

氏名	はたなか しげと 畑 中 重 人
授与学位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学位論文題目	接触分解ガソリンの選択的水素化脱硫に関する研究
指導教官	東北大学教授 山田 宗慶
論文審査委員	主査 東北大学教授 山田 宗慶 東北大学教授 飯野 雅 東北大学教授 宮本 明

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

燃料の低硫黄化が世界的に進められており、ガソリン中の硫黄分を規制する動きも強まっている。我が国においても新たな規制値が導入され (100 wtppm、1996年4月より)、更に強化されることが予想される。ガソリン配合原料の50%以上は直脱重油を接触分解して製造される接触分解ガソリン (Catalytic Cracked Gasoline, 以下 CCG と略) であり、CCG 中の硫黄濃度は50~200 wtppm と他のガソリン原料と比較して極めて高い。そのためガソリンの低硫黄化を進めるためには、CCG の低硫黄化が不可避であり、CCG の水素化脱硫 (Hydrodesulfurization, 以下 HDS と略) は時代の要請に応えるプロセスとして期待されている。一方、CCG は20~40 vol%のオレフィン含有しており、オクタン価も90程度と高い特徴があるが、HDS 反応に併発するオレフィンの水素化反応により、オクタン価が低下する問題点がある。本論文は、HDS 反応に工業的に用いられている Co-Mo/Al₂O₃ 触媒の HDS 活性点とオレフィンの水素化活性点の違いを解明し、水素化活性が小さく HDS 選択性が高い触媒の開発を検討したものであり、CCG の選択的 HDS プロセスの工業化研究に関するものである。

第2章 CCG の特徴とその HDS 反応

本章では、CCG 中の硫黄化合物、オレフィンの分析を行うとともに、Co-Mo/Al₂O₃ 触媒を用いて硫黄化合物の HDS 反応性を検討した。(170~230°C, 1.6 MPa)

CCG 中に含まれる個々の硫黄化合物濃度は1~100 wtppm とごく微量であり、従来の分析方法では分析することが難しい。そこで、硫黄化合物を高感度で分析できる GC-AED の適用を検討し、GC-MS での同定と併せて CCG 中の硫黄化合物の分析方法を確立した。その結果、チオフエンが11種類、ベンゾチオフエン類が2種類、チアシクロペンタン類が3種類検出された。これら硫黄化合物の Co-Mo/Al₂O₃ 触媒上における HDS 反応性はチアシクロペンタン類>ベンゾチオフエン類>チオフエン類の順であり、置換基の数が多いほど反応し難いことが明らかとなった。また、HDS 反応により、原料油に含まれていないチオールが生成した。

CCG 中のオレフィン HDS 反応中に水素化され、オクタン価が低下した。脱硫率70%でオクタン価の低下は約1であった。商業プロセスとして採用するためには、HDS 選択性の高い触媒の開発が必要と考えられた。

第3章 CCG HDS に及ぼすオレフィンの阻害効果

CCG HDS の基礎を理解する上で極めて重要と考えられる、CCG に含まれているオレフィンがチオフエン

の HDS 反応に与える影響について検討した (150~230°C, 1.3 ~1.6 MPa)。

CCG 中の硫黄化合物の反応速度とトルエン中のモデル硫黄化合物の HDS 反応速度を比較すると、CCG 中の硫黄化合物の HDS 反応速度が小さい。そこで、各種炭化水素共存系でチオフェンの HDS 反応を比較した結果、オレフィン共存系では芳香族やパラフィン共存系と比較して HDS 速度が遅くなった。これらの結果より、CCG 中に含まれている C₆-C₁₀ のオレフィンが HDS 活性点に競争吸着して HDS 反応を阻害することを見出した。これは従来の常圧で行われたブテンの研究結果 (ブテンは HDS 反応を阻害しない) とは異なった結果であり、高圧下で行われる CCG HDS の研究を進める上で重要な知見である。

オレフィンの分子構造が HDS 反応阻害効果に与える影響を調べるため、ジイソブチレン、1-オクテン、1-ヘキセン、シクロヘキセン共存下でチオフェンの HDS 反応を比較した。阻害効果は大きい順に、シクロヘキセン>1-オクテン=1-ヘキセン>ジイソブチレンであった。この順番はオレフィンの有効分子径や分子長の順によらないことから、阻害効果の大きさはオレフィン分子の HDS 活性点への吸着の強さに基づくと考えられる。

