

## 吸着工程による、新たな軽油超深度脱硫プロセスの 開発

佐野, 洋介

<https://hdl.handle.net/2324/2236346>

---

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 論文博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 佐野 洋介

Name

論 文 名 : 吸着工程による、新たな軽油超深度脱硫プロセスの開発

Title

区 分 : 乙

Category

## 論 文 内 容 の 要 旨

### Thesis Summary

環境汚染に対する関心の高まりから、軽油中の硫黄濃度の規制値は厳格化の一途をたどり、2018 年現在、欧米などの先進国の製油所並びにこれら先進国への輸出を前提とした製油所では 10 wt-ppm の規制を達成するための設備投資を終えて順調に稼働している。これに対し、東南アジアや南アメリカなどの途上国では、現在は一世代前の 50 wt-ppm の規制値にとどまっており、現地政府はより厳しい規制値の導入のタイミングを計っている。しかしながら、これらの地域で稼働している既設の製油所においては、現行の生産量を維持しながら、新たに厳格な規制値を達成するためには様々な困難が伴い、実現していない。その結果、規制値を変更する政府計画は延期を重ねている現実がある。

10 wt-ppm の規制への対応を阻む障壁としては、以下のような要因が存在する

- 硫黄濃度 50 ppm まで水素化脱硫された軽油中には、難脱硫化合物と呼ばれる反応速度の遅い化合物が残存する。脱硫反応は残存硫黄濃度の  $n$  乗に比例し、これら難脱硫硫黄化合物の、低濃度における反応速度は非常に遅くなる。
- 難脱硫化合物とともに存在する窒素化合物が、脱硫反応の進行を阻害する。
- 反応温度を上げることで脱硫反応速度は速くなるが、 $350^{\circ}\text{C}$ を超えると分解反応が起きて Diesel 収率が落ち、かつ水素循環系への負荷が上がる。
- 触媒量を増やすことで反応を完了させることはできるが、水素循環系への負荷が上がる。
- 多くの既設製油所では改造を繰り返して通油量の増加を試みており、水素循環系へのさらなる負荷に対応するためには大きな改造工事が伴う。

本研究では、既存の軽油水素化脱硫プロセスに吸着工程を組みこむことで、低コスト・高効率かつ低環境負荷のプロセス開発を目的として、(1) 吸着工程が水素化脱硫反応に与える影響の定量的分析 (2) 吸着の選択性を支配する、活性炭の表面特性因子の解明 (3) 吸着・再生サイクルを

組み込んだ新規プロセスの提案 (4) 実装置の建設・運転データをベースとした実現可能性評価をおこなった。

第一章では、軽油の脱硫プロセスについて概略を説明すると共に、本研究の背景と目標について述べた。

第二章では、脱硫軽油を活性炭吸着床に通油し、原料油中に残存している 4,6-Dimethyl - Dibenzothiophene をはじめとした難脱硫性硫黄化合物が活性炭によって吸着除去されていることを、GC-AED (Gas Chromatography - Atomic Emission Detector)を用いた分析によって確認した。また、同様の吸着処理を直留軽油に行うと、難脱硫性硫黄化合物に加えて塩基性窒素化合物が除去され、後段の CoMo 系脱硫触媒での水素化脱硫工程における反応性が大幅に改善することを明らかにした。

第三章では、直留軽油の活性炭による吸着処理工程において、原料油と吸着材の比率を変えることで、留出油中の難脱硫性硫黄化合物と窒素化合物の残存濃度を調整し、後段の水素化脱硫反応への影響を調べた。原料油・吸着床留出油・水素化処理油中の硫黄・窒素濃度を GC AED を用いて定量分析することで、水素化脱硫反応の原料油中に含まれる窒素化合物並びに難脱硫性硫黄化合物の濃度と、その水素化脱硫反応の速度に与える影響を定量的に評価して近似式に展開することに成功した。

第四章では、第二章と第三章までの実験結果をもとに、現在の軽油の超深度脱硫プロセスに活性炭の吸着による前処理・後処理工程を入れることが、超深度脱硫プロセスの全体最適化につながることを提案した。また、工業化への必須工程である吸着材の再生において、芳香属性を持った化合物、すなわちトルエン・ナフタレン・テトラリンによる洗浄が有効であることを発見し、さらに活性炭の吸着能力がこの再生工程において完全に戻ることを確認した。

第五章では、著者が実際に携わった製油所設計・調達・建設プロジェクトの視点と市場データをもとに、第五章で提案したプロセスのうち、後段の後処理の部分の実現可能性を検討した。特に超深度脱硫装置へのアップグレードが遅れている東南アジアや南米などの途上国において、既設装置に Fluid Catalyst Cracking Unit や Delayd Coker Unit などの分解装置があることが前提ではあるが、提案したプロセスを適用することは製油所運営・建設業者双方に初期費用やプロジェクトリスク、ならびに不稼働損を大きく低減するという意味でメリットがあることを証明した。

第六章では、本研究で得られた主な成果について総括した。