

## 学位論文題名

## STUDY ON HYDROREFINING OF HEAVY FUEL OILS

(重質燃料油の水素化精製に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

近年、自動車や航空機等の内燃機関で消費される、ガソリン、灯油、軽油等の比較的軽い留分の需要が増加している一方、重質燃料油の需要は減少しつづけており、この傾向は今後当分の間、変わらないと予測されている。これに対して、石油資源の枯渇に伴って世界で生産される原油は今後重質化し、さらば、近い将来には、より重質な代替燃料油をも使用せざるを得なくなるなど、資源的には、軽い留分の生産が減少し、重質燃料油の生産が増加していく傾向にある。本研究は、このような需要と資源の相矛盾する傾向に対処するため、種々の重質な燃料油を水素化精製することによって、より軽い留分へ変換することを目的に実施した。論文は次の9章から構成されている。

第1章では、本研究に関連する既存の技術の調査結果について述べ、本研究の技術的背景と、従来技術に対する位置付けを明確にすると同時に、研究の概要について説明した。

第2、3章では、石油系減圧軽油の水素化脱硫装置において、分解率を向上させるためのマイルドハイドロクラッキングについて検討した。

第2章では、反応圧80 kg/cm<sup>2</sup>、反応温度340、360、380 °Cの反応条件下で、原料重質油中の硫黄濃度に関する脱硫反応次数が、反応温度の上昇にともなって2.1次から1.6次まで減少すること、および、反応条件が苛酷になるにしたがい、同一脱硫率であっても、生成油中の芳香族炭素含量が減少し、脱硫反応以外に消費される水素の割合が増加することを見出した。

第3章では、反応圧40または80 kg/cm<sup>2</sup>、反応温度380、400、420 °Cの反応条件下にて重質油の脱硫、分解、脱窒素の各反応について動力学的な検討を行ない、反応圧力および温度の反応速度への影響の程度を定量的に把握した。また、反応の進行にともなって、芳香族炭素含量が、ほとんどの中間留分で増加しているのに対し、減圧軽油留分では減少していることを見出した。このことから、直留油と比較すると、マイルドハイドロクラッキングで生成する中間留分の燃料油としての性状は若干劣るが、減圧軽油留分は、水素化分解、接触分解等の二次処理装置への原料油として優れていることを明らかにした。

第4章では、石油残油の水素化精製に使用するMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒へのCoおよびNiの添加が脱金属、脱硫、脱窒素反応におよぼす影響について検討し、これら助触媒の添加により脱金属および脱硫活性は反応初期においては向上するが、同時に、活性劣化も促進されることを見出した。さらに、バナジウムとニッケルの含量が多い残油の水素化精製実験を4,600時間継続して行い、ガード反応器に使用するMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒は、助触媒を含まない方が、優れた脱金属および脱硫性能を与えることを明らかにした。

第5章から第9章では、シェールオイルを水素化精製して既存の石油精製プラントで処

理可能な原料油を得るための工業的に実現可能な反応条件について検討し、合わせて、問題点と対策について検討した。

第5章では、シェールオイル減圧軽油および有機ヒ素化合物を添加した石油減圧軽油を使用し、シェールオイル水素化精製における触媒劣化の挙動とその原因について検討した。その結果、シェールオイルに多く含まれているヒ素が触媒の活性低下を著しく促進することを明らかにした。活性低下の主原因はヒ素が触媒の金属硫化物と結合し、活性点の形成に関与している硫黄を追い出すためと推察した。

第6章では、脱ヒ素前処理反応器に適した反応条件と触媒について検討した。石油精製に使用するMo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を使用して、反応温度300℃、原料供給速度LHSV 2.0の比較的温和な条件にて水素化精製することで、90%以上のヒ素を除去できることを明らかにした。また、使用済触媒上のヒ素の分布状態から、前処理反応器の上部には適度な活性を有し、細孔径および粒子の外表面積/体積比の大きな触媒が適していること、および、運転終了時までには沈積すると予想されるヒ素量に考慮して、金属担持量を調節すべきであるを見出した。

第7章では、水素化精製装置内部および触媒上へのコーク生成についての対策を検討した。Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の存在下で300℃前後の反応温度にて予めシェールオイルを水素化精製することにより、不安定な不飽和化合物を選択的に水素化し、コーク生成による重大なトラブルを起こすことなく、同時にヒ素も除去できることを明らかにした。また、コークの著しい生成を避けるため、高圧水素雰囲気下であっても、触媒のない状態ではシェールオイルを350℃以上の高温に加熱するべきでないことを明らかにした。

