特 集

脱 硫 技 術

——大型プロジェクトにおける重油の
低硫黄化対策と工学的諸問題——

編集にあたって 戦後、国内における産業規模の拡大、交通機関の発達などに伴い、石油への依存度が年をおって増大の一途をたどり、その大量消費の過程で副生する排ガスは大気をますます汚染して、深刻な公害問題などの一因となってきた。

とくに、硫黄成分は亜硫酸ガス・硫酸ミストなどとして、重大な公害を引き起こし、環境衛生上からはいうまでもなく、法令上からも厳しい追求ならびに規制などを受けるに至っている。

ここで取りあげた重油の脱硫法は、排煙脱硫法とともに最も効果的な公害防止プロセスの一つともいえるもので、国内でも各種の実施例なども増えつつあるが、幸いそれぞれの脱硫プロセスについて最も適切な執筆者による貴重な記事を掲載することができた。

本特集が、公害防止技術の進展ひいては将来にわたる産業のあり方などに関する総括的展望の一助ともなれば幸いである。[編集担当 田原 浩一・加藤 順^{††}・吉野 善弥^{†††}]

脱 硫 の プ ロ ジ ェ ク ト 開 発 に つ い て*

斯 波 忠 夫**

1. 大型プロジェクト発足までの経緯

大型プロジェクトとして重油の低硫黄化が取り上げられたのは昭和42年度からであったが、これより先、昭和41年度に工業技術院では重油燃焼排気に含まれる二酸化イオウによる大気汚染を防止する技術の確立を目指して、工業技術協議会公害対策技術部会の下部組織として重油脱硫研究分科会を発足させた。ここにいたったまでの一般的情勢について、まず簡単に触れよう。

石油の蒸留残油あるいは原油の脱硫が工業的に行なわれた例はそれまでにはなかったが、原油の脱硫と、残油の脱硫とについて、内外でいくらかの研究は行なわれ、いくつかのプロセスの提案があった。その一部は1963年の世界石油会議においても報告された。これらのう

ち、最も大きな研究設備は、固定触媒床ではGulf Oil Corp.のPort Arthur製油所にあった50 BPSD (Barrel per Stream Day)の試験用のもの、懸濁触媒床ではHydrocarbon Research Inc.で開発されたCities Service Co.のLake Charles製油所の2500 BPSDのH-Oil方式による“Semi-commercial”プラントであった。これらのほか、関連するものとして軽質油の製造を目的とした水素化分解のプロセスとしてIsomax, Unicrackingその他があった。Port Arthurの装置は数年後廃棄され、Gulf Research and Development Co.で基礎的研究が続けられていた。諸外国で、残油の脱硫があまり積極的には取り上げられなかった主な理由は安価な重質燃料油よりも付加価値の大きい軽質油の製造のほうに企業的心が持たれたためであった。諸外国とわが国とではエネルギーの重油依存度が著しく異なることと、わが国におけるほど工業適地の地理的制約が深刻でないことによって、諸外国では重油燃焼排気による公害が当時はまだほとんど問題にされていなかった。現在までに提案された

[†] Koichi Tahara 東京工業試験所第三部第四課長

^{††} Sunao Kato 東京工業試験所第六部

^{†††} Zenya Yoshino 東京農工大学工学部教授

* 昭和45年9月21日 受理

** Tadao Shiba 東京工業大学名誉教授

残油直接脱硫のプロセスの多くはその後開発されたものである。一方、わが国では電力その他用の重油の需要の伸びが大きく、しかも原油供給の90%近くを中東に依存し、低硫黄原油の入手が大きくは期待できない事情と、原子力発電の実用化が遅れる見通しとによって、重油燃焼排気の脱硫と重油の低硫黄化とが不可避であると考えられるようになっていた。燃焼排気からの二酸化イオウの除去については昭和41年度から大型プロジェクトとして取り上げられていた。

重油の低硫黄化の方法としては、原油脱硫と常圧残油の直接脱硫ならびに間接脱硫がある。わが国においては上述のような差し迫った事情により、重油低硫黄化の研究開発を可能な限り短期間に、ある程度実用化できることを目標に進めることが必要であった。もちろん、将来さらに改善されることは好ましいことである。短期間にある程度の成果を上げるためには目標を限定しなければならなかったので、研究項目の選定については昭和41年当時、前記の脱硫分科会においても大いに議論された。

