

学位論文題名

THERMODYNAMICS AND REACTION KINETICS OF HYDROGENATION
OF PETROLEUM LIGHT AND MIDDLE DISTILLATES

(石油の中軽質留分の水素化プロセスの熱力学と反応動力学)

学位論文内容の要旨

自動車の排出ガスによる環境汚染を低減するには、液体燃料中の硫黄、窒素および芳香族化合物の含量を少なくすることが効果的であり、実際に多くの国々において硫黄、窒素および芳香族化合物の含量の規制が実施されている。石油精製の各プロセスのなかで、硫黄、窒素および芳香族化合物の減少には水素化処理プロセスが最も深い関わりを持っている。水素化処理プロセスの中で起こる種々の化学反応のうち、水素化脱硫 (HDS)、水素化脱窒素 (HDN)、芳香族水素化 (AH) がクリーンな液体燃料製造に特に重要な反応である。これらの反応は同一プロセス中で起こる反応であるが、平衡論的制限や速度論的因子は異なる。したがって、これらの反応を含む水素化処理プロセスを効率よく操業することがクリーンな液体燃料製造の鍵となる。

本論文は、石油の中軽質留分の水素化処理プロセス中に起こる各反応、特に、クリーンな液体燃料製造に関連の深い反応の相互関係を明らかにするために行われたもので、7章から構成されている。各章の内容は次のとおりである。

第1章では、石油原油から液体燃料と化学工業原料を製造する石油精製プロセスを説明し、その中で水素化処理プロセスがクリーンな液体燃料製造において果たす役割の重要性を概説した。また、水素化処理プロセス中に起こる各種反応の内、水素化脱硫 (HDS)、水素化脱窒素 (HDN)、芳香族水素化 (AH) の重要性を指摘し、本論文の目的を明確化している。

第2章では、水素化処理プロセスの平衡論的考察を行い、プロセス中に起こる各反応について平衡論的に有利な条件を比較した。水素化脱硫は、水素化の後に起こる脱硫と水素化を経由しない脱硫があるが、低温では前者の脱硫が、高温では後者の脱硫が起こり易いことを示した。また、高温ではアルケン類と硫化水素の反応でメルカプタン類を生成する反応の平衡が生成物に有利となるので、脱硫率の限界が存在する可能性を指摘している。水素化脱窒素は、炭素-窒素結合を弱めるために結合切断に先立って芳香環の水素化が必要であるが、水素化は低温の方が有利であり、結合切断は高温の方が有利であるというジレンマがある。熱

力学的データの無い各種の化合物については、UNIFAC等の原子団寄与法を用いて物性値を推算した。

第3章においては、水素化処理したナフサ留分中の硫黄化合物を分析することによって水素化処理プロセスの特質を明らかにした。ナフサ留分を水素化処理すると、硫黄含量は反応温度320℃までは温度の上昇とともに減少するが、320℃以上の反応温度においては温度の上昇とともに増加する。高温域で生成物中に存在する硫黄化合物は主にメルカプタン類であり、チオフェン類は存在しない。メルカプタン類は反応器の出口近くでアルケン類と硫化水素の反応によって生成する。触媒としてはCo.Mo/Al₂O₃にPを添加したものが高い脱硫活性を示したが、メルカプタン類の生成は阻止することが出来ない。

第4章においては、水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化脱酸素で生成する硫化水素、アンモニア、水蒸気の芳香族環の水素化に及ぼす影響を調べるために、モデル化合物n-プロピルベンゼンのCo.Mo/Al₂O₃触媒による水素化反応を行った。硫化水素が共存すると触媒表面上の活性点である配位不飽和なMoサイトの数が減少し、反応速度が10-15%低下する。アンモニアの共存では、触媒の表面の水素化活性点をアンモニアが被毒するため大きな活性低下をもたらす。しかし、水蒸気の存在は水素化速度には殆ど影響しないことを明らかにした。

