論文

ヘテロ化合物の分離に関する研究(II) —各種合成ナフサ中の窒素および酸素化合物の定量—

(キーワード 合成ナフサ, ヘテロ化合物, 分離)

—1990.11.30受理—

北海道工業開発試験所* 吉 田 忠
CANMET/ERL P.D.Chantal
H.Sawatzky

1. 緒 言

Canada Centre for Mineral and Energy Technology(CANMET)のEnergy Research Laboratories(ERL)は、タールサンドピチューメンの減圧蒸留残渣や重質油の有効利用を目的として、いわゆるCANMET プロセスと呼ばれる重質油の水素化分解プロセスを開発した。ERLでは、各種重質油を用いてそれらの水素化分解試験を行い、CANMET プロセスのフレキシビリティを調べるとともに、各種重質油に対する最適反応条件について検討している。

一方、プロセスから製造されたナフサ留分には尚微量のヘテロ化合物が含まれており、これら化合物の分布特性の把握は、原料の性状の理解やプロセスの最適運転条件を見いだす上で有用な知見をもたらさう。著者らは、前報¹⁾で塩基性アルミナを用いたカラム吸着法とガスクロマトグラフ法(GC)を併用して、Boscan ナフサ中の窒素および酸素化合物の迅速な分離、分析法を提案した。しかし Jean ら²⁾は、ゼオライトを用いた時窒素の破過曲線はナフサの種類により大きく異なることを報告している。従って本研究においても、塩基性アルミナに対する窒素の吸着挙動はナフサの種類により異なることが予想され、分析を行うにあたって各種ナフサの窒素化合物の吸着挙動の把握が必要となる。

本研究の目的は、前報で提案した分離、分析法を各種ナフサの分析に適用できるように改善するとともに、CANMET プロセスから得られた原料の異なる各種ナフサ中の微量の窒素および酸素化合物の分布特性を

明らかにすることである。また比較のため、ピチューメンの乾留法によって得られたナフサ留分についても分析を行った。

2. 実 験

2.1 ナフサ試料

使用したナフサ試料(b.p. <200°C)は、CANMET 水素化分解プロセスと Suncor コーカープロセスから入手したものであり、Table 1にナフサの原料を示した。また Table 2に、これら試料の元素分析値を示した。

2.2 全窒素破過曲線の測定

塩基性アルミナ吸着剤に対する全窒素の破過曲線は、次のようにして測定された。15gの塩基性アルミナ(Brockman activity I, 80-200 mesh, Fisher Scientific, No. A-941)を150°Cで一晩空气中で乾燥しステンレスカラムに充填した後、所定量のナフサを0.5ml/minの流速で直接カラムに送入した。流出液は4ml毎に分取され、各フラクションの残留窒素濃度が測定された。

2.3 ヘテロ化合物の分離、分析

ナフサ中の窒素および酸素化合物の分離、分析法の詳細は前報¹⁾で報告した。用いたナフサ試料量は窒素および酸素化合物の濃度により異なるが、50-1500mlのナフサ試料を0.5ml/minの流速で塩基性アルミナカラムに直接ポンプで送入し、次いで約300mlのペンタンを送入してカラム内に残留している炭化水素化合物と置換した。吸着親和力の弱い炭化水素化合物と硫黄化合物は、塩基性アルミナに吸着することなくカラムから流出し、親和力の強い窒素および酸素化合物のみが選択的に吸着、分離される。吸着した窒素化合物は約450mlのジクロロメタンで、次いでフェノール類

* 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2-1

Table 1 Feedstock of naphtha sample used

Naphtha	Feedstock
<u>CANMET hydroprocess</u>	
Boscan	Vacuum bottom residue of Boscan crude
Conventional crude	Residue from Western Canadian conventional crude
Cold Lake	Vacuum bottom residue of Cold Lake tar sand bitumen
Athabasca	Vacuum bottom residue of Athabasca tar sand bitumen
<u>Suncor coker process</u>	
Coker	Athabasca tar sand bitumen
Hydrotreated coker	Athabasca coker naphtha