まず、原油脱硫についてであるが、残油の場合と同様、気・液混相で触媒と接触反応させなければならず、この場合には反応速度が含有される硫黄化合物について総括して2次であり、しかも、残油を分離した留出油を用いるときと比べると、低沸点分中の硫黄化合物の反応速度が重質油の存在によって著しく遅くなること、残油より原料中の硫黄化合物の濃度が低いこと、ならびに、低沸点分の蒸発によって水素分圧が低下することによって同じ反応温度、圧および空間速度における脱硫率が低下することになり、反応器の容積効率の面からは明らかに残油の場合より不利になる。さらに、脱硫油の各留分が、それぞれの用途仕様に適合する硫黄含量になるように脱硫されなければ二度手間になる。基礎実験の結果からは残油、軽油および灯油については、ほぼこの要求に合わせることができるが、ナフサ留分の硫黄分の低下が少なく、そのままリフォーミング等の原料として使えるように一度で行なうことは困難である。これらの諸点を考慮して原油の直接脱硫は当面不適当と考えられ、取り上げられなかった。間接脱硫といわれている方法は常圧残油をさらに減圧蒸留して、いわゆる減圧軽油(VGO)と減圧残油(アスファルト原料となるものもある)とに分け、減圧軽油の水素化脱硫を行なって低硫黄軽油とし、これに先の残油を配合して低硫黄重油とする方法で、留出油だけについて水素化脱硫を行なうのであるから、既存の安定した技術を適用できるので、技術的問題点が少ない。間接脱硫は減圧軽油中に硫黄化合物が含まれる比率が大きく、金属化合物が少ない種類の原油からの常圧残油を対象とするときに効果が大きいことになる。しかし、減圧残油中の硫黄化合物はそのまま重油中に

入ることになるので、低硫黄化の限度が低いという面がある。残油の配合を減らせれば、さらに低硫黄の燃料油が得られるが、製品が低粘度、低比重になることは避けられない。また、余剰残油の処置に問題がある。したがって、間接脱硫でまかなえる範囲では、この方法がよいが、わが国の事情から常圧残油あるいは減圧残油の脱硫を行わずに済ませることは不可能であると考えられた。しかし、減圧残油の脱硫は常圧残油のときよりやや困難なので、まず常圧残油の直接脱硫が取り上げられることになった。

当時、一部には常圧残油の直接脱硫を安易に考え、石炭の直接液化などより容易であるように錯覚された向きもあって、今さら研究開発を行なう必要はないという議論も聞かれた。しかし、石油残油の性状を考えれば、低コストでこれを行なう技術を確立することは必ずしも簡単なことではないと考えるのは当然であった。

わが国で重油の最大の消費者である電力業界は、火力発電をなお当分の間増強せざるを得ない事情にかんがみ、低硫黄重油確保の可能性の検討について強い関心を示し、電力中央技術研究所において強力に研究が進められていた。石油各社でも各個に研究が進められていたが、企業の興味のうすい課題でもあり、ばらばらの体勢でこの難問を解決することは至難と見られた。この情勢の中で出光興産 K. K. が Universal Oil Products Co. の直接脱硫のプロセスを世界で始めて採用して40000BPSDのプラントを建設することを発表した。このプロセスの詳細は発表されなかった。その後(1967)、UOP社の技術者と討論しても、同社の自信にもかかわらず、部外者である筆者には納得できない状況であった。

工業技術院では「重油直接脱硫」の研究開発を大型工業技術研究開発部会に移し、その下部組織として、すでに着手されていた排煙脱硫の研究開発に合わせて、脱硫分科会(分科会長大山義年氏)で一括運営することにし、昭和42年度から4.5年間の計画で、いわゆる大型プロジェクトとしての残油の直接脱硫の研究開発を始めた。

