重質残油のコーキングに関する研究 (第2報)

反応圧力と人造炭の粘結性との関連について*

尾崎 博巳**, 山根 守**, 吉開 治雄**

Studies on Coking of Residual Oils (Part 2)

Relations between Reaction Pressures and Characteristics of Synthetic Coals*

by Hiromi Ozaki**, Mamoru Yamane** and Haruo Yoshikai**

Summary: Studies were made on relationship between coking property of the synthetic coal and the pressures of coking reaction of Kuwait vacuum residual oil.

First, it was made clear that the higher aromaticity of the feed oil gives the better coking property to the synthetic coal. Second, it was assumed that the reason why the synthetic coal made from low aromaticity oil such as Kuwait vacuum residue has good coking property when the reaction is carried out under reduced pressures is as follows: non-aromatic fractions produced by thermal cracking of the feed oil is removed more from the reactor under reduced pressures than under atmospheric pressure, which causes the coke precursors in the reactor to have more aromaticity under reduced pressures than under atmospheric pressure. Third, it was found out that the coking property of the synthetic coal is closely related to the structure of the pyridine insoluble matter of the synthetic coal, and not to the property of the pyridine soluble matter, and that it is necessary for the synthetic coal to contain some amount of pyridine soluble matter for obtaining the good coking property.

1 はじめに

重質残油のコークス化反応において反応圧力の低い条件で得られた人造炭はその粘結性は高い値を示すことを前報¹⁾で明らかにした。

本報では人造炭の粘結性が反応時の圧力によって異なってくる原因について検討を行った。

2 実 験

2.1 試 料

クウェート減圧残油……前報¹⁾で用いたものと同様のものを用いた。

クウェートプロパンアスファルト……前報¹⁾で用いたものと同様のものを用いた。

ナフサ分解重油……ナフサ分解の際に副生する重質油を蒸留して得た b.p. 350°C 以上の留分を用いた。性状を Table 1 に示す。

ブライトストック……クウェート減圧残油をプロパンにて抽出した抽出物で Table 1 に示す性状のものを用いた。

2.2 装 置

コーキング反応には前報¹⁾ Fig. 1 に示したものと同一の装置を用いた。

2.3 分析方法

2.3.1 炭素、水素および硫黄の定量

* 昭和 49 年 2 月 12 日受理

** 日本鉱業株式会社中央研究所 (335 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35) Technical Research Center, Nippon Mining Co., Ltd. (3-17-35 Niizo-minami, Toda, Saitama 335)

Table 1 Inspections of Feeds

	Naphtha Cracker Bottom	Kuwait Bright Stock
Specific Gravity	1.1188 (25/25°C)	0.9023 (15/4°C)
Conradson Carbon Residue (wt%)	19.4	0.5
Elemental Analysis (wt%)		
C	92.3	—
H	7.1	—
S	0.6	0.9
n-d-M Analysis		
C _A	—	8.4
C _R	—	30.6
C _P	—	69.4

C_A: Weight percent of aromatic ring carbon.

C_R: Weight percent of aromatic and naphthenic ring carbons.

C_P: Weight percent of paraffinic carbon.

前報¹⁾と同様の方法により測定した。

2.3.2 コークスポタン指数

前報¹⁾と同様の方法にて測定した。

2.3.3 ピリジン不溶分の測定

前報¹⁾と同様の方法にて測定した。

2.3.4 重質残油の組成分析

Fig. 1 に示したフローに従って分離定量した。

2.3.5 分子量の測定

溶媒としてベンゼン (試薬 1 級: 関東化学製) を用い、日立 115 型分子量測定装置 (蒸気圧平衡法) により測定を行った。

2.3.6 高分解能 NMR スペクトル分析

前報¹⁾と同様の方法によって得た人造炭のピリジン可溶分

Fig. 1 Fractionation of Kuwait Vacuum Residue by Column Chromatography (Alumina)

を、その濃度が 10~15 wt% になるように重水素ピリジン (Merck 製: 純度 99% 以上) に溶解して NMR スペクトルを測定した。クウェート減圧残油およびナフサ分解重油の NMR スペクトル用溶剤としては四塩化炭素 (関東化学製) を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 重質残油の芳香族分の構造