Table 2 Ultimate analysis of naphtha sample

Naphtha	Ultimate analysis (wt%)					H/C
	C	H	S*1	N*2	O*3	
<u>CANMET hydroprocess</u>						
Boscan	84.7	14.0	0.97	0.35	0.05±0.01	1.97
Conventional crude	85.2	14.4	0.24	0.03	0.08±0.02	2.01
Cold Lake	84.0	13.9	1.97	0.10	0.08±0.02	1.97
Athabasca	85.0	14.3	0.23	0.03	0.04±0.01	2.00
<u>Suncor coker process</u>						
Coker	85.0	12.8	2.06	0.01	0.16±0.02	1.79
Hydrotreated coker	85.6	14.0	0.09	trace	<0.02	1.95

*1 Value determined by an X-ray fluorescence sulfur analyzer

*2 Value determined by a Dohrmann total nitrogen analyzer with a chemiluminescence detector

*3 Value determined by neutron activation method

は約200mlのメタノール/クロロホルム (60/40vol%) 混合溶剤で回収された。多くの場合、回収された窒素化合物留分には少量のケトンやフェノール類が混入した。ナフサ中の窒素化合物の含量が極めて少ない場合は、塩基性アルミナに吸着した窒素および酸素化合物は分別せずに同時に回収され、その混合物はGC法で分離、分析された。カラムから回収された窒素および酸素化合物の同定、定量法は、前報¹⁾で報告した。

3. 結果および考察

3.1 窒素の破過曲線

Fig. 1に、4種類のナフサの窒素の破過曲線を示す。横軸は送入したナフサ試料と吸着剤の重量比 (R) を、そして縦軸は流出ナフサ中の窒素の残留濃度を示している。破過曲線のパターンは、ナフサの種類により大きく異なった。BoscanとSuncor コーカーナフサの窒素化合物は、吸着剤からの脱離現象を示していない

のに対し、Cold Lake ナフサは鋭い脱離ピークを示した。ナフサから定量的に窒素化合物を分離回収するには、窒素化合物の脱離が始まる点、即ち破過点以下にナフサ送入量を制限する必要があるが、この破過点はSuncor コーカーナフサを除き基本的にはナフサの窒素濃度に反比例している。Suncor コーカーナフサの窒素濃度は、使用したナフサ試料のうち最小であるにもかかわらず、その破過点は石油ナフサのそれよりも小さい。これは後のTable 3で示すように、Suncor コーカーナフサには窒素化合物の約10倍量のフェノール類が含まれており、その結果窒素化合物の吸着はより強い吸着親和力を有するフェノール類の吸着により阻害されるものと推定される。

Fig. 2は、各種ナフサの窒素濃度と破過容量との関係を示している。破過容量は、Fig. 1の各破過曲線の破過点に至るまでの吸着面積から算出した。その結果、

Fig. 1 Breakthrough curve of total nitrogen in various naphthas on basic alumina

Boscan ナフサの破過容量は8.5mg N/g ($R=2.4$), Cold Lake ナフサは3.9mg N/g ($R=4.0$), 石油ナフサは2.4mg N/g ($R=7.0$), Suncor コーカーナフサは0.3mg N/g ($R=2.6$) であり, 破過容量はナフサ試料の窒素濃度の増大とともに増加することが明らかになった。

以上の結果, 塩基性アルミナに対する窒素化合物の吸着挙動はナフサの種類により大きく異なるが, その破過容量および破過点は, 破過曲線データから基本的にはナフサ試料の窒素濃度にそれぞれ比例および反比例していることが示された。また窒素化合物の吸着は, より強い吸着親和力を有するフェノール類の存在によっても影響を受けることが示唆された。

3.2 窒素および酸素化合物の定量

各種ナフサから分離, 回収された窒素および酸素化合物の収率を Table 3 に示す。またこれら収率とナフサの窒素および酸素濃度との関係を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 は, 分離, 回収された窒素および酸素化合物の収率が共にナフサの窒素および酸素濃度に比例して増加していることを示している。また直線の傾きは, 窒素および酸素化合物留分の平均分子量とNおよびO原子の原子量との比に相当するが, その値は窒素化合物で5.7, 酸素化合物で6.0となり, 組成分析の結果とも

Fig. 2 Relationship between total nitrogen concentration of naphtha and breakthrough capacity on basic alumina

良く一致した。これらの結果から, いずれのナフサ試料においても窒素および酸素化合物は定量的に分離, 回収されたことを示している。

Table 3 は, 減圧蒸留残渣の水素化分解により得られた Boscan, 石油, Cold Lake, Athabasca の各ナフサには0.15-2.01wt%の窒素化合物が, 一方乾留プロセスから得られた Suncor コーカーナフサには0.