2. 「重油直接脱硫」研究開発組織と経過の概略

重油脱硫研究分科会(公害対策部会の下部組織・前述)では内外の情報を収集し、参加各機関で行なわれた未発表研究成果をも加えて検討が行なわれた。この討論に基づいて大型プロジェクトに対する研究体勢を整えることになった。組織は昭和41年11月通産省議で定められた「大型工業技術研究開発制度実施運営要項」というものがあるので、これに適合するものとし、対象課題の特殊性を考慮した運営が行なわれることになった。この組織に

参加したのは工業技術院の東京工業試験所と当時の資源技術試験所ならびに関心をもった石油精製 11 社で、このうち日本石油 K. K. を除く 10 社は重油直接脱硫研究開発組合（理事長 村岡貞勝氏）を作って、一団として参加した。まず、固定触媒床と懸濁触媒床とについて、それぞれ触媒の探求、開発をする二つの研究グループに分かれて進むことになり、両グループ間の連絡のため、重油直接脱硫技術研究開発連絡会議をおき、各グループは、それぞれ研究会をもち、データの交換および討論を活発に行なった。民間からの参加者は団体ごとに国と契約を取りかわし、経費は国が支弁するが、成果は国に帰属することになっていた。

昭和 42, 43 両年度には主として触媒の研究開発が行なわれた。重油直接脱硫研究開発組合は資源技術試験所（川口）の構内の一部を借り、試験設備を作り、研究室を建て、この研究開発に当たった。各所とも装置の組み立て、触媒の試作などについて外部に発注する場合には、上記の国との契約による制約のもとに行なわれた。

昭和 44 年度からはテストプラントによる工学的研究が行なわれることになった。固定床方式と懸濁床方式とには、それぞれ特色があり、原料油の性状によって技術面ならびに経済面での適否があって、一概にいずれがよいかというような関係ではなく、将来は両方式とも行なわれるであろうと考えられる。したがって、両方式についてテストプラントによる試験が行なわれることが望ましいことであったが、予算の制約などのため、類例が少なく、反応器におけるスケールエフェクトの推定が困難な懸濁床方式についてだけ試験が行なわれることになった。その予備試験として東京工業試験所第六部（目黒）に建設された径 200mm の反応塔をもつ装置による試験が東京工業試験所ならびに日本石油 K. K. の手で行なわれた。この間に、テストプラントワーキンググループでは日本石油精製 K. K. 根岸製油所の隣接地に同所の便宜を得て、500BPSD の設備を昭和 45 年度に建設するための準備が進められた。この設備では 45 年秋運転開始、46 年 9 月中に大型プロジェクトとしての試験を終る予定になっている。このほか、昭和 44 年度には触媒ワーキンググループはその後の研究成果を持ち寄り検討を続け、また、東京工業試験所では移動床方式による新しいプロセスについても試験を行ない、資源技術試験所では廃触媒からモリブデン、コバルト、ニッケルおよびバナジウムなどを回収する方法について研究した。

3. 研究の概略

この大型プロジェクトによる研究は前記の組織で行なわれたもので、その成果は法的には国に帰属することに

なっているが、各研究を直接担当した研究者あるいはその集団の創意と努力の結晶である。したがって筆者がその内容を発表する立場にないことはいうまでもない。ここでは簡単に概略を紹介するに止め、詳細については関係者から発表されることになると期待している。

