal. Today*, 109, 2005, p.49.
39. Koide R., Hensen E.J.M., Paul J-F., Cristol S., Payen E., Nakamura H., van Santen R.A., *Top. Catal.*, 45, 2007, p.175.

第 4 章

脱硫触媒の劣化速度に及ぼす軽油原料の通油方法の影響

4. 1 諸言

軽油の水素化精製を長期間行くと、脱硫触媒の脱硫活性が径時的に低下していく。このとき、原料油を加熱する温度を上げることで、所定の脱硫率を維持することができる。徐々に温度を上げていく過程で、第1章で述べたように分解反応が進み、軽油収率の低下、ガス分の増加、あるいは、触媒層温度の上限到達など、一定の条件を満たさなくなると、軽油脱硫装置の運転を停止し劣化した脱硫触媒を新しい触媒に交換する必要がある。そのため、製油所では、高圧ガス保安法が定める定期検査が通常1年毎から4年毎となっていることに合わせて操業停止期間を設定する。軽油脱硫装置においても、この期間に合わせて触媒交換を行う。この期間以外に運転を停止すると、連製品の製造、すなわち、製油所全体の操業に影響を及ぼすことになる。通常4年間の連続操業の間に、軽油脱硫触媒を1回または2回交換する。すなわち、脱硫触媒は2年間または4年間連続して使用される。したがって、軽油脱硫装置における触媒の劣化挙動を把握し、触媒を運転する期間、すなわち触媒の寿命を見積もることは、効率的な製油所操業を行う上で極めて重要である。硫黄分 2,000 mass ppm や 5,000 mass ppm の軽油を製造していた 1997 年以前は、脱硫触媒は 4 年以上の寿命があり交換頻度が問題になることはなかった。しかしながら、硫黄分規制が厳しくなり、硫黄分 10 mass ppm 以下の超低硫黄軽油を製造する反応条件が過酷となった。その結果、触媒寿命は 2 年以下と著しく短くなってきている。そのため、触媒寿命を延長する方策が求められている。

第2章において、軽油原料中の窒素化合物、特に塩基性窒素化合物、および芳香族化合物が、脱硫触媒の活性に影響を及ぼすことを述べた。LCO を SRGO に混合した軽油原料（LCO 混合原料）および RDS-GO-A を SRGO に混合した軽油原料（RDS-GO 混合原料）を脱硫する場合、SRGO のみを脱硫する場合に比べて、脱硫触媒の脱硫活性が同程度低下することを示した。一方、2,300 時間の劣化挙動評価試験において、RDS-GO 混合原料を用いると、LCO 混合原料より劣化速度が 1/3 に低下することが明らかになった。

第3章において、軽油脱硫触媒の劣化原因である触媒上の堆積コークの性状を TEM-EELS 分析およびラマン分析により調べた結果、LCO 混合原料において、堆積コーク中にグラファイト構造を含んでいた。一方、RDS-GO 混合原料において、アモルファス構造が多くを占めることが明らかになった。また、コーク堆積挙動について、Richardson らの Zone cleaning モデル[1]を用いることで説明することができた。このモデルによれば、RDS-GO-A に多く含まれる塩基性窒素化合物、なかでもアニリン類が、グラフェンの積層を抑制する効果があると推測された。RDS-GO を軽油原料に用いることで、LCO 混合原料の軽油脱硫反応における触媒の長寿命化が期待できる。

第2章および第3章において得られた知見を、軽油製造プロセスにおける触媒の長寿命化に繋げるためには、実際の通油方法を想定して効果を確かめる必要がある。軽油製造プロセスにおける通油方法の主要要素は、①原料油、②触媒、③反応条件の3つである。

まず、①原料油について、SRGO、LCO、RDS-GO の複数の軽油留分を処理する方法として、「混合処理」と「ブロック処理」とに大別される。各留分を混合して処理する「混合処理」では、原料油の性状が一定となるため、反応条件が安定する。安定的な装置の運転が期待できる処理方法である。しかし、原料油中に含まれる被毒物質がそれぞれ脱硫活性を低下させる影響を及ぼす可能性ある。その場合、被毒による脱硫活性の低下が大きく、必要な脱硫率を得るための反応温度を大きく上昇させてしまうことになる。

一方、各留分を別々に処理する「ブロック処理」は、各原料に適した反応条件を設定することで、効率的な運転が可能となる。しかし、ブロック処理の切り替え時における反応条件の違いから運転や製品品質が不安定になる恐れがある。そのため、一般的に、切り替え時は処理量を下げて品質安定化を図ることや、切り替え時の生成油は製品化せずに再度原料に戻すことがある。したがって、ブロック処理における切り替えが頻繁だと、生成油の品質や装置の安定化のための時間がかかり、製品を出せないロスが発生して、かえって非効率となる場合がある。

②触媒について、脱硫触媒の活性点構造が劣化速度に影響を及ぼす可能性がある。軽油脱硫触媒の活性点構造について、現在では、Topsøe が提唱した CoMoS 相モデル（1. 3. 4 項、図 1. 1 2）が広く受け入れられている[5-8]。CoMoS 相は、硫黄原子がモリブデン原子をサンドイッチする層状構造の硫化モリブデンのエッジ部分に、コバルトが配位する構造と推定されている。さらに、CoMoS 相には 2 つの種類があるとされ、それぞれ Type I および Type II と呼ばれている[9,10]。Type I は担体アルミナとの相互作用が強い CoMoS 相であり、Type II は担体との相互作用が弱い CoMoS 相である。Type I は、積層した層状の硫化モリブデンのうち担体に近い下部のエッジ部分に配位したコバルトにより形成される。一方、Type II は積層上部のエッジ部に配位したコバルトにより形成される。このうち、Type IIの方が Type I より水素化活性を高いことが報告されている[9]。硫化モリブデンの積層数の違いによって、活性点構造の異なるタイプの触媒が存在する。層数が 1~2 層の硫化モリブデンから成る脱硫触媒は CoMoS 相が担体との相互作用が強い「Type I 型触媒」であり、3 層以上の層数から成る脱硫触媒は CoMoS 相が担体との相互作用が弱い「Type II 型触媒」となる[12]。層数が少ない「Type I 型触媒」は、担体上へのコーク堆積の影響を受けやすいと推測される。一方、層数が多い「Type II 型触媒」は、活性点が担体表面から離れた硫化モリブデン層上部に存在するため、担体上の堆積コークの影響を受けにくいと推測される。この触媒活性点構造の違いが劣化速度に及ぼす影響を調べることにより、脱硫触媒を長寿命化することが期待できる。

③反応条件のなかでも、反応温度は劣化速度に影響を及ぼすことが予想される。反応温度が高くなると、触媒上の堆積コーク量が増加することが知られている[15]。触媒上へのコーク堆積量が増加すると、脱硫触媒の活性が低下することが報告されている[12,30,46-49]。一方、反応温度が高くなると、堆積コークが重質化または安定化する。このため、第 3 章において示した RDS-GO 由来の塩基性窒素化合物を含む堆積コークによって、LCO 由来の

グラファイト構造のコークが堆積しにくくなる可能性がある。脱硫触媒の劣化速度に及ぼす RDS-GO 混合原料の脱硫反応温度の影響を調べることにより、脱硫触媒を長寿命化するための反応条件を見出すことが期待できる。

本章の目的は、脱硫触媒の劣化速度に及ぼす軽油原料の通油方法の影響を明らかにすることである（第 1 章、目的 3）。その目的を達成するため、本章での課題を以下の 3 点とする。

①劣化速度に及ぼす RDS-GO のブロック処理および混合処理の影響を明らかにする。そのため、LCO、RDS-GO、SRGO の 3 油種を混合した原料を脱硫する「全混合処理」と、RDS-GO 混合原料と LCO 混合原料を段階的に通油して脱硫する「ブロック処理」における劣化速度の違いを調べる。

②劣化速度に及ぼす脱硫触媒の活性点構造の影響を明らかにする。そのため、活性点構造の異なる Type I 型および Type II 型の脱硫触媒における劣化速度の違いを調べる。

③劣化速度に及ぼす RDS-GO 混合原料の脱硫反応温度の影響を明らかにする。そのため、RDS-GO 混合原料を高温で脱硫した場合の劣化速度を調べる。

これらの結果を得ることにより、RDS-GO を軽油原料に用いて、LCO 混合原料の脱硫反応における触媒の長寿命化のための指針を見出すことが期待できる。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 原料油の性状

本章の実験に用いた原料油、および混合原料の性状を、表 4. 1 に示す。SRGO-2 は、第 2 章で用いたものと異なる中東系原油を蒸留し、沸点 200℃から 370℃の留分である。LCO および RDS-GO-A は、第 2 章で用いた軽油留分と同じものを用いた。