クウェート減圧残油およびナフサ分解重油の芳香族分についての NMR スペクトルを Fig. 2 に、水素分布および元素分析値を Table 2 に、構造パラメーターおよび分子量を Table 3 に示した。

これらの値を用いてそれぞれの平均構造モデルを推定しその結果を Fig. 3 に示した。

Fig. 2 NMR Spectra of Residual Oils in CCl_4

Table 2 Elemental Analysis and Hydrogen Distribution of Residual Oils

	Aromatic Fractions of Kuwait Vacuum Residue	Naphtha Cracker Bottom
Hydrogen Distribution Ratio		
H_b { H_i , H_j , H_n }	19.6	0.6
	58.2	8.9
		7.5
H_a	13.7	35.8
H_s	8.5	47.2
Elemental Analysis		
C	83.3	92.3
H	9.9	7.1
S	5.6	0.6

H_b : Paraffinic other than α -paraffinic hydrogen.
 H_i : Methyl other than α - or β -paraffinic hydrogen.
 H_j : Methylene other than α -paraffinic hydrogen.
 H_n : Naphthenic other than α -naphthenic hydrogen.
 H_a : α -paraffinic hydrogen.
 H_s : Aromatic hydrogen.

Fig. 3 Proposed Models of Molecular Structures

Table 3 NMR Derived Parameters and Molecular Weights of for Residual Oils

Parameters	Aromatic Fractions of Kuwait Vacuum Residue		Naphtha Cracker Bottom (b.p. 350°C<)	
	Based on Observed Data	Based on Proposed Model of Molecule	Based on Observed Data	Based on Proposed Model of Molecule
f_a	0.36	0.36	0.76	0.71
σ	0.45	0.44	0.28	0.25
$H_{au}/(C_a + S)$	0.59	0.60	0.79	0.80
C_N	0.24	0.23	—	0.25
R_n	3~4	3.5	2	2
n	7	6.8	1~2	2
Molecular Weight	970	1,162	340	362

f_a : Aromaticity.

σ : Degree of the substitution of aromatic system.

$H_{au}/(C_a + S)$: Atomic hydrogen to carbon and sulfur ratio of the hypothetical unsubstituted aromatic material.

C_N : Weight percent of naphthenic ring carbon.

R_n : Number of aromatic rings.

n : Average numbers of carbon atoms in aliphatic carbon chains attached to aromatic rings.

なおクウェートの減圧残油中には Fig. 1 に示した活性アルミナクロマトグラフィーによる組成分析の結果、13.1%の脂肪族系炭化水素類が含まれていることが明らかとなったので、平均構造モデルはこれを除いた残りの 86.9% の部分すなわちアスファルテン分、レジン分および芳香族分を合わせたものについて求めた。ナフサ分解重油には脂肪族系炭化水素類はほとんど含まれていないので、この場合の平均構造モデルはナフサ分解重油全体について推定した。

また構造パラメーターの計算には次に示す Brown, Laddner²⁾, 武谷³⁾ら, Williams⁴⁾ の式またはそれらに補正を加えたものを用いた。

(1) f_a (芳香族性: 全炭素および硫黄に対する芳香族環構造を形成する炭素および硫黄の割合)

$$f_a = \frac{C_a + S}{C + S} = \frac{C + S - (C_a + C_s)}{C + S}$$

$$= \frac{\frac{C}{H} + \frac{S}{H} - \left(\frac{1}{x} \cdot \frac{H_a}{H} + \frac{1}{y} \cdot \frac{H_s}{H} \right)}{\frac{C}{H} + \frac{S}{H}} \quad (1)$$

(2) σ (芳香族環の置換可能な位置の数に対し、実際に置

換構造をとっている置換基の数)

$$\sigma = \frac{C_a}{C_a + H_a} = \frac{\frac{1}{x} \cdot \frac{H_a}{H}}{\frac{1}{x} \cdot \frac{H_a}{H} + \frac{H_a}{H}} \quad (2)$$

