

氏名	野村宏次 のむらひろつぐ
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第1221号
学位授与の日付	昭和54年9月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	重油の水素化脱硫反応に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 竹崎嘉真 教授 市川克彦 教授 武上善信

論文内容の要旨

本論文は、重油の水素化脱硫反応に関して、脱硫反応速度および触媒寿命に影響を及ぼす諸因子の系統的な検討結果をまとめたもので、緒論および総括を含む9章からなっている。

第1章は緒論で、本研究の目的がどこにあるかを指摘し、各章別に研究内容の概要を述べている。

第2章では、まず本反応の速度論的検討を行って反応が硫黄濃度の2次に従うとして導かれる速度式が広範囲に使用できる近似式として妥当であることを確認し、各種反応条件と反応速度との関係、ならびに原料油の種類については原油系が異なる場合および残油収率が異なる場合について各々反応速度との関係式を求めている。

第3章では、脱硫反応に伴って起こる副反応のうちアスファルテンあるいはバナジウム、ニッケルなどの金属化合物の反応についての速度論的解析を含む検討結果を中心に、その他の脱硫油の諸性状の変化についても検討を加え、脱硫反応とこれら諸反応との関連性を追究している。

第4章では、粒径や細孔構造などの触媒の物理的性状が活性に及ぼす影響についての検討を行い、これら触媒の物理的性状が脱硫反応ならびに種々の副反応を大きく支配することを見出している。

第5章では、諸因子が触媒寿命に及ぼす影響について寿命試験結果に基づいた系統的かつ定量的な解析を行って、触媒性状のうちの細孔分布および原料油性状のうちの金属含有量が触媒寿命にきわめて大きな影響を与えること、および種々の反応条件が寿命に及ぼす影響はおおむね「触媒上にたい積する金属量」を基準に整理することによって説明されることなどを明らかにしている。

第6章では、触媒上への各種たい積物のたい積分布や触媒の物理的性状の経時変化と触媒活性低下との関連性について検討している。その結果、本反応における触媒寿命に金属のたい積が大きな影響を与えていることが裏付けられ、さらにこの金属のたい積による触媒の劣化が細孔の入口近傍における細孔径の減少に基づくものであること、たい積する金属のうちニッケルよりもバナジウムが活性低下に大きな影響を持つことなどの重要な知見が得られている。

第7章では、GPCによる分子サイズのふるい分けを利用した分子量分布、硫黄化合物や金属化合物の

大きさの分布、アスファルテンの大きさなどの測定を行い、反応物質の細孔内拡散に注目した本反応のモデルおよび触媒劣化機構を考察する上に有力な裏付けとなる知見を蓄積している。

第8章では、まず第2章から第5章で行った、諸因子が本反応に及ぼす影響の系統的な検討結果を整理して、反応条件、原料油の種類および触媒の性状に対応する脱硫反応速度、触媒寿命および脱硫油の諸性状の予測を一般性ある形で可能ならしめている。次にこれらの結果と第6章および第7章の触媒物性や反応物質の大きさに関する検討結果を組み合わせ、諸因子の本反応に及ぼす影響を可能な限り画一的に体系化するための反応モデルならびに触媒劣化機構の考察を行っている。

第9章は、第2章から第8章までの結果を総括したものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は重油の水素化脱硫反応に関して、その反応の速度および触媒寿命に及ぼす諸因子を反応工学の観点より広く検討した結果、反応の時間的経過を定量的に予測する手法を完成することが出来た経過をまとめたものである。得られた成果は次の通りである。

(1) 脱硫速度はすべての場合硫黄濃度の二次式に従うとして統一的に記述できることを見出し、原油の性状、残油収率を異にする原料油夫々に対し適用出来るパラメーターを定めたこと。

(2) 触媒の物理的性状の中で脱硫に最も関係が深いものとしては、比表面積の他では触媒細孔径である。得られた脱硫速度、脱アスファルテン活性、脱金属活性と細孔径との関係より細孔内拡散が律速であることを明かにしたこと。

(3) 触媒寿命に対しても平均細孔容積と平均細孔径の積との間に良好な比例関係があること。

(4) 各種原料油中の V, Ni 含有量と寿命の間にも良好なる関係式が得られるが、特に V の影響が圧倒的で触媒入口附近に堆積した金属量による細孔径の減少が劣化の最大原因であること。

(5) 原料油中の硫黄化合物の内 100 \AA 以下のものが優先して脱硫され細孔径以上のものは極めておそいこと。

以上夫々の現象を数式化することに成功したが、ついでこの結果に基き反応のモデルを組立て触媒の形状的属性をパラメーターとする総合反応速度定数を算出する式を導き、之により触媒物理性状、原料油性状の異なる組合せに対する脱硫反応速度の相違を定量的に予測し得たのみならず、劣化に対しては更に V の堆積量の推算式を導き之に基づいて寿命のシミュレーションを行ってこの式の妥当性を実証した。

以上の結果は従来反応の因子が多く複雑なため統一的に取り扱い得なかった本反応について少数のパラメーターによりその経過の予測をすることが出来るようにしたもので、学術上工業上貢献する所が多い。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。