劣化挙動評価試験の原料とするため、LCO および RDS-GO-A と SRGO-2 とを混合した原料油を調製した。具体的には、混合原料 MIX-D2、MIX-F2、ならびに MIX-I は、LCO を 15 vol% と SRGO-2 を 85 vol%、RDS-GO-A を 15 vol%と SRGO-2 を 85 vol%、ならびに、LCO15 vol%、RDS-GO-A15 vol%、および、SRGO-2 を 70 vol%を、それぞれ混合して調製した。LCO および RDS-GO-A の混合比率は、現状の軽油脱硫装置における代表的な LCO 混合比率[11]とした。

表4. 1 軽油原料の性状

混合軽油原料	SRGO-2	MIX-D2	MIX-F2	MIX-I	試験方法または分析方法
混合割合	SRGO 100%	SRGO-2 85vol% / LCO 15vol%	SRGO-2 85vol% / RDS-GO-A 15vol%	SRGO-2 70vol% / LCO 15vol% / RDS-GO-A 15vol%	
硫黄分 (mass ppm)	11,700	9,600	10,000	8,900	XRF法
窒素分 (mass ppm)	82	130	110	180	ASTM D3228
塩基性窒素分 (mass ppm)	29	31	53	55	UOP 269
芳香族分 (vol%)	27	36	31	37	JPI-5S-49
多環芳香族分 (vol%)	12	20	12	19	JPI-5S-49
密度 (15℃、g cm ⁻³)	0.8478	0.8627	0.8517	0.8669	JIS K2249
蒸留性状90%流出温度 (℃)	347.5	347.5	351.5	350.5	ASTM D86

4. 2. 2 軽油脱硫触媒

触媒 A および触媒 B の 2 つの CoMo/Al₂O₃ 系軽油水素化脱硫触媒 (いずれも、MoO₃: 22.0 mass %, CoO: 3.0 mass %, Al₂O₃ 担体) を劣化挙動評価試験に用いた。触媒 A は第 2 章で用いた触媒である。CoMoS 相における Type II を多く含む活性点構造を有する超低硫黄軽油製造用触媒である。一方、触媒 B は、担体上に高分散に硫化モリブデンを分散させた Type I の CoMoS 相を多く含有する脱硫触媒である[12]。

4. 2. 3 劣化挙動評価試験

表 4. 1 に示した LCO 混合原料 MIX-D2、RDS-GO 混合原料 MIX-F2、ならびに、全混合原料 MIX-I を軽油原料とし、高圧固定床反応装置に充填した脱硫触媒 A または B を用いて水素存在下で接触させることにより、脱硫反応における劣化挙動評価試験を行った。第 2 章と同様に、カーボランダムで希釈した脱硫触媒を硫化した後、劣化挙動評価試験を行った。生成油は、室温で 8 時間窒素バブリング処理し、硫黄濃度を PANalytical 社の X 線蛍光分析装置 (X-Ray Fluorescence, XRF、装置名 Axios) を用いて 0.1 mass ppm オーダーまで測定した。

劣化挙動評価試験においては、生成油中の硫黄濃度の目標値を 8 mass ppm として反応温度を調整した。ここで、脱硫反応の劣化挙動は、実際の生成油中の硫黄濃度の値から、そのときの触媒層温度を生成油中の硫黄濃度を、8 mass ppm とするための補正反応温度 T_{8ppm} に補正して評価した。補正に用いる脱硫反応の活性化エネルギーは、脱硫反応性評価試験結果から算出した値 $113 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ を用いた。

本章では、SRGO-2、LCO、RDS-GO-A の 3 種類の軽油留分を組み合わせた軽油原料を脱硫した。表 4. 2 に運転方法の概要を示す。軽油原料の混合の組み合わせにより、2 種類の運転を行った。一つは、SRGO-2、LCO、RDS-GO-A の 3 種類の軽油留分全ての軽油原料を混合した 1 種類の混合原料を脱硫する「全混合処理」である。もう一つは、LCO 混合原料と RDS-GO 混合原料、2 つの異なる混合原料を切り替えて脱硫する「ブロック処理」である。「全混合処理」RUN-1 では、運転期間を通して MIX-I のみを脱硫した。一方、「ブロック処理」では、MIX-F2 を 1,300 時間通油した後、MIX-D2 に切り替えて運転を行った。「ブロック処理」RUN-2 および RUN-3 は、それぞれ脱硫触媒 B または A を用いた。「ブロック処理」RUN-4 では、脱硫触媒 B を用いて、ブロック処理における最初の混合原料 MIX-F2 を高温で脱硫した。すなわち、MIX-F2 を脱硫する反応温度を、第 2 章の劣化挙動評価試験において劣化速度が遅い結果を示した際の MIX-F と同じ反応温度 365°C に設定した (MIX-F2 生成油中の硫黄分 8 mass ppm とするのに必要な反応温度より約 10 K 高い温度)。1,300 時間通油した後、MIX-D2 に切り替えて生成油中の硫黄濃度の目標値を 8 mass ppm とする運転を行った。

表4. 2 運転方法の概要

RUN -	1	2	3	4	4*
処理方法	混合処理	ブロック処理	ブロック処理	ブロック処理	ブロック処理 (4を延長)
原料油 (切替 前/後)	MIX-I	MIX-F2 / MIX-D2	MIX-F2 / MIX-D2	MIX-F2 / MIX-D2	/ MIX-F2 / MIX-D2
生成油硫黄分ターゲット	8 mass ppm	8 mass ppm / 8 mass ppm	8 mass ppm / 8 mass ppm	4 mass ppm / 8 mass ppm	/ 8 mass ppm / 8 mass ppm
切替時間 (h)	切替なし	1,300	1,300	1,300	2,300、4,000
触媒	B	B	A	B	B

4. 2. 4 試験後の触媒の洗浄および乾燥

第2章と同様に、劣化挙動評価試験後の触媒を反応装置から取り出した後、触媒に付着した油分を除去するため、ソックスレー抽出器にて抽出液のトルエンを還流して洗浄した。抽出液が透明になるまで洗浄した後、常温で12時間乾燥し、減圧乾燥器内にて80℃、2時間乾燥した。

4. 2. 5 TEM 分析

使用済み触媒上の炭素質をTEM-EELS (Transmission Electron Microscope - Electron Energy Loss Spectra, TEM-EELS) 分析装置 (JEOL 社、JEM-ARM200F、加電圧 200kV) にて測定した。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 劣化速度に及ぼす LCO、RDS-GO、ならびに、SRGO 全混合処理の影響

劣化速度に及ぼす RDS-GO のブロック処理および混合処理の影響を明らかにするため、LCO、RDS-GO、SRGO の3種類の軽油原料を混合した MIX-I を脱硫する「全混合処理」による劣化挙動評価試験 RUN-1 を行った。RUN-1 における T_{8ppm} の推移を図4. 1に示す。この図において、 T_{8ppm} は運転初期から急激に上昇し、通油時間 1,000 時間程度で運転終期に当たる 663K (390℃) 付近まで到達した。このとき、劣化速度は 0.24 K/day であった。この値は、第2章の LCO 混合原料 MIX-D の劣化挙動評価試験における劣化速度 0.12 K/day と比較して2倍の高い値であった。この結果は、LCO と RDS-GO の両方を SRGO と混合すると、LCO 混合原料より劣化速度が速くなることを示している。すなわち、LCO と混合した場合、第2章で示した RDS-GO 混合原料における劣化速度を遅くする効果が発揮されないことを示している。これは、RDS-GO に含まれる劣化速度を遅くする要因と推測される塩基性窒素化合物が、LCO 混合により効果が発揮されないためと考えた。それは以下の理由による。表4. 1から、RDS-GO 混合原料 MIX-F2 と、LCO、RDS-GO、SRGO 全混合原料 MIX-I との比較において、塩基性窒素化合物の濃度については、MIX-F2 が 53 mass ppm に対し MIX-I が 55 mass ppm とわずか 2 mass ppm 多い。一方、多環芳香族の割合については、12 vol% に対して 19 vol% と約 1.6 倍に大きく増加している。このため、RDS-GO に含まれる塩基性窒素化合物が脱硫触媒の劣化速度を遅くする効果は、LCO に含まれる多環芳香族化合物によって抑制されたと推測した。