原油に含まれているアスファルテンはそのほとんど全部が残油に入ってくる。その量および性状は原油の種類によって異なり、カットポイントによって変わるが、中東原油からの常圧残油では 2.5~10% (vol) あって、金属化合物は主としてこの部分に含まれている。アスファルテンの硫黄含量は残油全体のそれよりは比率が大きく、通常 1.5~2.5 倍ぐらいである。したがって、アスファルテンを除去するだけでも、いくらか硫黄分は減るが、その程度は少ないので、むしろそのままアスファルテンに含まれている硫黄分まで除去することが望ましい。残油中のアスファルテンは原油の蒸留のとき熱によって、原油中のものからはいくらか変質しているが、その分子量は溶剤抽出後 3000 以上あり、これが凝集して分子量として数万~数百万ぐらいのミセル状になって原油に含まれている。このミセルを分散させている保護コロイドの役目をしているマルテン、レジンなどがその周辺に付着し、金属化合物を含むポルフィリンその他の窒素化合物、硫黄化合物および酸素化合物などがこの中に含まれている。アスファルテンの本体は数十~数百の縮合環をもち、その大きさは径 14~35 Å のものが多いとされている。アスファルテンに含まれない硫黄化合物もかなりあるので、中東原油からの常圧残油では硫黄分として 2.0~5% (wt) のものが多く、金属化合物として最も多いバナジウムは 30~200 ppm、ニッケルはその約 1/3 以下である。バナジウムおよびニッケルは葉緑素に類似したいわゆるペトロポルフィリンの環の中心に VO^{2+} 、 Ni^{2+} の形で含まれ、水素化分解され易い。アスファルテンおよび硫黄化合物の反応性はその残油を得た原油の種類によって異なる。これらの性質を考慮し、前記常圧残油から、残留硫黄分が 1% (wt) の製品重油を得ることを目標として実用触媒設計の指針を得ることが最初の課題であった。原料油としては困難が予想されたにもかかわらず準国産原油といわれている Khafji 原油の常圧残油（カットバックされた油を含む）と、これと比較するため実験例の多い Kuwait 原油の常圧残油を対象とした。

触媒にはそれぞれ最適使用条件があるので、これを明らかにし、この最適条件における成績によってその優劣が判断されなければならない。このような観点で東京工業試験所と日本石油中央技術研究所とが懸濁床用の触媒について、また資源技術試験所と重油直接脱硫研究開発組合とが流下式固定床用触媒について研究を進めた。

両研究グループとも、触媒成分としては主としてモリ

ブデン、ニッケル、コバルトを、また担体としてはアルミナを用い、これにシリカ、マグネシア、クロミアなどを添加したものも検討した。とくに、担体としてのアルミナの性状が、残油の水素化脱硫用触媒としたときの活性、活性の経時変化、選択性など重要な性質に大きな影響をおよぼすことが確かめられた。この関係を知るために、アルミナ担体の物性（表面水酸基の性質、表面酸性、比表面積、細孔構造ならびに細孔径分布など）と形状、粒径、機械的強度などを問題とし、良好な触媒を作ることができ、処理し易く、しかも安価で大量入手が可能な担体原料の探索、その成型、焼成を含む製造条件ならびに処理条件と、さらにこの担体に対する活性成分の担持量および担持方法が検討された。

残油の水素化脱硫においては触媒は、その作動時には全圧の数%程度のかかなり高い硫化水素分圧のふん囲気内にあるので、反応温度および圧の範囲で、その活性成分の大部分は硫化物となっており、一部は酸化物として残っているであろうが、金属にまで還元されている部分はきわめてわずかであると推定される。水素化脱硫に有効な化学種は Ni_3S_2 、 Co_9S_8 および MoS_2 に近い組成の硫化物である。活性成分を製造時に硫化物として担持させることも可能であるが、原料水溶液からの沈でん法または浸せき法によって担体につけ、焼成によって酸化物とし、熱処理および硫化処理によって賦活する方法が一般に行なわれ、また便利である。これらの各処理条件の適否が、活性、選択性、および寿命に大きく影響する、したがって触媒ごとに使用条件とともに前処理条件を明らかにすることが必要である。触媒の試作ならびに試作触媒のスクリーニングはこのような観点で行なわれた。残油の水素化脱硫においては、触媒には、初期に異常に高い活性を示し、しだいに活性が低下し、約 100 倍量 (w/w) 以上の通油後、定常活性を示すものと、始めから定常活性に近い活性を示すものとがあり、短時間の試験で活性の優劣を判断することができない。このため、活性試験だけでも、LHSV 1 として少なくとも 100 時間以上は必要である。現在の触媒化学の知見をもってすれば、むやみに多い種類の触媒を試作する必要はないが、試作触媒の総数は数百はあった。したがって、スクリーニングの延べ時間はかなり大きくなった。もとより、いくつかの装置によって並行的に行なわれた。原料はもちろん、反応温度、圧、通油量、ガス/油・比などの反応条件、ならびに試料の採取方法および分析方法などについては、あらかじめ、十分に打ち合わせてあったが、スクリーニング用として使用された流下式固定床用の反応器は内径 8mm のものから、50mm のものまで各種のサイズのものがあり、異なる形の装置での結果を比較することにはかなりの困難があった。しかし、研究が進むにつれ、