第8章では、Mo-Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を使用して、反応条件が脱窒素反応速度と触媒劣化へおよぼす影響について検討した。脱窒素反応速度は、反応温度および圧力の如何にかかわらず、原料油中の窒素濃度に関して1.3次で整理でき、活性化エネルギーは27 kcal/molであった。また、反応速度の経時的な低下は、反応圧140 kg/cm<sup>2</sup>においては、410℃でもほとんど認められなかったが、70 kg/cm<sup>2</sup>だと390℃でも比較的大きいことが判明した。これらの結果に基づいて、反応圧力の上昇は、脱窒素速度を高めるのみならず、触媒劣化速度を低下させる効果もあること、および、脱窒素反応への選択性を高め、精製コストへ大きな影響を持つ水素消費量を低く抑えるためには、反応温度を低くし液供給速度を小さくして水素化精製するのが効果的であることを明らかにした。。

第9章では、触媒活性の経時変化、生成油性状およびプロセス上での問題点を把握する目的で2段の反応器を用いて検討した。前段反応器にMo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を、後段反応器にMo-Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を1:2の容量比で充填し、100 kg/cm<sup>2</sup>、0.67 LHSVの反応条件にて、2,700時間の水素化精製実験を行なった。脱窒素率が前半の1,300時間は90%に、後半の1,400時間は95%となるように後段反応器の温度を調整した。水素消費量は脱窒素率90、95%で各々210、240 l(NTP)-H<sub>2</sub>/kg-feed oilであった。水素化精製後のシェールオイルを分留して得た各沸点留分の性状は全般的に良好であった。ヒ素は前段反応器にて300℃でほぼ完全に除去された。また、後段触媒層の温度が390℃を超えると、活性劣化が著しくなった。さらに、前段反応器予熱部でコーク閉塞が容易に起こるので、シェールオイルの水素化精製においては、触媒層入口付近へコークの生成を防止するための対策が非常に重要であることが示唆された。

以上、本研究では、既存の水素化脱硫装置を石油系減圧軽油の分解に利用できる可能性について明らかにし、また、バナジウム、ニッケル等の重金属含量の多い石油残油の水素化精製に使用する脱金属前処理用触媒の設計に新しい概念を導入し、また、シェールオイルを既存の石油精製プラントで処理可能な合成原油までアップグレードするための、工業的な水素化精製が触媒の設計と反応条件の選択により実現可能であることを明らかにした。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 服 部 英  
副 査 教 授 竹 澤 暢 恒  
副 査 教 授 伊 藤 博 徳  
副 査 教 授 岩 本 正 和

学位論文題名

## STUDY ON HYDROREFINING OF HEAVY FUEL OILS

(重質燃料油の水素化精製に関する研究)

近年、自動車や航空機等の内燃機関で消費される、ガソリン、灯油、軽油等の比較的軽い留分の需要が増加している一方、重質燃料油の需要は減少しつつあり、この傾向は今後当分の間、変わらないと予測されている。これに対して、石油資源の枯渇に伴って世界で生産される原油は今後重質化し、さらに、近い将来には、より重質な代替燃料油をも使用せざるを得なくなるなど、資源的には、軽い留分の生産が減少し、重質燃料油の生産が増加していく傾向にある。本研究は、このような需要と資源の相矛盾する傾向に対処するため、種々の重質な燃料油を水素化精製することによって、より軽い留分へ変換することを目的に実施した。論文は次の9章から構成されている。

第1章では、本研究に関連する既存の技術の調査結果について述べ、本研究の技術的背景と、従来技術に対する位置付けを明確にすると同時に、研究の概要について説明した。第2、3章では、石油系減圧軽油の水素化脱硫装置において、分解率を向上させるためのマイルドハイドロクラッキングについて検討した。

第2章では、反応圧80 kg/cm<sup>2</sup>、反応温度340、360、380 °Cの反応条件下で、原料重質油中の硫黄濃度に関する脱硫反応次数が、反応温度の上昇にともなって2.1次から1.6次まで減少すること、および、反応条件が苛酷になるにしたがい、同一脱硫率であっても、生成油中の芳香族炭素含量が減少し、脱硫反応以外に消費される水素の割合が増加することを見出した。

第3章では、反応圧40または80 kg/cm<sup>2</sup>、反応温度380、400、420 °Cの反応条件下にて重質油の脱硫、分解、脱窒素の各反応について動力学的な検討を行ない、反応圧力および温度の反応速度への影響の程度を定量的に把握した。また、反応の進行にともなって、芳香族炭素含量が、ほとんどの中間留分で増加しているのに対し、減圧軽油留分では減少していることを見出した。このことから、直留油と比較すると、マイルドハイドロクラッキングで生成する中間留分の燃料油としての性状は若干劣るが、減圧軽油留分は、水素化分解、接触分解等の二次処理装置への原料油として優れていることを明らかにした。

