

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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(論文博士)

論文要旨 (和文2000字程度)

報告番号	乙 第 号	氏 名	小出 隆太郎
(要 旨) 本論文は「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」と題し、5章から構成されている。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ける、ディーゼルエンジン用燃料である超低硫黄軽油の効率的製造方法の開発に関する研究である。 第1章「序論」では、本研究の目的、研究課題とその位置づけ、ならびに、関連する背景を述べた。石油製品の高付加価値化のため、重油からガソリンや芳香族を製造する接触分解装置（FCC）の稼働率を最大化している。このFCCで副生する接触分解軽油（LCO）と原油を蒸留して得られる直留軽油（SRGO）を混合した軽油原料を脱硫することにより、超低硫黄軽油が製造されている。しかし、LCOをSRGOに混合した軽油原料は、SRGO単独原料に比べて脱硫触媒の寿命が短いという課題がある。この課題に対し本研究では、LCO混合原料による超低硫黄軽油製造プロセスにおいて、重油基材の一つである直接脱硫軽油（RDS-GO）を軽油原料として、触媒を長寿命化する方法の開発を目的とした。課題の背景である軽油脱硫プロセス、軽油原料の性状、硫黄分低減の必要性、脱硫反応、触媒の活性点構造、ならびに、脱硫触媒の劣化について、既往の研究例により概説した。 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」では、まず、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や割合を明らかにした。LCOには非塩基性窒素および多環芳香族化合物が多く含まれ、それぞれ400 mass ppm以上および50 vol%以上であった。一方、RDS-GOには塩基性窒素化合物および単環芳香族化合物が多く含まれ、それぞれ100 mass ppm以上および30 vol%以上であった。これらが脱硫反応に及ぼす影響を調べた。LCO混合原料およびRDS-GO混合原料は、SRGO単独原料を脱硫する場合に比べて、触媒の脱硫活性が大きく低下した。一方、長時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、脱硫触媒の劣化速度が遅くなることを見出した。 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」では、まず、脱硫触媒の劣化原因である触媒上に堆積したコークの種類とその量を明らかにした。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。ここでLCO混合原料を脱硫した触媒は、触媒重量当たり前者のコーク量が後者に比べ多かった。これに対してRDS-GO混合原料の場合は、脂肪族炭素の骨格を持つコーク量が芳香族炭素のそれよりも多かった。さらに、電子エネルギー損失分光法およびラマンスペクトル測定の結果から、劣化速度の速いLCO混合原料を脱硫した触媒上に、グラファイト構造のコークが存在することが解った。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と推測した。一方、劣化速度の遅いRDS-GO混合原料の場合は、堆積コークの構造は主にアモルファス構造であり、そのコークには塩基性窒素化合物由来の			

窒素が多く含まれていた。これらの結果から、グラファイト構造のコークが劣化速度を速くすると結論づけた。また、軽油に含まれる分子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、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、吸着または安定化して堆積しコークとなると考えた。この仮説に基づき、芳香族化合物や窒素化合物の堆積挙動を説明するコーク堆積モデルを提案した。

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」では、まず、RDS-GO、LCO、ならびにSRGOの3原料を混合して通油する「全混合処理」と、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」の劣化速度を比較した。ブロック処理は全混合処理に比べて、超低硫黄軽油を製造するための反応温度が低く、かつ劣化速度が遅かった。したがって、RDS-GO混合原料を運転初期に通油するブロック処理は、脱硫触媒を長寿命化できる。このブロック処理において、RDS-GO混合原料を高温で脱硫することによって、続くLCO混合原料の脱硫において大幅に劣化速度を遅くすることができた。このとき、ブロック処理を繰り返しても、長寿命化の効果を維持した。また、硫化モリブデンが高く積層した脱硫触媒を用いると、ブロック処理において触媒を長寿命化できた。これらの結果に基づき、LCO混合原料から超低硫黄軽油を製造するプロセスにおいて、RDS-GOを軽油原料として脱硫触媒を長寿命化するための指針を提案した。

第5章「結論」では、本論文を総括し、学術的および技術的な意義と将来展望について述べた。本研究で提示した脱硫方法の指針は、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への適用が期待できる。また、本研究において得られた脱硫反応の知見および提案したコーク堆積モデルは、軽油脱硫プロセスのみならず、他留分の精製プロセスの改善や、高活性・長寿命触媒の開発に活用されることが期待される。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(論文博士)

論 文 要 旨 (英 文)

(300語程度)

(Summary)

報告番号	乙 第	号	氏 名	小出 隆太郎
(要 旨) This study deals with development of efficient production of ultra-low sulfur diesel fuel under the circumstance of surplus heavy fuel blendstock due to the decrease of the demand of heavy fuel oil. Nitrogen and aromatic compounds contained in blendstock of heavy fuel were identified and determined. Light cycle oil (LCO) was found to contain poly-aromatic hydrocarbons and non-basic nitrogen compounds, such as indoles and carbazoles, whereas residue desulfurization gas oil (RDS-GO) contained mono-aromatic hydrocarbons and basic nitrogen compounds, such as anilines. The required reaction temperature for specification of ultra-low sulfur diesel fuel using a feedstock mixed with RDS-GO was equivalent to that using LCO. In a long term deactivation test, the feedstock mixed with RDS-GO showed a lower deactivation rate than LCO. ¹³C NMR, electron energy-loss spectroscopy in transmission electron microscopy, and Raman spectroscopy showed the deposits formed on the used catalysts during the deactivation test with the feedstock mixed with LCO contained more aromatic carbon structure than those with RDS-GO. The coke in the deposits from the feed containing RDS-GO was more amorphous than that from the LCO. and contained nitrogen derived from basic nitrogen compounds. These results provided a coke deposition model, which can explain depositing behavior of nitrogen and aromatic compounds on the catalyst. Feedstock of both RDS-GO and LCO mixed with straight run gas oil showed a high deactivation rate. A block operation as separately desulfurizing the feedstock containing RDS-GO and one containing LCO was concluded to decrease the deactivation rate of hydrodesulfurization of the LCO containing feedstock. The block operation of one containing RDS-GO initially at high temperature significantly was found to decrease the deactivation rate. A catalyst with high stacked molybdenum sulfides performed a low deactivation rate. Based on these results, the author proposed guidelines to suppress the deactivation with LCO containing feedstock.				

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).