触媒の充填密度、反応器の管径、触媒床厚、触媒床内の気・液の流動状況と反応成績との関係が、ある程度明らかになったので、比較ができるようになり、さらに大型の反応器を用いたときの成績を推定するために有効な知見が得られた。

触媒の優劣判定において重要な目安のひとつとして選択性がある。触媒の選択性とは目的とする反応についての活性の、それ以外に同時に起こる副反応についての活性に対する比で、活性の表示は反応速度定数である。同一触媒上での反応同士について比べるので、反応空間および触媒表面は共通(活性点の種類は異なるであろう)であるが、副反応についても反応次数がわかっていないと、触媒の属性としての選択性を求めることはできない。この研究でとくに注目された副反応は、バナジウムおよびニッケル化合物の分解と、炭化水素の水素化分解(ハイドロクラッキング)とであった。ハイドロクラッキングは余分の水素を消費し、生成した軽質炭化水素によって水素分圧を下げ、実用に際しては水素分圧を保持するための循環ガスのバージ量を増すばかりでなく、触媒床に不必要な温度上昇を起こさせるなど、低硫黄重油の製造を目的とするときには好ましくない反応であるが、その内容は複雑である。このため、一定脱硫率における軽質炭化水素の生成率および水素消費によって選択性を判断しなければならない。金属化合物の分解は、分析精度の点で正確とはいえないが、反応速度は 2 次の速度式で整理され、選択性は触媒の種類および反応温度によって変わる。硫黄化合物の水素化分解の見かけ活性化エネルギーの触媒粒径による変化は Thiele のモデルから予想されるよりは小さく、触媒の種類によって変わるが、25~35kcal/mol のものが多い。また、バナジウム化合物の分解の見かけ活性化エネルギーは 15kcal/mol 前後である。したがって脱硫量に対する脱バナジウム量は実用温度範囲では高温ほど少ない。触媒の活性は炭素質物質の析出と、バナジウム化合物の分解生成物の析出によって低下し、寿命の長短は主としてバナジウムの析出の多少によるとされている。析出したバナジウムはオキシ硫化物に近いものであろう。炭素質物質の析出には 3 種類あって、その第一は反応開始後約 100 w/w の通油までに起こり、それ以後はほとんど増加せず、わずかに炭化が進行していくもの、第二は触媒および水素圧に関係する一定の反応温度以上で急激に起こるコーキング、第三は触媒床以外においても起こるコーキングである。第一の析出は定常活性に大きな影響はないが、第二、第三の析出は触媒床の閉塞の原因となり、第三の析出物には灰分が多い。バナジウムおよびニッケルの析出は経時とともに進行し、多量の析出によって活性が低下する。いずれも触媒毒ではなく、この活性低下はバナジウムの析出

による触媒細孔の閉塞と関係があると思われる。バナジウム、ニッケルなど金属化合物の含量が、残油では留出油に比べて格段に多いために、これらの析出量は留出油のときに比べて著しく多く、高脱硫率のときはど一層多い。バナジウムの析出は触媒床の入口から出口に向けてこう配をもち、このこう配は経時的に変化するが、一般に高活性の触媒ほど大きくなる。前記脱硫研究開発組合では触媒細孔の閉塞が起こり難い微構造をもつ触媒を設計、試作し、試験を繰り返し、長寿命で活性および選択性のすぐれた触媒を得、その原料、製造方法についても検討した。資源技術試験所の処方による試作触媒も、活性および寿命の点で優秀なものであった。これらの寿命試験は長時間を要するため、昭和43年度末、大型プロジェクトによる固定床用触媒の研究開発が打ち切られたのちも、前記組合の川口研究所で続行された。