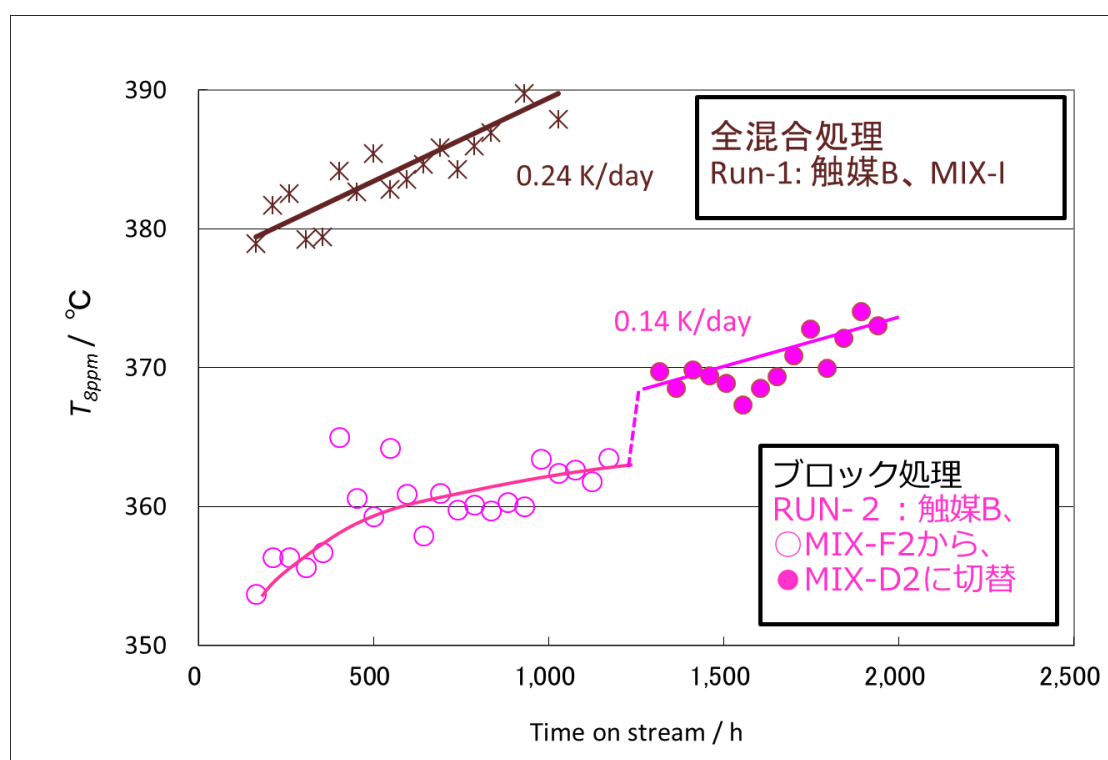


図 4. 1 全混合処理 RUN-1 (触媒 B、全混合原料 MIX-I)、および、ブロック処理 RUN-2 (触媒 B、RDS-GO 混合原料から LCO 混合原料への切り替え) の劣化挙動の違い

この結果から、RDS-GO を軽油原料に用いて脱硫活性の劣化速度を遅くするためには、LCO と混合しない通油方法が好ましい。したがって、RDS-GO と LCO を別々に通油する「ブロック処理」は、脱硫触媒の劣化速度を遅くすることが期待できる。それは、RDS-GO 混合原料によって堆積したコークが、LCO 混合原料の脱硫においてコーク堆積を抑制し、脱硫触媒を長寿命化する可能性があるからである。

そこで、RDS-GO 混合原料を初期に、続いて LCO 混合原料を段階的に通油して脱硫する「ブロック処理」RUN-2 による劣化挙動試験を行った。RUN-2 における T_{8ppm} の推移を、図 4. 1 に示す。1,300 時間までの RDS-GO 混合原料 MIX-F2 通油時は、 T_{8ppm} は緩やかに上昇し 636 K (363°C) 付近で安定した。その後、LCO 混合原料 MIX-D2 に切り替えた後の劣化速度は、平均して 0.14 K/day と明らかに「全混合処理」RUN-1 の 0.24 K/day より遅かった。この結果から、LCO を混合した軽油原料を脱硫する場合、「全混合処理」より「ブロック処理」の方が脱硫触媒を長寿命化できることが示された。

4. 3. 2 劣化速度に及ぼす触媒の活性点構造の影響

劣化速度に及ぼす脱硫触媒の活性点構造の影響を明らかにするため、触媒 B (Type I) と触媒活性点構造の異なる触媒 A (Type II) を用いた劣化挙動評価試験 RUN-3 を行った。

RUN-2 および RUN-3 における T_{8ppm} の推移を図 4. 2 に示す。1,300 時間までの RDS-GO 混合原料 MIX-F2 通油時は、いずれの RUN についても T_{8ppm} は緩やかに上昇し 636 K (363°C) 付近で安定した。その後、LCO 混合原料 MIX-D2 に切り替えた後の劣化速度は、前項で述べたように、RUN-2 および RUN-3 いずれも劣化速度は RUN-1 より遅かった。しかし、LCO 混合原料の脱硫における劣化速度は、RUN-2 と RUN-3 で異なっていた。LCO 混合原料の脱硫における劣化挙動を細かく比較すると、RUN-2 については 300 時間程度 T_{8ppm} が低い劣化速度を示した後、急激に上昇した。上昇した際の劣化速度は 0.30 K/day であった。一方、RUN-3 については、同様に 300 時間程度低い劣化速度を示した後、0.15 K/day の劣化速度で T_{8ppm} が上昇した。この RUN-3 の劣化速度は、RUN-2 の約 1/2 であった。これらの結果から、ブロック処理において脱硫触媒を長寿命化する効果は、触媒 B より触媒 A の方が大きいことが解った。

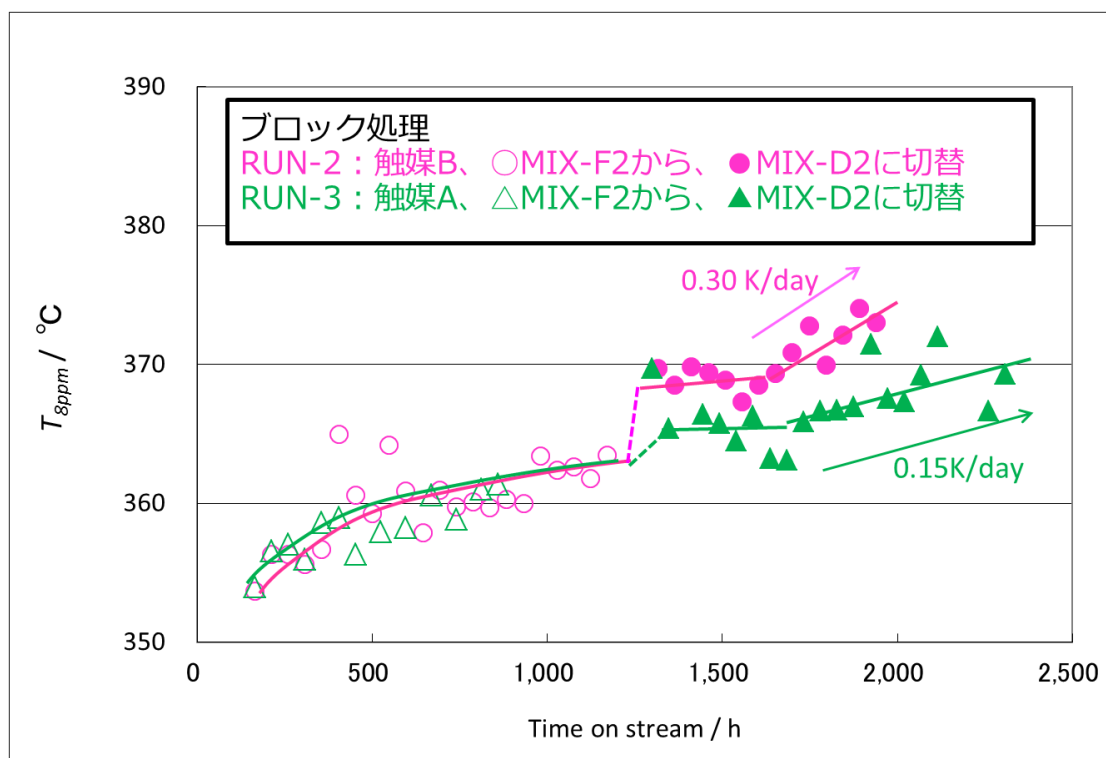


図 4. 2 ブロック処理 RUN-2 (触媒 B) および RUN-3 (触媒 A) の劣化挙動の違い

この違いの原因を明らかにするため、触媒上の堆積コークの性状を比較した。RUN-2 および RUN-3 の試験後における触媒上の芳香族および脂肪族炭素重量、ならびに、窒素重量を図 4. 3 に示す。芳香族炭素重量、脂肪族炭素重量、ならびに、窒素重量のいずれについても、通油時間の長かった RUN-3 の方が RUN-2 よりわずかに多かった。RUN-2 および RUN-3 における違いは、芳香族炭素重量は 0.2 g/g-cat、脂肪族炭素重量は 0.1 g/g-cat と小さかった。RUN-2 および RUN-3 いずれも、1,300 時間までは MIX-F2 を脱硫し、その後