(3) $H_{au}/(C_a+S)$ (芳香族環の水素置換可能な位置の数 H_{au} と, 芳香族環を形成している炭素および硫黄との比: 縮合度を示す)

$$H_{au}/(C_a+S) = \frac{C_a+H_a}{C_a+S} = \frac{\frac{1}{x} \cdot \frac{H_a}{H} + \frac{H_a}{H}}{\frac{C}{H} + \frac{S}{H} - \left(\frac{1}{x} \cdot \frac{H_a}{H} + \frac{1}{y} \cdot \frac{H_a}{H} \right)} \quad (3)$$

(4) C_N (ナフテン環を形成している炭素の全炭素に対する割合)

$$C_N = 0.543 \times \left(\frac{H_f}{H_p} + 0.100 \right) \quad (4)$$

(5) n (脂肪族系側鎖の平均的長さ: 炭素数)

$$n = \frac{H_o}{H_f} + 1 \quad (5)$$

C, S, H : 平均単位構造体の全炭素数, 全硫黄数および全水素数

C_a, H_a : 芳香族環の炭素数および水素数

C_a, H_a : 芳香族環についている脂肪族側鎖の α -位の炭素数および水素数

C_a, H_a : 芳香族環についている脂肪族側鎖の α -位以外の位置にある炭素数および水素数

x, y : $x = H_a/C_a, y = H_o/C_o$ ($x \approx 2, y \approx 2$ とした)

H_a : 芳香族環に対して α -位以外のナフテン環水素数

H_f : 芳香族環についている α -位, β -位以外の脂肪族側鎖のメチル基水素数

H_p : 芳香族環についている α -位以外の脂肪族側鎖のメチレン基水素数

高分解能 NMR を利用しての重質油類の構造に関する研究はこれまでもいくつか報告されているが¹¹⁻¹³⁾, いずれの場合においても硫黄分は無視されている。ところがクウェート減圧残油に含有されている硫黄分は 5 wt% と無視し難い量となっている。その硫黄分のほとんど全量は Fig. 1 に示した組成分析において明らかなごとく, 芳香族分に含有されている。そしてその芳香族分に含有されている硫黄分は, これまでの報告^{12, 14)}からチオフェン型のごとく環構造を形成しているものといえる。

そこでわれわれは, 硫黄分はすべて環構造にチオフェン型として含有されるものとして Brown, Ladner の構造パラメータに補正を加えて式 (1) および式 (3) を得た。

また芳香族環の縮合度は, パラメーター $H_{au}/(C_a+S)$ の値から Table 4 を用いて推定した。またナフテン基に関しては, ナフサ分解重油の場合には H_n が認められるが, クウェート減圧残油では分離したピークとしてはあらわれないため, Williams が石油系重質油について経験的に求めた式 (4) を用いた。

平均構造モデルより明らかなごとく, クウェート減圧残油はナフサ分解重油に比べ, 1 分子中に占める芳香族環炭素の割合

Table 4 $H_{au}/(C_a+S)$ of Aromatic Compound Containing Sulfur

Aromatic Compounds	C_a	S	H_{au}	R_n	$H_{au}/(C_a+S)$
4	1	4	1	0.80
8	1	6	2	0.67
12	1	8	3	0.62
16	1	10	4	0.59

R_n : Number of aromatic rings.

が非常に少なく, ナフサ分解重油の f_a が 0.76 であるのに対して, わずか 0.36 (13.1% の脂肪族系炭化水素類を含めた減圧残油全体では 0.32) にすぎない。従って, 減圧残油のコークス化反応においては, ナフサ分解重油の場合に比べて側鎖の切断, すなわち熱分解反応の占める割合が非常に大きいと考えられる。

3.2 試料組成と粘結性の関係

下記の試料について反応圧力 760 mmHg-abs, 反応温度 420°C, 反応時間 1~5 hr の間でコーキングを行い, ピリジン不溶分の増加にともなう人造炭のコークスポタン指数の変化を求めた。その結果を Fig. 4 に示す。

(1) ナフサ分解重油 ($f_a=0.76$)

(2) クウェート熱分解ピッチ (Kuwait thermal cracked pitch) ($f_a=0.55$)

クウェート減圧残油をできるだけ重縮合反応が起こらないような条件下 (反応圧力 50 mmHg-abs, 反応温度 420°C, 反応時間 0.5 hr) で熱分解して約 60% の芳香族