第4章では、石油残油の水素化精製に使用するMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒へのCoおよびNiの添加が脱金属、脱硫、脱窒素反応におよぼす影響について検討し、これら助触媒の添加により脱金属および脱硫活性は反応初期においては向上するが、同時に、活性劣化も促進されることを見出した。さらに、バナジウムとニッケルの含量が多い残油の水素化精製実験を4,600時間継続して行い、ガード反応器に使用するMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒は、助触媒を含まない方が、優れた脱金属および脱硫性能を与えることを明らかにした。

第5章から第9章では、シェールオイルを水素化精製して既存の石油精製プラントで処理可能な原料油を得るための工業的に実現可能な反応条件について検討し、合わせて、問題点と対策について検討した。

第5章では、シェールオイル減圧軽油および有機ヒ素化合物を添加した石油減圧軽油を使用し、シェールオイル水素化精製における触媒劣化の挙動とその原因について検討した。その結果、シェールオイルに多く含まれているヒ素が触媒の活性低下を著しく促進することを明らかにした。活性低下の主原因はヒ素が触媒の金属硫化物と結合し、活性点の形成に関与している硫黄を追い出すためと推察した。

第6章では、脱ヒ素前処理反応器に適した反応条件と触媒について検討した。石油精製に使用するMo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を使用して、反応温度300℃、原料供給速度LHSV 2.0の比較的温和な条件にて水素化精製することで、90%以上のヒ素を除去できることを明らかにした。また、使用済触媒上のヒ素の分布状態から、前処理反応器の上部には適度な活性を有し、細孔径および粒子の外表面積/体積比の大きな触媒が適していること、および、運転終了時まで沈積すると予想されるヒ素量に考慮して、金属担持量を調節すべきであるを見出した。

第7章では、水素化精製装置内部および触媒上へのコーク生成についての対策を検討した。Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の存在下で300℃前後の反応温度にて予めシェールオイルを水素化精製することにより、不安定な不飽和化合物を選択的に水素化し、コーク生成による重大なトラブルを起こすことなく、同時にヒ素も除去できることを明らかにした。また、コークの著しい生成を避けるため、高圧水素雰囲気下であっても、触媒のない状態ではシェールオイルを350℃以上の高温に加熱するべきでないことを明らかにした。

第8章では、Mo-Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を使用して、反応条件が脱窒素反応速度と触媒劣化へおよぼす影響について検討した。脱窒素反応速度は、反応温度および圧力の如何にかかわらず、原料油中の窒素濃度に関して1.3次で整理でき、活性化エネルギーは27 kcal/molであった。また、反応速度の経時的な低下は、反応圧140 kg/cm<sup>2</sup>においては、410℃でもほとんど認められなかったが、70 kg/cm<sup>2</sup>だと390℃でも比較的大きいことが判明した。これらの結果に基づいて、反応圧力の上昇は、脱窒素速度を高めるのみならず、触媒劣化速度を低下させる効果もあること、および、脱窒素反応への選択性を高め、精製コストへ大きな影響を持つ水素消費量を低く抑えるためには、反応温度を低くし液供給速度を小さくして水素化精製するのが効果的であることを明らかにした。

第9章では、触媒活性の経時変化、生成油性状およびプロセス上での問題点を把握する目的で2段の反応器を用いて検討した。前段反応器にMo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を、後段反応器にMo-Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を1:2の容量比で充填し、100 kg/cm<sup>2</sup>、0.67 LHSVの反応条件にて、2,700時間の水素化精製実験を行なった。脱窒素率が前半の1,300時間は90%に、後半の1,400時間は95%となるように後段反応器の温度を調整した。水素消費量は脱窒素率90、95%で各々210、240 l(NTP)-H<sub>2</sub>/kg-feed oilであった。水素化精製後のシェールオイルを分留して得た各沸点留分の性状は全般的に良好であった。ヒ素は前段反応器にて300℃でほぼ完全に除去された。また、後段触媒層の温度が390℃を超えると、活性劣化が著しくなった。さらに、前段反応器予熱部でコーク閉塞が容易に起こるので、シェールオイルの水素化精製においては、触媒層入口付近へコークの生成を防止するための対策が非常に重要であることが示唆された。

これを要するに著者は重質油の水素化分解プロセスについて、触媒設計の新知見を得たものであり、触媒化学工学および石油化学工学の進歩に寄与するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。