同時に MIX-D2 に切り替えて脱硫したことから、堆積コーク中の炭素重量および窒素重量、さらに芳香族炭素重量について大きな違いがなかったと推測される。

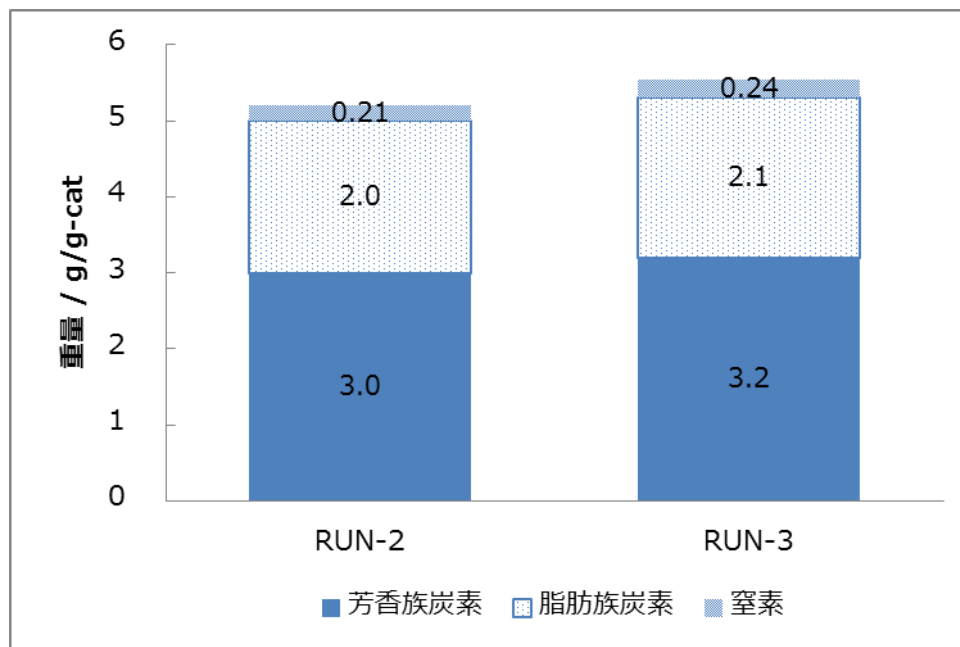


図 4. 3 触媒上に堆積した炭素および窒素重量

堆積コークの炭素重量および窒素重量に大きな違いがないことから、触媒の活性点構造の違いが劣化挙動に影響を及ぼした可能性があるかと推測した。触媒の活性点構造の違いを調べるため、TEM 観察を行った結果を図 4. 4 (1) および (2) に示す。図 4. 4 (1) において、触媒 B 上に 1~2 層の低層構造の硫化モリブデンが観察された。これに対して、図 4. 4 (2) において、触媒 A 上に硫化モリブデンが 3~5 層の多層に積層した構造が観察された。触媒 B は、高分散した低層の硫化モリブデンから成る Type I の CoMoS 相を多く含むのに対して、触媒 A は多層に積層した硫化モリブデンから成る Type II の CoMoS 相を多く含む。すなわち、TEM 観察結果における硫化モリブデン層数の違いは、両触媒が異なる活性点構造が異なることを示している。

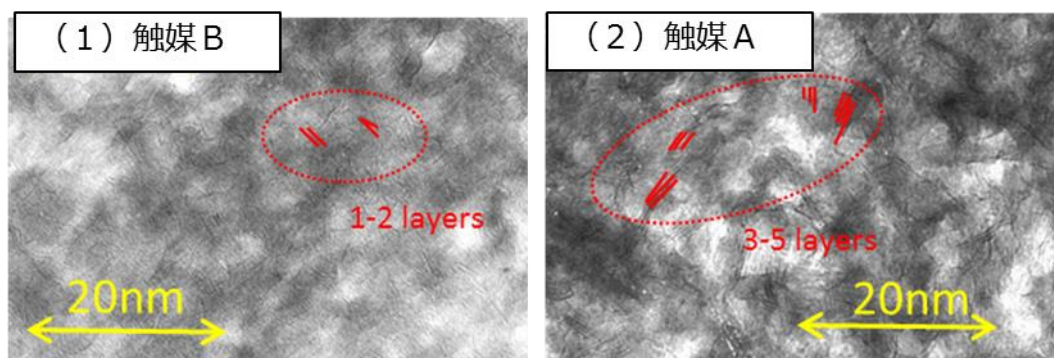


図 4. 4 試験終了後の TEM 観察像(1)RUN-2 (触媒 B) および(2)RUN-3(触媒 A)

触媒活性点構造と堆積コークとの関係について、以下のように考察する。Richardson らのコーク堆積モデルでは、コークはアルミナ担体上に、硫化モリブデンから一定距離離れて堆積すると推定している[1]。このモデルにおいては、担体上に堆積したコークにより、硫黄化合物が硫化モリブデンへ近づくことが妨げられる。本研究の第 3 章において、Richardson らのモデルに基づくコーク堆積モデルを図 3. 5 で示した。このモデルによれば、1,300 時間まで MIX-F2 の脱硫反応において担体表面の高さ方向に堆積したコークにより、LCO 混合原料 MIX-D2 中の硫黄化合物が硫化モリブデン上の活性点に近づくことが妨げられる。硫化モリブデン層下部に存在する Type I の CoMoS 相には、上部に存在する Type II の CoMoS 相より近づきにくい。そのため、Type II を多く含む触媒 A の方が触媒 B より堆積コークの影響を受けにくかったと推測される。この考察により、RUN-2 の方が RUN-3 より MIX-D2 を脱硫する際に劣化速度が遅くなった理由として、脱硫触媒の活性点構造の違いによると結論した。

このように、Type II の CoMoS 相が多い活性点構造の触媒 A を用いると、RDS-GO 混合原料から LCO 混合原料に切り替えるブロック処理において、LCO 混合原料の脱硫反応における脱硫活性の劣化速度を抑制することができる。一方、Type I の CoMoS 相が多い活性点構造の触媒 B は担体との相互作用が強いため、一度使用した後に堆積コークを燃焼して触媒を再生するのに適している。触媒を再生して使用することは、石油精製のコストを下げることに繋がる。したがって、この触媒を用いた劣化速度の遅くする方法を見出すことは、超低硫黄軽油の効率的な製造にとって極めて重要である。

そこでまず、触媒 B の劣化速度を低下する方法を見出すため、図 4. 2 における劣化速度の変化に着目した。この図において、RUN-2 および RUN-3 とも、通油 1,300 時間後に MIX-D2 に切り替えた後、約 300 時間の間 T_{8ppm} は急激に上昇しなかった。したがって、この 300 時間にはコーク堆積が進行していないと推測される。MIX-F2 から MIX-D2 に原料が切り替わることにより、触媒上で堆積していたコークが脱離し、新たに別のコークが生成した可能性がある。第 3 章では、RDS-GO-A 混合原料 MIX-F を用いた 2,300 時間の劣化挙動試験後の触媒上に、芳香族炭素重量が 1.5 g/g-cat、脂肪族炭素重量が 3.2 g/g-cat が堆

積していた。一方、MIX-F2 から MIX-D2 に切り替えた 2,000 時間の RUN-3 において、芳香族炭素重量が 3.2 g/g-cat、脂肪族炭素重量は 2.1 g/g-cat であった。これは、RUN-3 における芳香族炭素の堆積量が MIX-F を 2,300 時間脱硫した場合より多くなったことを示している。すなわち、MIX-F2 から MIX-D2 に切り替わるブロック処理において、MIX-F2 由来の堆積コークが一度脱離して、MIX-D2 由来の堆積コークが堆積したと推測される。最初に通油する MIX-F2 由来の堆積コークを安定化できれば、ブロック処理の 2 番目に通油する MIX-D2 由来の堆積コークを低減できる可能性がある。