オレフィンの水素化反応を調べた結果、1-オクテンの水素化反応速度はオレフィン濃度に見かけ上 1 次であるのに対して、ジイソブチレンの場合は見かけ上 0.8 次であり、水素化活性点に強く吸着していると思われる。また、ジイソブチレンの場合には生成物中にオリゴマーが検出された。

第4章 チオフェンの HDS 活性点とオレフィンの水素化活性点

CCG の選択的 HDS 触媒を開発するためには、オレフィンの水素化活性を HDS 活性と切り離して制御する必要があるが、そのためには HDS 活性点とオレフィンの水素化活性点が異なっている方が好ましい。一方、第3章ではオレフィンが HDS 活性点に吸着して HDS 反応を阻害することを述べた。オレフィンが HDS 活性点上で水素化されるかどうかは、触媒設計を行う上で極めて重要な問題である。本章では、触媒の HDS 活性点とオレフィンの iso-および n-オレフィンの水素化活性点の違いを明らかにすることを目的とした。

Co-Mo/Al₂O₃ 触媒上でのチオフェンの HDS 反応、iso-および n-オレフィンの水素化反応に対する H₂S の添加効果を調べた。その結果、チオフェンの HDS 反応および n-オレフィンの水素化反応は阻害されたが、iso-オレフィンの水素化反応は促進された。

Co/Mo 比の異なる触媒を用いて、HDS 反応、iso-および n-オレフィンの水素化反応に対する Co の助触媒効果を調べた。その結果、チオフェンの HDS 反応は促進され、iso-オレフィンの水素化反応はほとんど影響を受けず、n-オレフィンの水素化反応は阻害された。

これらの結果より、次の 3 タイプの活性点の存在を推定した。

タイプ 1: HDS 活性点、オレフィンは吸着できるが反応しない。H₂S に被毒され、Co に促進される。

タイプ 2: n-オレフィン水素化活性点、H₂S に被毒され、Co に抑制される。

タイプ 3: iso-オレフィン水素化活性点、H₂S に促進され、Co にほとんど影響されない。

ここで、iso-オレフィンと n-オレフィンの水素化活性点が異なるという知見は全く新しいものである。さらに、HDS 活性点とオレフィンの水素化活性点 (特に iso-オレフィンの水素化活性点) が異なるとの知見より、オレフィンの水素化活性点に対する選択的修飾により HDS 選択性の優れた触媒が調製できる可能性が示唆された。

第5章 各種修飾触媒による CCG の選択的 HDS 反応

本章では、第4章で明らかとなった HDS 活性点とオレフィン水素化活性点の違いに着目し、HDS 反応の選択性を向上させる触媒の各種修飾法を検討した。

第3章では、オレフィンが iso-オレフィンの水素化活性点に強く吸着し、一部が重合反応によりオリゴマー化

することが明らかとなった。これらオリゴマーは反応時間の経過とともに更に重合してコークとなり、iso-オレフィンの水素化活性点を不活性化すると期待される。触媒に各種前処理（硫化処理、エージング処理、コーキング処理）を施し、異なる量のコークを触媒上に析出させた。これらの触媒を用いて CCG HDS 反応を行い、コークが HDS 選択性に与える影響を検討した。その結果、硫化処理後にコーキング処理した触媒では、オレフィンの水素化反応が抑制され HDS 選択性が向上した。さらに各種前処理を施した触媒を用いて、ジイソブチレン共存下でチオフェンの HDS 反応を行った。その結果、コーキング処理した触媒では HDS 活性も低下するが、ジイソブチレンの水素化活性はさらに大きく低下し、結果的に HDS 選択性が向上した。CCG HDS の選択性向上のメカニズムとしては、CCG 中のオレフィンの約 80% が iso-オレフィンであり、コークによって iso-オレフィンの水素化活性点が選択的に被毒されるため HDS 選択性が向上すると思われる。

第 4 章では、酸性物質である H_2S が iso-オレフィンの水素化反応を促進することを明らかにした。ここでは逆に、塩基性物質であるピリジンを用いて触媒を修飾し、HDS 活性、iso-および n-オレフィンの水素化活性に与える影響を調べた。ピリジン修飾を施した後に $300^{\circ}C$ に昇温すると、HDS 活性はほぼ 100% 回復するが、iso-オレフィンの水素化活性は 44%、n-オレフィンの水素化活性は 59% しか回復せず HDS 選択性が向上した。