Table 3 Yields of nitrogen and oxygen compounds from various naphthas

	Yield (wt%)		
	Nitrogen	Phenols	Ketone
<u>CANMET hydroprocess</u>			
Boscan naphtha	2.01	0.37	0
Conventional crude naphtha	0.15	0.42	0.04
Cold Lake naphtha	0.57	0.52	0.01
Athabasca naphtha	0.33	0.29	0.01
<u>Suncor coker process</u>			
Coker naphtha	0.08	0.84	0.11
Hydrotreated coker naphtha	0.01 ₅	0.02 ₅	0

Fig. 3 Relationship between concentrations of total nitrogen and oxygen in naphtha and yields of their compounds

08%以下の窒素化合物が含まれていることを示している。この両プロセス間の収率の違いは、プロセスよりもむしろ原料の違いによるものであると考えられる。特に Boscan ナフサの窒素化合物留分の収率は、他のナフサに比べて著しく多いのが特徴的であった。一方酸素化合物の場合、水素化分解プロセスから得られたナフサには0.3-0.5wt%の化合物が、乾留プロセスの Suncor コーカーナフサには0.95wt%の化合物が含まれた。酸素化合物の主成分はフェノール類であるが、いくつかのナフサには僅かなケトンが含まれた。特に

Fig. 4 Distribution of various types of nitrogen compound in various naphthas

Suncor コーカーナフサには比較的多くのケトンが存在したが、二次水添によりほぼ完全に消失した。フランなどの酸素化合物は、本研究では見られなかった。

Fig. 4 は、GC 分析によって求めた各種タイプの窒素化合物分布を示している。窒素化合物の主成分は、その収率の多少にかかわらず殆どのナフサにおいてピリジンとピロールタイプであり、その割合は Athabasca ナフサで43%、Suncor コーカーナフサで88%を占めた。Boscan ナフサには、ピラゾールやトリアゾール同族体のように二個以上のN原子を分子内に有する窒素化合物が0.22wt%含まれていたが、他のナフサには見られなかった。また少量のニトリル(0.01-0.06 wt%) が、石油や Cold Lake ナフサに見られた。

4. 結 論

カラム吸着法とGC法を併用した迅速な分離、分析法で、各種合成ナフサ中の微量の窒素および酸素化合物の分布が調べられた。窒素および酸素化合物の分離

条件はそれらの濃度によって若干異なったが、化合物はほぼ定量的にナフサから分離、回収された。減圧蒸留残渣の水素化分解プロセスから得られたナフサには、0.15-2.01wt%の窒素化合物と0.3-0.5wt%の酸素化合物が含まれた。一方乾留プロセスから得られた一次ナフサの場合、水素化分解プロセスのナフサに比べ窒素化合物は少なく酸素化合物は多かったが、これはプロセスよりむしろ原料の違いによるものと推定された。窒素化合物の主成分はピリジンとピロールタイプであり、そして酸素化合物の大部分はフェノール類であった。

文 献

- 1) Yoshida, T., Chantal, P.D. and Sawatzky, H., *Energy & Fuels*, **5**, 299 (1991)
- 2) Jean, G., Ahmed, S.M. and Sawatzky, H., *Separ. Scien. Tech.*, **20**, 555 (1985)

Study on Separation of Heteroatomic Compounds(II) —Determination of Nitrogen and Oxygen Compounds in Various Synthetic Naphthas—

Tadashi YOSHIDA, Pierre D. CHANTAL* and Henry SAWATZKY*

(Government Industrial Development Lab., Hokkaido)
*CANMET/Energy Research Laboratories

SYNOPSIS : —Trace amounts of nitrogen and oxygen compounds in various synthetic naphthas have been determined by combined use of column adsorption and gas chromatographic techniques. These compounds were quantitatively separated from the naphtha. The naphthas, which were produced by the hydrocracking of vacuum bottoms, contained 0.15-2.01wt% of nitrogen compounds and 0.3-0.5wt% of oxygen compounds. In contrast, the naphtha, which was produced by coking process, contained less nitrogen compounds and more oxygen compounds. The difference in yield was due to the different feedstocks rather than processes. The main types of nitrogen compounds were pyridine and pyrrole homologs in most naphthas and those of oxygen compounds were phenols.

Key Words

Synthetic naphthas, Heteroatomic compounds, Separation