4. 3. 3 劣化速度に及ぼす RDS-GO 混合原料の脱硫反応における反応温度の影響

堆積したコークの安定性について、Koizumi らは、脱硫率が高い、あるいは、脱硫反応における触媒層の最高温度が高くなるにしたがって TPO（昇温酸化法）で酸化しにくい炭素化合物、難燃性のコーク量が増えてくることを報告している[13]。MIX-F2 通油時における反応温度を高くすることで、触媒上の堆積コークが安定化されることが期待できる。劣化速度に及ぼす RDS-GO 混合原料の脱硫反応温度の影響を明らかにするため、RDS-GO 混合原料を高温で脱硫する劣化挙動評価試験 RUN-4 を行った。RUN-4 は MIX-F2 通油において、第 2 章における MIX-F を用いた劣化挙動評価実験において、0.04 K/day の低い劣化速度を示した初期温度と同じ反応温度である 638 K (365℃) に設定した。この反応温度は、MIX-F2 生成油中の硫黄分 8 mass ppm とするのに必要な反応温度より約 10 K 高い。

RUN-4、および、比較として RUN-2 の T_{8ppm} の推移を図 4. 5 に示す。この図において、この RUN-4 において、500 時間から 1,300 時間まで、生成油の硫黄分は 4~5 mass ppm で推移した。この間、硫黄分 8 mass ppm の生成油を得るために必要な補正反応温度 T_{8ppm} が RUN-2 より 4~6 K 低い値で推移し、劣化速度は 0.06 K/day であった。その後、軽油原料を MIX-D2 に切り替えると、2,300 時間まで 0.07 K/day という遅い劣化速度で T_{8ppm} が推移した。RUN-4 においては、RUN-2 で観測された混合原料切り替え直後の 300 時間程度に渡る遅い劣化速度に続く劣化速度の上昇が見られなかった。RUN-4 における劣化速度 0.07 K/day は、RUN-2 の 1,650 時間以降の劣化速度 0.30 K/day の約 1/4 であった。この結果から、触媒 B を用いたブロック処理 RUN-4 における MIX-F2 通油期間に、生成油硫黄分が 8 mass ppm となる温度より 10 K 高い反応温度で脱硫反応を行うことにより、触媒を長寿命化することができる。

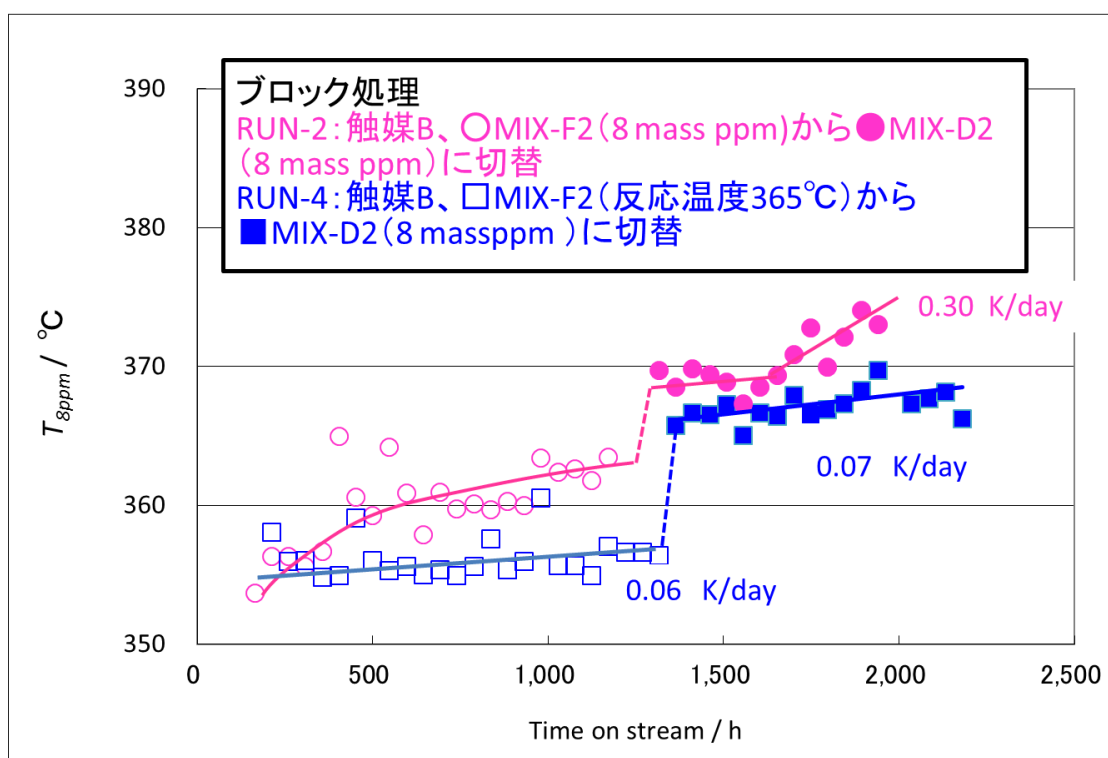


図4. 5 RUN-2 (MIX-F2 通油時の生成油硫黄分 8 mass ppm) および
RUN-4 (MIX-F2 通油時、反応温度 365°C) における劣化挙動の違い

以上述べたように、RUN-4 において、期待されていた脱硫触媒を長寿命化する効果が得られた。この理由は、MIX-F2 通油期間における劣化挙動の違いから理解することができる。RUN-2 では、MIX-F2 通油期間において、 T_{8ppm} が 627 K (354°C) から 634 K (361°C) 付近まで上昇後、傾きが緩やかになり 636 K (363°C) 付近で安定して推移した。この挙動は、触媒上の堆積コークが初期に大きく増加した後、徐々にコーク増加量が低下したと推測される。これに対して、RUN-4 では MIX-F2 通油期間における T_{8ppm} の傾きは一定であり、劣化速度 0.06 K/day であった。すなわち、この期間、触媒上のコークは急激に堆積せず、ゆっくりと堆積したことを示している。

また、RUN-4 における 1,300 時間の MIX-D2 への切り替え後に劣化速度の変化がなかった。このことは MIX-F2 通油時に堆積したコークが MIX-D2 通油時に安定化していることを示している。したがって、MIX-F2 の脱硫反応を高い温度で行うことで、堆積コークが安定化したと推測される。さらに、RUN-4 における MIX-D2 切り替え後の劣化速度が 0.07 K/day と低い値であったことから、RUN-4 における MIX-D2 由来のコークは、RUN-3 より少ない。すなわち、RUN-4 において MIX-F2 通油時に堆積したコークは、MIX-D2 由来のコークが堆積しにくい性状であると結論した。

MIX-F2 を高い反応温度で脱硫することは、上記の仮説が以下の点にそれぞれ基づいている。

- ・ MIX-F2 由来のコークが安定化すること
- ・ MIX-D2 由来のコークを堆積しにくくなること

RDS-GO に特徴的に含まれる成分が、MIX-F2 由来のコークを安定化し、かつ、MIX-D2 由来のコークを堆積しにくくする。すなわち、RDS-GO に含まれる塩基性窒素化合物、なかでも、アニリン類がこの特徴的な成分である可能性が高い。そこで、本研究の第 3 章において提示したコーク堆積モデルにより上記仮説を表現したイメージを図 4. 6 に示す。RDS-GO 原料である MIX-F2 に含まれるアニリン類が、窒素原子がアルミナ担体上に吸着または安定化している。窒素原子とアルミナ担体との相互作用が、高い温度にさらされることで、より強固になったと考えた。アニリン類が担体上に強固に安定化することにより、既に担体上に吸着しているグラフェン上に LCO に含まれる多環芳香族化合物が堆積することを妨げている可能性がある。