触媒上に存在するアルカリ金属が、コークの析出に影響を与えることが知られている。そこで、カリウムの修飾方法を種々検討した結果、アルミナ担体にカリウムを添加して調製した触媒では、HDS 活性を低下することなくオレフィンの水素化反応が抑えられることを見出した。カリウム修飾触媒では未修飾触媒と比較して炭素の析出量が多いことから、カリウムによってオレフィンの水素化活性点にコークが選択的に析出し、オレフィンの水素化反応が抑制されると考えられる。

第 6 章 工業プロセス化研究

本章では、KOH で修飾した触媒を用いる CCG HDS の工業プロセス化研究を行った。

温度、圧力、接触時間、水素/原料油比を変化させて CCG HDS 反応を行い、HDS 反応およびオレフィン水素化反応の総括反応速度式を作成するとともに、反応条件の最適化を検討した。その結果、選択的 CCG HDS のためには、低温、低圧、高水素/原料油比の条件が適していることを見出した。選択的 CCG HDS プロセスでは、オレフィンの水素化率はナフサ HDS プロセスの 60% 程度に抑えられ、オクタン価の低下も小さい。

触媒の寿命を予測するため、3ヶ月間の標準および加速寿命試験を行った。その結果、触媒の活性はコークの析出により徐々に低下するものの、2年程度の触媒寿命があると推定された。

装置の特徴は、 H_2S とオレフィンの反応によるチオール生成を抑制するためリサイクル水素ラインにアミン吸収装置を設置したこと、原料油中に溶存している酸素とオレフィンが反応して生成するパーオキサイドが原因で熱交換器が閉塞（ファウリング）するのを防止するため、 O_2 ストリッパーを設置したことが挙げられる。

これらの結果を基に、10,000 バレル/日の装置の基本設計を行い、プロセスフロー、装置の配置図を作成した。

第 7 章 総括

第 7 章は本論文の総括として、第 1 章から第 6 章を要約したものである。

審査結果の要旨

環境に対する負荷を低減するため、石油系燃料の低硫黄化が進められている。本論文は、接触分解ガソリン (CCG) の低硫黄化に関し、その水素化脱硫 (HDS) を研究したものであり、CCG 中に含まれるオレフィンの水素化反応を抑制してオクタン価の低下を防止しつつ、高い脱硫率を達成できる触媒 (選択的 CCG HDS 触媒) およびプロセスを提案するものである。

第1章は緒論であり、本研究の背景と従来の研究を述べることにより本研究の目的を明らかにしている。

第2章は原料油である CCG のキャラクタリゼーションを行い、CCG 中の微量硫黄化合物の分析方法を確立するとともに CCG 中のオレフィンの約 80% が iso-オレフィンであることを明らかにしている。また CCG HDS 反応の基礎的研究を通して、硫黄化合物の反応性を比較するとともに、オレフィンの水素化反応によるオクタン価の低下を明らかにし、選択的 CCG HDS プロセス開発の必要性について述べている。

第3章は Co-Mo/Al₂O₃ 触媒上でのオレフィンの挙動に関して、オレフィンが HDS 反応に与える影響とオレフィンの水素化反応について検討している。その結果、オレフィンが HDS 活性点に競争吸着して HDS 反応を阻害することを新たに見出している。また、iso-オレフィンが水素化活性点に強く吸着してオリゴマーを生成することを見出している。

第4章は触媒活性点の違いについて調べている。チオフェンの HDS 反応、iso-および n-オレフィンの水素化反応に対する H₂S の添加効果、Co の助触媒効果を調べることにより HDS 活性点、iso-オレフィンの水素化活性点、n-オレフィンの水素化活性点がそれぞれ異なる活性点であることを明らかにしている。

第5章は、第4章で明らかにされた活性点の違い、および第3章で見出されたオレフィン水素化活性点上でのオリゴマー生成を利用して、各種修飾触媒による選択的 CCG HDS を検討している。コーキング処理により HDS 選択性が向上できることを見出し、さらにそのメカニズムとしては、iso-オレフィンの水素化活性点上にコークが選択的に析出して iso-オレフィンの水素化活性を低下させるため、結果として HDS 選択性が向上することを明らかにしている。

第6章は CCG HDS プロセスの工業化研究を検討している。最適反応条件の選定と触媒寿命試験を行い、1万バレル/日の装置の基本設計を行い、工業化の基礎を確立している。

以上、本研究は CCG の選択的 HDS の研究に関して、原料油のキャラクタリゼーションに始まり、CCG HDS 反応の基礎的検討、さらには触媒の活性点の解明を通じて選択的 CCG HDS 触媒を開発し、最終的には工業化の基礎を確立するに至っており、応用化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。