懸濁床のワーキンググループでは、これに適する触媒の研究が行なわれた。懸濁触媒床の大きな特長は操業中の触媒の装入、排出が可能で、触媒活性の経時的低下があっても、触媒床としては一定活性水準を維持できる点にある。したがって、固定触媒床では取り扱い難い原料油でも処理することができる。触媒の活性および選択性については固定床用触媒のときと同様の観点で行なわれたが、さらに、触媒粒子および気泡の流動状況についての化学工学的知見が重要なので、高温で高圧水素と共存する残油の物性測定も行なわれ、触媒粒子の装入、排出機構を含めてモックならびに反応塔による試験が行なわれた。用いられた反応装置は、反応塔として内径100mmのものと、200mmのものとがあり、後者による試験は昭和44年度末まで行なわれた。東京工業試験所はこの研究の過程で移動床方式を提案、研究した。この方式では液およびガスは上向き流れで、流入口の部分の長時間使用された触媒から逐次排出される。残油の深い脱硫を行なうためにも有利な特長をもっている。

この大型プロジェクトでは研究期間ならびに経費の制約のためあって、研究対象が触媒を中心とした反応器周辺の部分に関する事項に限定されたが、このほかにも残油の水素化脱硫の技術的問題点は少なくない。現在建設中の500BPSDのテストプラントは、これまでに得られた知見と、そのほかの部分についての既存の技術とに基づいて討論を重ね設計された。どこまで目的を達することができるかは今後のことであるが、現在までのところは順調に進められている。

4. 大型プロジェクト研究開発の問題点と効果

現行の大型プロジェクト制度の趣旨はよいとしても、

その運営について問題点がないわけではない。「重油直接脱硫」の大型プロジェクトはやや特殊のものであったと思われるが、工業技術院の担当官にはかなりの苦心があったと見受けられた。当否は別として筆者が感じた問題点を指摘することが今後の改善に役立てば幸せである。この制度による研究開発の経費は全額国庫負担ということになっている。経費が必要であることは、いうまでもないが、研究開発に最も重要な要素は頭脳であり、国立研究機関だけで実行することが困難であるからこそ、民間の参加が必要なのであるが、この場合に、一般行政と同じ制約をもつ会計法規で縮られた範囲で、経費の全額が支弁できるものではない。したがって、経費についても民間参加者の負担が少なくない。参加が参加者にとって将来とも直接利益になるならば、参加者自身独自に研究開発を行なうであろうから、そのようなテーマは大型プロジェクトにはならないはずである。また、大型プロジェクトに参加する限り、参加期間中に得られた工業所有権はもちろん、金額として評価できる成果はすべて国に帰属する。このような条件での民間の参加は奉仕とまではいえないまでもそれに近いものであるが、この協力に対して報いる用意は全くされていない。何らかの方法が考えられないものであろうか。次に、予算立案から実施までの間および年度内においても、研究は進行しているので、配当予算の支途はある範囲で融通可能でないこと、無駄な設備を作り、真に必要な設備が作られないことになる。必要な設備は法規改正を含めて改善されることが望ましい。このような改善を望みたい点はあるが、この大型プロジェクトによって残油脱硫技術開発の基盤が得られたといえよう。それにしても、上述の困難があるにもかかわらず、民間の協力が得られたことは担当官庁の苦心によることはもちろんであるが、関係企業の積極的態度に負うところが大きい。企業としては競争相手同士である石油精製11社が、はたしてよい協力体勢を作れるかどうか当初懸念されたが、これは全くよいことであった。とくに重油直接脱硫研究開発組合は10社で結成されたにもかかわらず、各社は競って優秀な研究者、技術者を一か所に派遣し、住居、健康管理、人事管理などの諸問題を円満に解決し、国費で支弁できない研究室の建設などを短期間に遂行した。また派遣された研究者、技術者の研究意欲はきわめておう盛で、チームワークも申し分のない状態であった。このような良好な人間関係が、現在までの順調な進行の原動力となったといえる。この協力体勢が一つの前例となつて、わが国の石油産業の将来の発展が期待できると感ぜられた。これもこの大型プロジェクトの効果の一つではなからうか。