ブロック処理: MIX-F2通油時の反応温度365℃

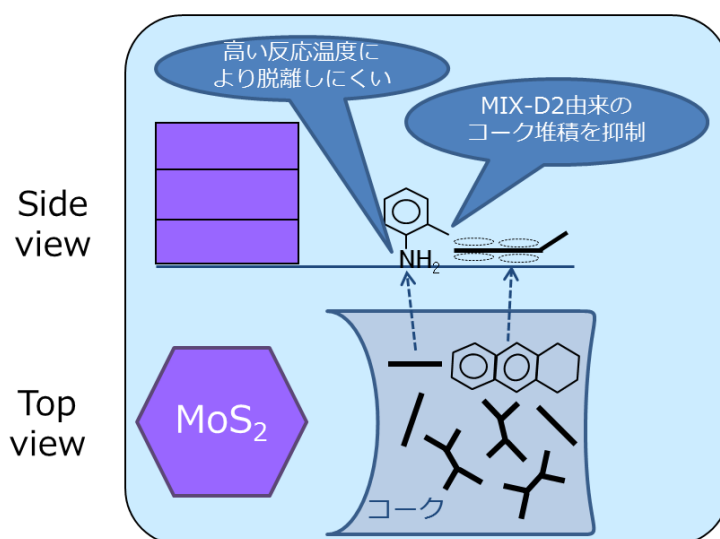


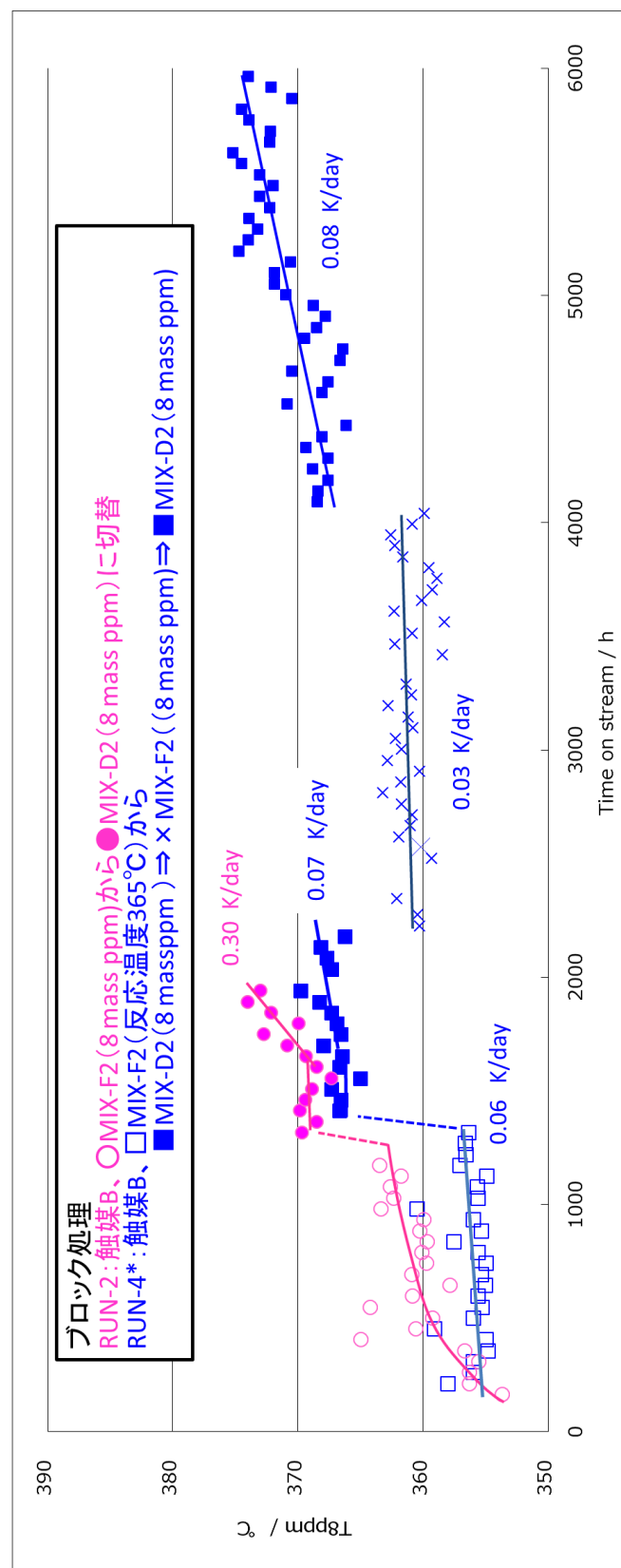
図 4. 6 堆積コークの性状に及ぼす MIX-F2 通油時の反応温度の影響

ブロック処理 RUN-4 における MIX-F2 通油期間に、脱硫反応温度で+10 K 高い（生成油硫黄分 4 mass ppm を目標とする反応温度に相当）で脱硫反応を行うことにより、劣化速度が遅くなることを見出した。実用的なブロック処理運転においては、ブロックを複数回繰り返して運転することから、ブロック処理切り替えの繰り返しが劣化速度に及ぼす影響を調べる必要がある。

4. 3. 4 劣化速度に及ぼすブロック処理繰り返しの影響

ブロック処理切り替えの繰り返しが劣化速度に及ぼす影響を調べるため、RUN-4 を延長して、MIX-D2 の後に MIX-F2、さらに、MIX-D2 の通油を繰り返す通算 6,000 時間の劣化挙動評価試験 RUN-4*を行った。RUN-4*における T_{8ppm} の推移、および、比較として RUN-2 における T_{8ppm} の推移を図 4. 7 に示す。この図において、2,300 時間から 4,000 時間までの MIX-F2 通油時の補正反応温度 T_{8ppm} の劣化速度は 0.03 K/day であった。その後 4,000 時間で MIX-D2 に切り替えると、6,000 時間まで 0.08 K/day の劣化速度で T_{8ppm} が推移した。4,000 時間から 6,000 時間までの劣化速度は、1,300 時間から 2,300 時間における MIX-D2 の劣化速度 0.07 K/day と同程度であった。この結果により、RUN-4*ブロック処理の繰り返しによっても、MIX-D2 通油期間の劣化速度に影響を及ぼさないと結論した。このことは、RDS-GO 混合原料および LCO 混合原料のブロック処理が、長期的な運転に適用可能であることを示している。

図4.7 RUN-4*におけるブロック処理の繰り返し



4. 3. 5 LCO 混合原料の脱硫における劣化速度抑制方法の指針

本章では、LCO 混合原料から軽油を効率的に製造するために、LCO 混合原料の脱硫反応における劣化速度を低下する方法として、通油方法や活性点構造の異なる触媒が劣化速度に及ぼす影響を調べた。その結果、

- ①RDS-GO 混合原料と LCO 混合原料とを段階的に通油する「ブロック処理」は、劣化速度が遅い（4. 3. 1 項および4. 3. 2 項）
- ②Type II 型 CoMoS 相構造の触媒を用いると劣化速度が遅い（4. 3. 2 項）
- ③ブロック処理における初期の RDS-GO 混合原料の脱硫は、高い反応温度で行うと劣化速度が遅い（4. 3. 3 項）
- ④ブロック処理の繰り返しにより劣化速度に及ぼす影響はない（4. 3. 4 項）

ことが分かった。これらの結果から、段階的に RDS-GO 混合原料と LCO 混合原料を脱硫するブロック運転を繰り返して行うことが可能と判断した。これら①から④の指針に基づく軽油脱硫触媒の選定および軽油脱硫装置の運転を組み合わせることで、軽油脱硫触媒の劣化速度を遅くすることができる。特に③のブロック処理における RDS-GO 混合原料を高い反応温度で脱硫することの効果が大きかった。

ただし、第1章で述べたように、軽油を含む石油製品は連産品[14]であることから、石油精製フローの中で、以下の考慮すべき項目がある。

- ① Type II 型触媒を用いることで、触媒再生のコストが高くなる可能性がある。Type I 型触媒の再生コストと触媒交換頻度の低下のメリットとの関係を考慮する必要がある。
- ② RDS 装置において、脱硫触媒の劣化速度を低減する効果を有する塩基性窒素化合物を高濃度に含有する RDS-GO の製造条件を確立する必要がある。また、FCC 装置においても、劣化速度を高める芳香族化合物の割合を一定以上高くしないよう調整する必要がある。
- ③ ブロック処理における運転条件について、軽油脱硫装置の規模や特徴に応じて、最適な運転条件を見出す必要がある。
- ④ RDS-GO 混合原料と LCO 混合原料とを別々に通油するブロック処理を繰り返す際には、一方の混合原料を脱硫している際に、他方はタンクに溜めておく必要がある。一定期間ブロック運転を行うためには、十分なタンク容量を確保しなければならない。特に、運転初期に通油する必要がある RDS-GO 混合原料を十分な期間通油できるだけの量を確保しておく必要がある。

RDS-GO を用いた軽油製造プロセスの改善において、これらの項目が関連する石油精製フロー上でのポイントを図4. 8に示す。これらの項目を最適化することにより、効率的な超低硫黄軽油の製造を実現できる。

