

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

(2000字程度)

報告番号	乙 第 号	学位申請者	小出隆太郎	
論文審査員	氏 名	職 名	氏 名	職 名
	主査 馬場俊秀	教授	穴戸 厚	教授
	日野出洋文	教授	畑中重人	特定教授
	原 亨和	教授		
	小島英理	教授		

「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」と題した本論文は、石油精製プロセスで製造される各種軽油原料を活用して、超低硫黄軽油の効率的製造方法の開発を目指した研究であり、五章から構成されている。

第1章「序論」では、原油を蒸留して得られる直留軽油 (SRGO)、接触分解装置で製造される接触分解軽油 (LCO)、ならびに直接脱硫装置で製造される直接脱硫軽油 (RDS-GO) を原料とした超低硫黄軽油製造法の現状と課題について概説し、超低硫黄軽油を効率的に製造する本研究の目的と意義について述べている。

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、原料として石油精製プロセスで最も生産量が多い SRGO、余剰な軽油基材である LCO と RDS-GO を利用することを前提として、SRGO 単独の原料、LCO または RDS-GO を SRGO に混合した原料、ならびに三者を混合した原料を用いて実験を行なっている。

LCO、RDS-GO および SRGO それぞれの原料に含まれる窒素化合物と芳香族化合物の種類と濃度を調べている。その結果、LCO には非塩基性窒素 (463 mass ppm) と多環芳香族化合物 (63.6 vol%) が主に含まれていた。RDS-GO には塩基性窒素化合物 (171 mass ppm) と単環芳香族化合物 (32.1 vol%) が観測された。一方、SRGO には塩基性窒素化合物 (43 mass ppm) と非塩基性窒素化合物 (67 mass ppm)、単環芳香族化合物 (13.7 vol%) および多環芳香族化合物 (9.1 vol%) が含まれていた。

LCO を SRGO に混合した軽油原料 (LCO 混合原料) と RDS-GO を SRGO に混合した軽油原料 (RDS-GO 混合原料) を用いて、脱硫反応の触媒活性に及ぼす原料の影響を調べている。その結果、LCO 混合原料と RDS-GO 混合原料では、SRGO 単独の原料を脱硫する場合に比べて脱硫活性が低下し、超低硫黄軽油を製造する為に基準の製造温度 (352 °C) よりも 13 K 高い温度を必要とした。一方、2,300 時間の長時間の脱硫反応において、LCO 混合原料とすると劣化速度は 0.12 K/day であり、RDS-GO 混合原料の場合には劣化速度が 0.04 K/day であった。RDS-GO 混合原料を用いることで、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、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構造、およびそれぞれのコーク量を明らかにしている。堆積したコークは芳香族炭素骨格と脂肪族炭素骨格を持ち、各炭素骨格のコーク量は軽油原料に依存した。コーク堆積量は、LCO 混合原料では触媒 1 g あたり、前者が 4.6 g に対して後者が 3.1 g であった。一方、RDS-GO 混合原料では、前者が 1.4 g であり、後者が 3.4 g であった。このことから脱硫触媒活性の劣化原因の一つは、芳香族炭素骨格を持つコークが堆積するものと結論している。

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、劣化速度の速い LCO 混合原料を脱硫した触媒上に、芳香族炭素骨格を持つグラファイト構造のコークが生成していることを明らかにしている。劣化速度の遅い RDS-GO 混合原料の場合、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主に含まれていた。これらの結果から、芳香族炭素骨格を持つグラファイト構造のコークが触媒上に堆積すると劣化速度が速くなると結論している。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してコークになると推定し、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ている。

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、SRGO、LCO ならびに RDS-GO の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」を行なうことによって、CoMo/Al₂O₃ 脱硫触媒の劣化速度に及ぼす通油方法の影響を調べている。その結果、硫化モリブデンが高く積層した CoMo/Al₂O₃ 脱硫触媒を用いたとき、ブロック処理は全混合処理に比べて脱硫触媒寿命を約 2 倍長くできること、ブロック処理を繰り返しても触媒活性を維持できることを見出している。これらの結果に基づき、ブロック処理による 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 混合原料を用いる新たな通油方法を提案している。

第5章「結論」では、本研究での成果をまとめ、総括し、将来の展望について述べている。

本論文は近年の厳しい環境規制に適合する超低硫黄軽油を効率的に製造するために、軽油脱硫プロセスの新たな提案を行なっている。更に本研究で得られた知見は、軽油脱硫プロセスのみならず他の石油精製プロセスでの脱硫反応に応用できること、ならびに提案したコーク堆積モデルは新たな脱硫触媒の開発に応用できる可能性を秘めており、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があると認められる。