5. 残油水素化脱硫の今後

エネルギー需要の動向と、これに対する石油以外からの供給能力予想とから、昭和50, 60両年度におけるエネルギーの石油依存量が一応は推定され、昭和43年度の実績1.4億klに対してそれぞれ2.36倍、約4.8倍となっている。この推定値は今後大幅に修正されることと思われるが、この約半量は常圧残油であり、しかも依然低硫黄原油入手の見通しは好転していない。重油の低硫黄化だけが二酸化イオウによる大気汚染の防止方法ではもちろんないが、原油の「生だき」をしても熱量当りの排出硫黄分は1/2程度にしかないから、高硫黄原油をたくことの許される地域は限られたものになろう。排煙脱硫、ガス化脱硫なども並行して行なわなければならないであろうが、低硫黄重油の需要量は多大のものになると予想される。これに必要な残油の水素化脱硫の規模が大型となることは避けられない。いくつかの製油所の分を集中して行なう場合には輸送を考えなければならないが、将来は各製油所の単独処理量が大きくななければならない、こなし切れなれないと思われる。ところが、現在設備可能な最大の高圧反応塔を用いても、1基当りの処理量が50000BPSD以下にしかない。触媒の性能向上とこ

れに見合う設備の増強によって1基当りの処理量を50%程度増すことには可能性がある。また、水素所要量が脱硫量と比例する範囲で、残留硫黄分を0.6%までにすることは可能と思われる。画期的改善をただちに期待することはできないが、反応器以外の部分のスケールメリットと合わせて、いくらか有利に行なうことができるようになると思われる。この範囲での水素消費量は硫黄分4%の原料残油を脱硫するとき1klの処理油の硫黄分1%の低下について、物理的損失を含めて40~45m³は必要となる。したがって脱硫コストに占める水素費の比重が大きいので、安価な水素の製造プロセスの開発が強く望まれる。現在行なわれているナフサの水蒸気リフォーミング・シフト法は技術的に一応安定したと見てよいが、脱硫用としては、もっと安価に得られることが望ましく、また将来、石油の用途が燃料から原料に転換される時代になれば、一層その必要性は大きくなるであろう。触媒の年間所要量はおそらく少なくとも3000~4000tにはなるであろう。その手当ても必要である。さらに副生する硫化水素からの硫黄回収装置の排気による「二次公害」もユニットの大型化に伴って、防止方法の強化が必要となる。今後の脱硫には技術的問題だけでも決して少なくはない。

残 渣 油 の 直 接 水 素 化 脱 硫 触 媒 に つ い て *

井 口 允 生**

ま え が き

常圧蒸留残渣油中には、原油中に含有される全硫黄分の80%以上が濃縮されてくる。これらの硫黄化合物は比較的構造の簡単なものから複雑なものまで存在し、留分の沸点が高くなるにしたがってさらに構造が複雑化すると同時に多環チオフェン類のごとく反応性に乏しいものまで存在する。また、原油中には硫黄化合物と共に種々の有機金属化合物が存在し、残渣油中にはその90%以上が濃縮されてくる。これらの中で特に注目すべきは、燃焼炉の腐食、触媒毒の原因となるヴァナジウム、ニッケル化合物が多量に存在する点である。

このような残渣油を直接水素化脱硫する際、触媒に要

求される実用性能としては、原料油中に含有される重金属、アスファルテン類等による被毒がなく、水素消費量がわずかで長期間脱硫反応にのみ選択性を有し、しかも安価なことである。

これまで残渣油の直接水素化脱硫に関する研究は、日本および諸外国でもとりあげられ、プロセス、触媒などの開発研究が進められてきた。その結果、米国ではすでに開発された重質油の水素化分解法、軽質油の水素化脱硫法に検討が加えられ、経済性はさておき残渣油の水素化脱硫法に関する技術面は一応解決されたとしている。

その例はR. C. D. Isomax process, Gulf H. D. S. process, H-Oil processで代表される。これらの装置は諸外国にさがけてわが国に技術導入され、実装置化されて一部稼動または建設の途上にある。また、これらの装置の稼動状況について「問題はない」とされているが、詳

* 昭和45年9月28日 受理

** Masao Inoguchi 昭和石油(株)中央技術研究所