

氏 名	小 杉 政 賢 すぎ まさ たか
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1064 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 5 月 23 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	重油脱硫に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 武 上 善 信 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 鍵 谷 勤

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は重油の水素化脱硫に当って触媒活性を低下させる成分の除去のための前処理法として溶剤脱歴法について研究し、ついで水素化脱硫反応の速度論ならびに反応中の組成変化について研究したものであって、2部5章からなっている。

第1部は重油脱硫前処理のための優れた溶剤脱歴法の確立を目的として研究したものであって、3章からなっている。

第1章は重油の溶剤脱歴に関する基礎的研究の結果について述べたものであって、減圧残油についてはブタン溶剤使用の場合にはプロパンの場合と比べて脱歴油の収率が著しく高く、収率に対する溶剤比の影響は比較的小さく、金属(Ni+V)除去率も比較的高い値であることなどを認めている。次に常圧残油のプロパン脱歴では溶剤比の影響が極めて大きく、2以下の低溶剤比のところでは脱歴油の収率が急激に上昇して実際に使用に十分な高い値に達し、この現象は原料常圧残油中の軽質油分がプロパンと混合溶剤を作って溶解性が良好となっていることに起因するものであり、このときの脱歴油中の金属含有量の対数とアスファルト副生率または脱歴油収率との間には直線関係がなり立つこと、高温域では金属の除去率が低い低温域では副生アスファルト中の金属含有量が高く脱歴油の品質が良好なことなどを明らかにし、常圧残油の低溶剤比脱歴が重油脱硫の前処理法として好ましい特性を有することを示している。

第2章は既存の潤滑油基材製造用の溶剤脱歴パイロットプラントにより常圧残油の低溶剤比脱歴を行ない、装置の設計上の問題点ならびに性能改善について検討したものである。連続流通系では脱歴温度が脱歴油の収率および品質に与える影響が回分式操作のときと異なることを指摘し、溶剤比の低下に伴って清浄な脱歴油の得られる原料油処理能力が急激に減少することを認め、このことは微小アスファルト粒子が沈降不十分であって脱歴油中に混入するためであることを明らかにし、ついで低溶剤比脱歴運転が平衡状態にあるとき脱歴塔内は上部からアスファルト粒子沈降、原料油と溶剤の混合、アスファルトの向流抽出の三つの異なる過程に分れて機能していること、溶剤比低下により原料油と溶剤の混合に要する空間が急増し、その結果粒子沈降に許される空間が減少して処理能力低下の原因を作っていることを示し、その

対策を明らかにし、さらに脱圧温度の影響も検討している。

第3章は第2章で得た指針にもとづいて製作したパイロットプラントの特性を明らかにしたものであって、この新しい装置は塔単位断面積当りの原料油処理量が在来型装置の約5倍にも達し高処理能力を持つこと、プロパンよりも重質の溶剤を用いることによりアスファルト副生量をさらに減少させること、この脱圧油のアスファルト副生量は類似諸法中で最も小さく、脱金属選択性についても減圧残油の高溶剤比脱圧に匹敵するものであることを示し、さらに塔型セトラーによる脱圧混合物からの効率的なアスファルトの分離除去を目的としてセトラー内流体の滞留時間分布を調べ、これが層流流管モデルで表現できると共に、このモデルは塔型セトラーの処理能力評価にも有効であることを明らかにしている。

第2部は水素化脱硫反応について実際の立場から検討して装置設計ならびに運転についての指針を与えているものである。

第1章は減圧軽油から脱圧アスファルトに至る広範囲の重質油について水素化脱硫速度を測定し、これに他の研究者の測定結果をも合せて工業反応速度論的解析を行ない、重質油の脱硫は脱硫性の異なる2種のイオウ化合物群が何れも1次速度式即ちFlinnの与えた2連1次反応速度モデルによって最も統一적으로うまく説明されることを示し、反応温度による見かけ反応次数の変化が報告されているが、これは難脱硫性成分の脱硫反応の活性化エネルギーが易脱硫性成分のそれに比して著しく大きいために起る現象であり、また原料油のイオウ分および残留炭素の大きいほど難脱硫性イオウの比率が増し、脱硫の1次速度定数が小さくなること、アスファルテンを含む重質分を除去すると脱硫速度は数倍に増加しこのことから重質分は自身が難脱硫性であるだけでなく、易脱硫性成分の脱硫速度を低下させていることなどを明らかにしている。

第2章は中東系常圧残油の水素化脱硫時の組成変化を検討したものであって、溶出クロマトグラフィにより飽和、芳香族、レジン、アスファルテンに分別して検討している。残油中のイオウ分は芳香族成分中に最も多く、これと飽和成分および軽質油分中のイオウ分とを合すると全イオウ分の80%に達する。これらの成分中のイオウ分の脱硫による減少の程度と速度論の結果との対比から易脱硫性イオウは主として飽和および芳香族成分に、難脱硫性イオウは主としてレジンおよびアスファルテン成分に属することを示し、脱硫により芳香族成分はイオウ分および成分それ自体の減少が最も顕著であり、アスファルテンではその含有量は減少するがイオウ分はあまり変化しないことを明らかにし、水素化脱硫に際しての分解、水素化、脱硫などの諸過程をある程度解明することに成功している。

論文審査の結果の要旨

本論文は重油の利用に当って大気汚染防止上不可欠の問題である脱硫についてまず高金属、高アスファルテン残油中の水素化脱硫抑制成分除去のための重油脱硫前処理に適した溶剤脱圧法を求めて基礎的ならびに実際的な検討を作ない、ついで重油の水素化脱硫の反応速度論的解析ならびに反応中の組成変化の追跡を行なって極めて複雑なこの反応の挙動を明らかにしているものであって、その成果をまとめると次のようである。

- (1) 常圧残油の低溶剤比脱圧はアスファルト副生量および脱圧油の品質上脱硫前処理法として適当であ

ると共に省エネルギーの点でも有効であることを示した。

(2) 低溶剤比脱歴のパイロットプラント試験により脱歴塔の機能を明らかにし、原料油と溶剤の混合ならびにアスファルト粒子の沈降が効果的に行なわれることが重要であることを示し、さらにこれらに対する温度の影響について検討した。

(3) 上で得られた指針をもとに新しい脱歴装置を設計し、これが在来型装置に比し格段に処理能力が大きいことを認め、プロパンよりも重質の溶剤を用いることによりアスファルト副生量をさらに減少させることに成功している。

(4) 重油の水素化脱硫は易脱硫性成分と難脱硫性成分に大別して扱う2連1次反応速度式によって統一的に説明されうることを示し、イオウ含量と残留炭素の多いほど難脱硫性イオウが増すこと、アスファルテン除去により脱硫速度が数倍に上昇することなどを明らかにした。

(5) 水素化脱硫時の組成変化と速度式との対応から易脱硫性イオウは飽和および芳香族成分に、難脱硫性イオウはレジソおよびアスファルテン成分に属することを示し、脱硫時におけるこれら成分の量的および質的变化について検討した。

これを要するに本論文は重油の脱硫について溶剤脱歴により脱硫に適した脱歴油を得る方法を検討して低溶剤比脱歴が有効であることを示し、その工業化に当っての指針を与え、ついで水素化脱硫につき工業反応速度論の立場から反応結果を統一的に説明できる速度式を示し、脱硫時の含イオウ成分の反応挙動を明らかにするなど多くの有用な知見を得ているものであって、実際上はもとより学術上にも寄与するところが少なくない。

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。