Reaction pressure: 760 mmHg-abs
Feed

- A: Naphtha cracker bottom
- B: Kuwait thermal cracked pitch
- C: Kuwait propane asphalt
- D: Kuwait vacuum residue
- E: Mixture of Kuwait vacuum residue and bright stock

Fig. 4 Relation between Degree of Coking and Crucible Swelling Number of Synthetic Coals

性の低い分解油およびガスを取り除いたもの。

(3) ブライトストック混合 クウェート減圧残油 ($f_a=0.18$): 重量混合比 1:1

Fig. 4 には前報¹⁾におけるクウェート減圧残油 ($f_a=0.32$) およびプロパンアスファルト ($f_a=0.40$) の 760 mmHg-abs におけるコーキングにより得られた結果についても併記した。

それぞれの試料についてコークスポタン指数の最高値 (ピリジン不溶分: 75% における値) を試料の f_a との関連で整理すると Fig. 5 が得られる。

Fig. 5 Relations between Aromaticity (f_a) of Feed and Crucible Swelling Number of Synthetic Coals

この図から明らかなように芳香族性の高い試料ほど粘結性の高い人造炭を与えやすい傾向が認められる。この事実から考えて減圧下におけるコーキングによってクウェート減圧残油から高い粘結性 (CSN) の人造炭が得られる理由は次のように推察される。すなわちコーキング反応においてはまずアルキル芳香族化合物の分解反応が起こるが、これによって分解生成した分子のうち反応系外へは主として非芳香族分子が取り出される。これについてはクウェート減圧残油の場合、試料中には 13.1% の非芳香族分 (Fig. 1) のみしか含まれていないのに対し、分解油中には前報¹⁾の分解油の性状 (Table 4) にも示したように多量の非芳香族分が含有されていることにより明らかである。従って、減圧コーキングにおいては非芳香族炭化水素類の多く含まれた分解生成油の系外取出し速度が比較的速やかであり、そのためコーキング (重縮合) 反応には比較的芳香族性の大きい分子が関与する。その結果得られる人造炭の粘結性が向上するものと考えられる。

つぎにナフサ分解重油を試料として、反応圧力 200 mmHg-abs, 反応温度 420°C, 1~5 hr の範囲でコーキングを行って得た人造炭のコークスポタン指数およびピリジン不溶分の関係を Fig. 6 に示した。また 760 mmHg-abs の結果も併記した。

図に示すごとくナフサ分解重油を試料として得た人造炭の粘結性は常圧下の反応の場合にも十分高い値を示し、前報¹⁾のクウェート減圧残油およびクウェートプロパンアスファルトの場合に見られたような、反応圧力による粘結性の差異は認められない。これは、その構造モデルから判断されるように、ナフサ分解重油の場合には側鎖の切断による芳香族性の向上度が小さく、したがって減圧による効果も小さいためと考えられる。このナフサ分解重油についての現象は、クウェート減圧残油の場

Reaction pressure:
○ 200 mmHg-abs ● 760 mmHg-abs
Feed: Naphtha cracker bottom

Fig. 6 Relations between Degree of Coking and Crucible Swelling Number of Synthetic Coals

合の減圧効果についての上記推察の妥当性を裏付けるものである。

3.3 人造炭ピリジン可溶分の構造パラメーター変化

クウェート減圧残油を 760 mmHg-abs および 200 mmHg-abs の反応条件でコーキングした種々のコーキング段階の人造炭をピリジン抽出し、そのピリジン可溶分について高分解能

Feed: Kuwait vacuum residue
Reaction pressure:
○ 200 mmHg-abs ● 760 mmHg-abs

Fig. 7 Relations between Degree of Coking and NMR Derived Parameters of Pyridine Soluble Matter in Synthetic Coals

NMR 分析および元素分析を行い, その平均構造パラメーターを求めた。その結果を Fig. 7 に示す。各パラメーターは 3.1 に示した式によって求めたものである。