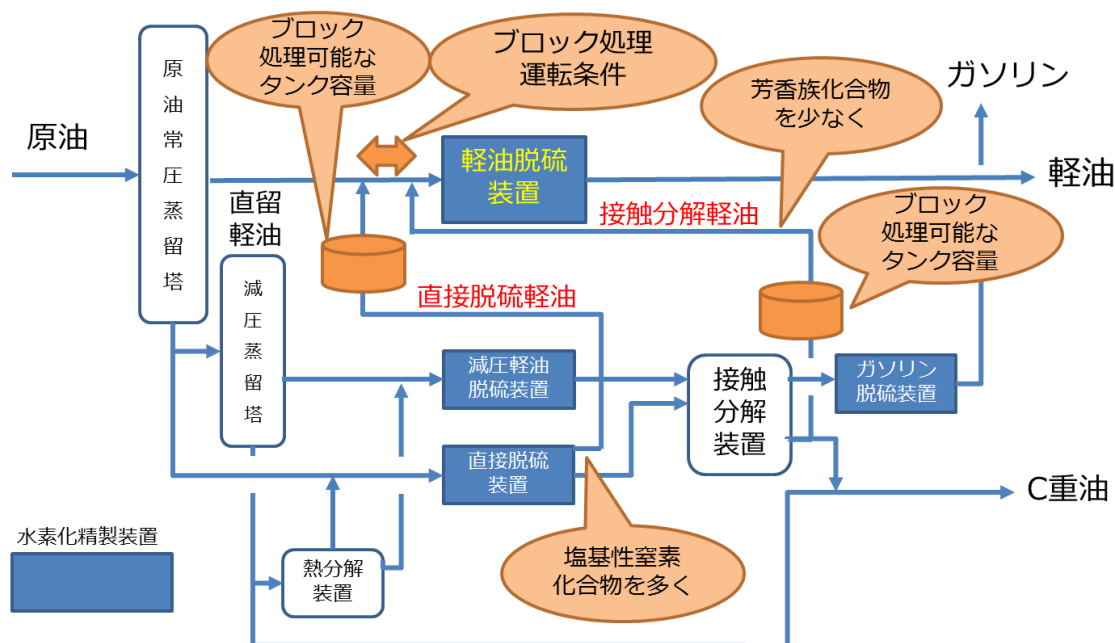


図4. 8 RDS-GO を用いた軽油製造における考慮すべきポイント
(軽油脱硫装置を中心に記載)

また、RDS-GO 混合原料と LCO 混合原料をブロック処理して劣化速度を遅くすることにより生じた反応温度の余裕分を、軽油脱硫装置の通油量増加に活用することも可能である。すなわち、反応温度の余裕分を、通油量増加に伴う温度上昇分および劣化速度上昇分に置き換えることができる。RDS-GO を用いた軽油製造プロセスの効率改善について、各装置処理量と各石油製品性状に基づく試算を行った結果を、図4. 9に示す。軽油脱硫装置の通油量を増加し、製油所全体で生産する石油製品の価値を向上できる。4. 1 節にて述べたように製油所の定期修理時期に合わせた2年または4年で触媒交換を行うことが、製油所全体として有利な運用である。触媒交換の時期を固定したとき、RDS-GO を原料とすれば、劣化速度が遅くなり触媒寿命に20 K程度の余裕分が生じる。この余裕分をLCO処理量の増加した際の反応温度上昇および劣化速度上昇分に活用した場合の石油製品の生産量を試算した。その結果、軽油脱硫装置の処理量を約9%増加できると推算された。石油製品全体の製造量のバランスを取った結果、軽油の生産量は約9%増加（原油処理量を100とした場合、軽油の生産量が14.2から15.5に増加）、C重油の生産量は約15%減少（同じく、C重油の生産量が7.2から6.0に減少）となった。すなわち、RDS-GO を用いた超低硫黄軽油の製造を行うことにより、軽油の増産と共に、重油から軽油への転換が進むことが示された。

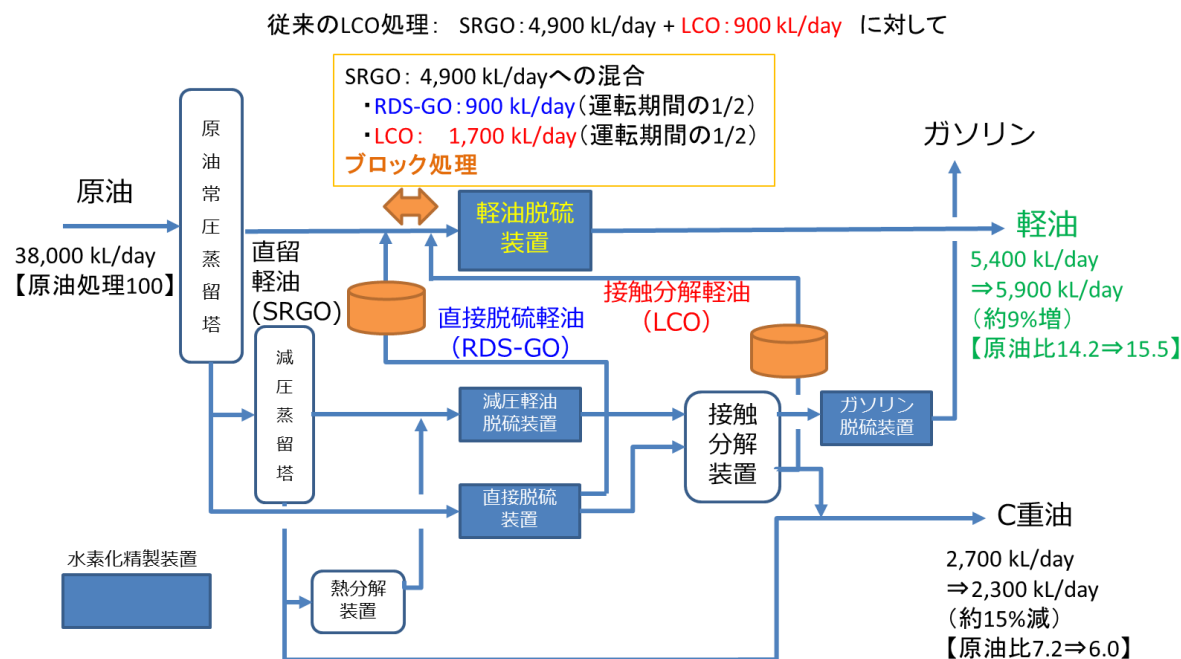


図 4. 9 RDS-GO を原料に用いた軽油製造プロセスのイメージ
 (軽油脱硫装置を中心に記載)

4. 4 第4章のまとめ

本章では、第1章において述べた(目的3)脱硫触媒の劣化速度に及ぼす軽油原料の通油方法の影響を調べることで、以下の3点を明らかにした。

- ・RDS-GO、LCO、SRGOの3つの軽油原料を混合した「全混合処理」は、運転初期から劣化速度 0.24 K/day と高かった。RDS-GO 混合原料による劣化速度を低下する効果を發揮するためには、RDS-GO 混合原料と LCO 混合原料を段階的に通油して脱硫する「ブロック処理」が有効であることがわかった。

- ・TypeI 型触媒および TypeII 型触媒を用いた劣化挙動評価試験の結果、ブロック処理における LCO 混合原料への切り替え後の劣化速度は、硫化モリブデン層上部に活性点を持つ TypeII 型触媒の方が、下部に活性点を持つ Type I 型触媒より遅くなった。これは硫化モリブデンの周囲に堆積するコークによって硫黄化合物が活性点に近づくのを妨げるためと考えた。

- ・RDS-GO 混合原料の脱硫反応において高い反応温度とすることで、LCO 混合原料に切り替えた後の劣化速度が 0.07 K/day と低い値となった。さらに、RDS-GO 混合原料および

LCO 混合原料の切り替えを繰り返しても、劣化速度は同程度であったことから、ブロック処理の繰り返しは劣化速度に影響を及ぼさないことが明らかになった。

これらの結果から、RDS-GO を用いて、LCO 混合軽油原料の脱硫反応における劣化速度の低下するための以下の指針を提案する。

- 1) RDS-GO 混合原料と LCO 混合原料を段階的に通油して脱硫する「ブロック処理」を行う
- 2) ブロック処理において初期に通油する RDS-GO 混合原料を、高い反応温度で脱硫する
- 3) Type II 型 CoMoS 相構造の脱硫触媒を用いる

これらの指針に基づく軽油脱硫触媒の選定および軽油脱硫装置の運転を組み合わせることで、軽油脱硫触媒を長寿命化することができる。

また、RDS-GO 混合原料と LCO 混合原料をブロック処理することにより、劣化速度を低下させて生じた反応温度の余裕分を、軽油脱硫装置への軽油原料の通油量の増加に活用することが可能なことが示された。これにより、軽油の増産と共に、重油から軽油へ転換を進めることができる。

参考文献

1. Richardson S.M., Nagaishi H., Gray M.R., Ind. Eng. Chem. Res., 35, 1996, p.3940.
2. 「平成 27～31 年度石油製品需要見通し」、資源エネルギー庁 (2015).
3. 戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) 革新的燃焼技術 研究開発計画 (2017 年 4 月 1 日) http://www8.cao.go.jp/cstp/gaiyo/sip/keikaku/1_nenshou.pdf
4. 藤川貴志、触媒, 52(1), 2010, p.27.
5. Topsøe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Mørup S., J. Catal., 68, 1981, p.433.
6. Wivel C., Candia R., Clausen B.S., Mørup S., Topsøe H., J. Catal., 68, 1981, p.453.
7. Raybaud R., Hafner J., Kresse G., Kasztelan S., Toulhoat H., J. Catal., 190, 2000, p.128.
8. Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E., “Hydrotreating Catalysis Science and Technology”, Springer, 1996.
9. 岡本康昭、ペトロテック, 35(5), 2012, p.59.
10. Bouwens S., van Zon F., van Dijk M., van der Kraan A., de Beer V., van Veen J., Koningsberger D., J. Catal., 146, 1994, p. 375.
11. Tailleur R.G., Fuel, 87, 2008, p.2551.
12. 関浩幸、吉田正典、田河勝吾、香川智靖、ペトロテック、38(8), 2015, p.557.
13. Koizumi N., Urabe Y., Hata K., Shingu M., Inamura K., Sugimoto Y., Yamada M., J Jpn. Petrol. Inst., 48(4), 2005, p.204.
14. 「新版 石油精製プロセス」(石油学会), 2014, p.61.
15. 加部利明、川田襄、水素化精製 (アイピーシー)、p.133.