第5章においては、実用石油精製プロセスから得られたLCO(ライトサイクルオイル)を2種類の触媒を用いて水素化処理し、モデル化合物を用いて得られた反応速度支配因子が実装置で反応している反応物に適用し得るか否かを検討した。芳香族化合物の水素化は375℃までの反応では温度の上昇とともに向上するが、それ以上の温度の反応では熱力学的平衡の制約を受け減少する。生成油のセタン価についても同様な傾向があり、375℃の生成油でセタン価の上昇が最大となる。水素圧を増大させると、芳香族の水素化、脱硫のいずれも向上する。しかし、プロセスのコストを考慮すると、このLCOの水素化処理プロセスの最適反応条件は、反応温度350℃、反応水素圧6.9MPa、原料供給速度1h⁻¹であると結論した。水素化処理プロセスを2段にし、前段で芳香族水素化を、後段で水素化脱硫を行うとプロセスの効率が向上することを提案した。

第6章においては、液体燃料のオクタン価を簡便・迅速に推定する2つの方法を提案している。第1の方法は、赤外線吸収スペクトル法により求めた燃料油中の脂肪族性C-Hと芳香族性C-Hの割合を統計的に処理するもので、オクタン価90-100の間で±0.3の誤差範囲内で推定可能である。第2の方法は、密度とオクタン価の相関を利用するもので、相関係数0.94、標準偏差0.45の値を得ている。この二つの方法を併用すると少量の試料で短時間にオクタン価の推定が可能であることを示した。

第7章は、本論文を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 服 部 英
副 査 教 授 伊 藤 博 徳
副 査 教 授 千 葉 忠 俊
副 査 教 授 竹 澤 暢 恒

学 位 論 文 題 名

THERMODYNAMICS AND REACTION KINETICS OF HYDROGENATION OF PETROLEUM LIGHT AND MIDDLE DISTILLATES

(石油の中軽質留分の水素化プロセスの熱力学と反応動力学)

自動車の排出ガスによる環境汚染を低減するには、液体燃料中の硫黄、窒素および芳香族化合物の含量を少なくすることが効果的である。石油精製の各プロセスのなかで、硫黄、窒素および芳香族化合物の減少には水素化処理プロセスが最も深い関わりを持っている。水素化処理プロセスの中で起こる種々の化学反応のうち、水素化脱硫、水素化脱窒素、芳香族水素化がクリーンな液体燃料製造に特に重要な反応である。これらの反応は同一プロセス中で起こる反応であるが、平衡論的制限や速度論的因子は異なる。したがって、これらの反応を含む水素化処理プロセスを効率よく操業することがクリーンな液体燃料製造の鍵となる。

本論文は、石油の中軽質留分の水素化処理プロセス中に起こる各反応、特に、クリーンな液体燃料製造に関連の深い反応の相互関係を明らかにするために行われたもので、主要な成果は次の点に要約される。

- ①水素化脱硫と水素化脱窒素の反応の内容を平衡論的および速度論的に考察し、水素化処理プロセスの効率を支配する因子を明らかにした。
- ②脱硫の触媒としては $\text{Co.Mo/Al}_2\text{O}_3$ にPを添加したものが高い活性を示すが、メルカプタン類の生成は阻止することが出来ないことを明らかにした。
- ③芳香族環の水素化に対する阻害の効果は、アンモニア>硫化水素>水蒸気の順であることを明らかにした。
- ④モデル化合物を用いて得られた反応速度支配因子が、実用石油精製プロセスから得られたLCO(ライトサイクルオイル)に対しても適用できることを示し、水素化処理プロセスを2段にし、前段で芳香族水素化を、後段で水素化脱硫を行うとプロセスの効率が向上することを提案した。
- ⑤液体燃料のオクタン価を簡便・迅速に推定する2つの方法、すなわち赤外線吸収スペクトル法により求めた脂肪族性C-Hと芳香族性C-Hの割合から求める方法と、密度とオクタン価の相関を利用して求める方法を提案し、その有効性を実証した。

これを要するに、著者は、石油精製の水素化処理プロセスを効率的に行う方法を平衡論

的考察と反応速度論的考察を基に提案し、実験的に確かめたものでありプロセス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。