OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Novel Refining Processes for Fuel Oils by Photochemical Reaction and Liquid-Liquid Extraction
Author(s)	白石, 康浩
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3169470
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

氏名	白石康浩（しらいしやすひろ）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 15507 号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Studies on Novel Refining Processes for Fuel Oils by Photochemical Reaction and Liquid-Liquid Extraction （光化学反応と液液抽出法を利用する新規な燃料油精製プロセスに関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 駒沢 勲 （副査） 教授 村橋 俊一　教授 戸部 義人　教授 平田 雄志 助教授 平井 隆之

論文内容の要旨

軽油・残油などの中・重質燃料油には原油由来の硫黄・窒素・重金属化合物などの不純物が含有されている。これらは、大気中に放出され環境破壊の原因となったり、石油精製・化学プロセスに用いられる種々の触媒の活性を著しく低下させる。既存の水素化精製法では、年々重質化する原料油の処理や環境規制に対して限界があるため、新規な精製プロセスの開発が早急に求められている。

本研究では、光化学反応と液液抽出法を複合して、これらの有害成分を燃料油（軽油・残油）から除去するプロセスについて研究した。燃料油に含有される除去対象化合物の光化学特性をもとに最適な分離場・反応場および系を模索した。軽油の脱硫には、軽油／水（過酸化水素水）および軽油／アセトニトリル系を用いた。前者は軽油中で硫黄化合物を光分解させた後、分解物を水相に除去する方式であり、後者は硫黄化合物をアセトニトリル中に移動させてから光分解し濃縮する方式である。後者では、アセトニトリル相へ電子移動型増感剤（9，10－ジシアノアントラセン）を添加することにより、可視光（λ＞400nm）を光源として利用することができた。また、より低沸点な接触分解ガソリンの脱硫にも応用できることを明らかにした。さらに、アセトニトリルと水が共沸混合物を形成することを利用して増感剤の回収・再利用を含めたクローズドプロセスを設計できた。

軽油中に窒素化合物の紫外線分解・除去は、軽油／過酸化水素水および軽油／アセトニトリルのいずれの方式を用いた場合にも可能であり、脱硫・脱窒素反応が同時に進行することが示された。残油に濃縮された金属（バナジウム・ニッケル）ポルフィリンは高分子芳香族（アスファルテン）と強く相互作用しており、紫外線分解は非常に困難であった。2－プロパノールなどのアルコール溶媒を残油に添加して紫外線照射を行うことにより、相互作用は緩和され、ポルフィリン分子は効果的に分解され、分解された金属化合物は続く抽出操作によって残油中から分離・除去できることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

原油より得られる中・重質燃料油は硫黄・窒素・重金属化合物などの有害成分を多量に含有している。これらは、大気中に放出され大気汚染の原因となるだけでなく、石油精製に用いられる種々の触媒の活性を低下させてしまう。

有害成分の含有量に対する法規制は年々強化されてきた。そのため、既存のプロセス（水素化精製法）では今後の規制への対応が困難であり、新規な発想に基づく精製プロセスの開発が必要である。

本論文では、光化学反応と液液抽出の組み合わせを基本として、これらの有害成分を燃料油（接触分解ガソリン・軽油・残油）から除去する最適な分離プロセスを設計した。軽油の脱硫には、軽油／水（過酸化水素水）および軽油／アセトニトリルの二種類の分離系を採用し、紫外域から可視域までの広範囲な波長光を光源とするプロセスを設計した。軽油中で硫黄化合物を光分解させた後、分解物を水相に除去する前者の方式では、酸化剤（過酸化水素）や三重項増感剤（ベンゾフェノン）の存在下、紫外線を照射する方法が有効であった。硫黄化合物をアセトニトリル中に移動させた後、光分解し濃縮する後者の方式では脱硫時間を大幅に短縮できることを明らかにした。また、後者の方式では、電子移動型増感剤（9，10－ジシアノアントラセン）の添加により、可視光（$\lambda > 400nm$）での脱硫が可能であった。本方法は、接触分解ガソリンの脱硫にも応用できることや、増感剤の回収・再利用を含めたクローズドプロセスを設計できることを明らかにした。軽油の脱窒素反応は、軽油／過酸化水素水および軽油／アセトニトリルのいずれの方式を用いた場合でも同時に可能であることを見いだした。残油中の金属（バナジウム・ニッケル）ポルフィリンは高分子芳香族（アスファルテン）と強く相互作用しているため、2－プロパノールなどのアルコール溶媒を残油に添加することにより、相互作用を弱めてから光分解させる方法が有効であった。さらに、分解された金属化合物は続く抽出操作によって残油中から完全に除去されることを明らかにした。

以上のように、本論文は機能性化学反応と在来の単位操作（液液抽出）を巧妙に複合化し、燃料油に含有される除去対象物質の化学的特性を変化させて除去する、新規なアイディアに基づいたプロセスを設計し、これらが従来法（水素化脱硫）に代わる省エネエネルギープロセスとして有効であることを見いだした。よって、博士（工学）の学位論文として価値のあるものとして認める。