第 5 章

結論

～ 本論文のまとめと今後の展望 ～

本研究は、近年の重油需要の減少により重油基材が余剰となる状況において、ディーゼルエンジン用燃料である超低硫黄軽油の効率良い製造方法を開発することを目指した。これまで、重油基材のうち接触分解軽油（LCO）を直留軽油（SRGO）と混合して軽油原料（LCO 混合原料）とする場合、超低硫黄軽油の製造に用いる脱硫触媒の寿命が短いため、触媒交換の頻度が多くなり効率良く製造できないという課題があった。本研究では、この課題を克服するため、新たに、同じく重油基材である直接脱硫軽油（RDS-GO）を軽油原料として用いることに着目した。以下の目的 1～3 を達成することにより、RDS-GO を軽油原料に用いて、LCO 混合原料の脱硫反応において脱硫触媒を長寿命化する方法を提案した。

- （目的 1）脱硫触媒の活性および劣化速度に及ぼす軽油原料の窒素化合物および芳香族化合物の影響を明らかにする。
- （目的 2）触媒上に堆積するコークの性状に及ぼす軽油原料中の窒素化合物および芳香族化合物の影響を明らかにする。
- （目的 3）脱硫触媒の劣化速度に及ぼす軽油原料の通油方法の影響を明らかにする。

本研究で明らかになったことを以下に述べる。

（目的 1）では、軽油留分中に含まれる窒素化合物および芳香族化合物の種類および濃度を調べ、以下のことを明らかにした。

- ・ LCO は、非塩基性窒素および多環芳香族化合物を含む。
- ・ RDS-GO は、塩基性窒素化合物および単環芳香族化合物を含む。

こうした化合物を含む LCO 混合原料および RDS-GO を SRGO に混合した軽油原料（RDS-GO 混合原料）を用いると、SRGO 単独原料を脱硫する場合に比べて、脱硫触媒の脱硫活性の低下をまねいた。これらの結果から、LCO および RDS-GO 中の窒素化合物および芳香族化合物は、脱硫活性を大きく低下させることを明らかにした。一方、長期間の脱硫反応において、RDS-GO 混合原料は、LCO 混合原料に比べて脱硫触媒の寿命を延ばすことができることを見出した。

（目的 2）では、脱硫触媒の劣化原因となる触媒上に堆積したコークの種類とその量を調べ、以下のことを明らかにした。

- ・ 堆積したコークは芳香族炭素と脂肪族炭素の炭素骨格をそれぞれ持つ。
- ・ 劣化速度の速い LCO 混合原料を脱硫した触媒上には、触媒重量当たり芳香族炭素の骨格を持つコーク重量が脂肪族炭素に比べ多かった。EELS 測定およびラマンスペクトル測定の結果、LCO 混合原料の場合、グラファイト構造をもつコークが存在する。このグラファイト構造は、通油時間の経過にしたがって芳香族環が重なって形成される。
- ・ 劣化速度の遅い RDS-GO 混合原料を脱硫した触媒上には、脂肪族炭素の骨格を持つコ

ーク重量が芳香族炭素のそれよりも多く堆積した。堆積コークの構造は主にアモルファス構造であった。堆積コークには塩基性窒素化合物由来の窒素が含まれていた。

また、軽油留分に含まれる分子の窒素原子および芳香環の電子状態の違いにより、触媒上におけるコークの堆積挙動が異なると考えた。塩基性窒素化合物は担体表面に対して垂直に吸着または安定化し、非塩基性窒素化合物および芳香族化合物は、芳香環が担体表面に平行に吸着または安定化すると結論づけた。これらの結果に基づき、芳香族化合物や窒素化合物の堆積挙動を説明できるコーク堆積モデルを提案した。

(目的3)では、RDS-GO を軽油原料として用いる場合に、脱硫触媒の劣化速度に及ぼす通油方法の影響を調べ、以下のことを明らかにした。

- ・LCO、RDS-GO、SRGO の3つの軽油原料を混合して通油する全混合処理は、RDS-GO 混合原料と LCO 混合原料を分けて段階的に通油するブロック処理に比べて、通油初期から劣化速度が速い。RDS-GO 混合原料を運転初期に通油するブロック処理を行うことで、脱硫触媒の長寿命化を実現した。
- ・ブロック処理において、通油初期に RDS-GO 混合原料を+10 K 高温で脱硫することによって、続く LCO 混合原料の脱硫反応における触媒寿命を延ばすことができた。このとき、ブロック処理を繰り返すことで、LCO 混合原料の脱硫反応における触媒寿命をさらに延ばすことができる。
- ・ブロック処理において Type II 型の活性点構造を有する脱硫触媒を用いると、LCO 混合原料の脱硫反応における劣化速度が遅い。

これらの結果に基づき、RDS-GO を軽油原料に用いて、LCO 混合原料の脱硫反応における脱硫触媒の長寿命化方法を提案する。

- 1) RDS-GO 混合原料を初期に、続いて LCO 混合原料を処理するブロック処理を行う
- 2) ブロック処理において、RDS-GO 混合原料を用いて超低硫黄軽油を製造するために必要な反応温度より+10 K 高い反応温度で脱硫する
- 3) Type II 型の活性点構造を持つ軽油脱硫触媒を用いる

本研究で提案した指針に基づいて、製油所および軽油脱硫装置の状況に見合った運転条件を設定することにより、近年の厳しい環境規制に適合する超低硫黄軽油を高い効率で製造することができる。さらに、脱硫触媒の劣化速度を遅くすることで、軽油脱硫装置への軽油原料の通油量を増加し、重油から軽油への転換を図ることができる。また、本研究で提案したコーク堆積モデルは、軽油脱硫触媒上の堆積コークの性状および劣化挙動を説明することができる。本研究のモデルに基づいてコーク堆積を抑制する担体が設計できれば、長寿命脱硫触媒の開発に繋がることが期待できる。さらに、劣化が著しい、より重質な石油留分の脱硫プロセスにおいて、触媒の長寿命化が装置運転における大きな効率改善となる。

本研究で取り上げた燃料中の硫黄分を低減する必要性は、自動車用燃料に留まらない。2020 年より全世界の一般海域において、船舶用燃料の重油に対する硫黄分規制 (3.5 mass% から 0.5 mass% への低減) が開始される。重油の脱硫反応では、軽油脱硫反応に比べて触媒の劣化が著しい。環境負荷低減の要請が高まるなか、石油精製プロセスへの負荷が重くなっている。本研究で見出した知見が、軽油のみならず、船舶用燃料である重油をはじめとして、様々な石油製品の製造プロセス改善に役立つことが期待される。

今後も数十年に渡り、石油は一次エネルギー需要の約 30% という高い割合を占めると予測されている。太陽光、風力、水力、地熱等の再生可能エネルギーの導入には、設備コストが高いことや、供給が自然条件に左右されるため安定性が低いことなどの課題がある。そのため、現時点では一次エネルギーに占める再生可能エネルギーの割合は 3% 程度に留まっている。経済的・技術的課題を解決し、再生エネルギーが現在石油の占めている割合を置き換えるまでには、長い期間を要する。そのため、低い環境負荷の石油製品を高い経済性で製造する技術を開発することは、再生可能エネルギー技術を実用化することと同様に、極めて重要と考えられる。本研究で得られた成果を、石油製品の環境負荷低減、および、石油精製プロセスの効率向上に繋げていきたい。