人造炭のコーキング進行 (ピリジン不溶分増加) に伴ってそのピリジン可溶分の芳香族性 f_a は増加する。

また芳香族環に置換している側鎖の置換割合 (σ) およびその側鎖の平均的長さ (n) は, コーキングの進行とともに減少する。

以上の構造パラメーターの変化より, コーキング反応において縮合芳香族化合物中の脂肪族側鎖が切断し, それが徐々に短く, かつ数少なくなり重縮合物全体の芳香族性は高いものへと変化していくことが伺える。しかしながら, 反応圧力のちがいによって人造炭の粘結性にあらわれたような差異は, このピリジン可溶分の構造パラメーター変化からはほとんど認められなかった。このことは, 人造炭の粘結性の本質が, ピリジン可溶分ではなく, ピリジン不溶分にあることを示唆しているものと考えられる。

3.4 人造炭ピリジン不溶分およびピリジン可溶分と粘結性の関係

クウェート減圧残油を試料として 760 mmHg-abs の反応条件で得た人造炭 (CSN: 2 $\frac{1}{2}$) と 200 mmHg-abs の反応条件で得た人造炭 (CSN: 6) をそれぞれピリジン抽出によって可溶分と不溶分とに分離し, Broche らの方法¹¹⁾ および Drees らの方法¹²⁾ によってそれぞれのピリジン可溶分および不溶分の組替えを行い CSN の変化を調べた。結果を Table 5 に示す。

人造炭の場合も天然の石炭の場合と同様にピリジン可溶分がなければ全く粘結性を示さない。しかしながら, 200 mmHg-abs の反応条件で得た人造炭のピリジン不溶分はいずれのピリジン可溶分であってもそれを添加しさえすれば高い粘結性を示すのに対して, 760 mmHg-abs の反応条件で得た人造炭のピ

リジン不溶分は, どちらのピリジン可溶分を添加しても粘結性の向上が認められない。このことから粘結性に関してはピリジン不溶分の構造が大きな関係を有することが明らかである。

4 結 言

クウェート減圧残油をコーキングした際に得られる人造炭の粘結性が, 反応時の圧力によって変化する理由について検討した。

まずコーキング反応においては, 芳香族性の高い試料からは粘結性の高い人造炭を得やすい傾向にあることを明らかにした。

さらに, 芳香族性の低いクウェート減圧残油を試料としても, 減圧下でコーキングを行った場合には高い粘結性の人造炭を得ることができるが, これは減圧の場合, 熱分解反応によって生成した非芳香族分の多く含まれた分解油が比較的速やかに系外にとり出されてしまうため, 人造炭の生成には芳香族性の高い分子が比較的多く関与し, 粘結性を向上させるものと推察した。

また人造炭をピリジン抽出により, 可溶分と不溶分とに分離し, 粘結成分の検討を行った。この結果によれば人造炭中に含まれるピリジン可溶分は粘結性に対して大きな役割を果たすことは明らかではあるが, 粘結性を与える本質的な部分は, ピリジン不溶分の構造にあると考えられる。

謝 辞

本研究の発表を許可された日本鉱業 (株) 中央研究所長 伊吹正美氏, また NMR 分析に協力していただいた同所分析試験室滝沢室長, 小山技師に深く感謝の意を表す。

(昭和 47 年 4 月 日本化学会第 26 春季年会および昭和 48 年 4 月日本化学会第 28 春季年会において一部発表)。

文 献

- 1) 尾崎博巳, 山根 守, 吉開治雄, 石油誌, 17, (10), 879 (1974).
- 2) Brown, J.K., Ladner, W.R., *Fuel*, 39, 87 (1960).
- 3) 武谷 憲, 伊藤光臣, 鈴木 章, 横山 晋, 燃協誌, 43, (452), 837 (1964).
- 4) Williams, R.B., Symposium on Composition of Petroleum Oils, ASTM, STP, 224, 168-194 (1957).
- 5) 真田雄三, 古田 毅, 伊牟田和敏, 大内公耳, 石油誌, 18, (5), 398 (1973).
- 6) Davis, T.C., Peterson, J.C., Sternhill, S., *Fuel*, 45, 39 (1966).
- 7) Peterson, J.C., *Preprints, Div. Petrol. Chem., Am. Chem. Soc.*, 11, (2), March, B 153 (1966).
- 8) Speight, J.G., *Fuel*, 49, (1), 76 (1970).
- 9) Speight, J.G., *ibid.*, 50, (2), 102 (1971).
- 10) Ali, L.H., *ibid.*, 50, (3), 298 (1971).
- 11) 宮川亜夫, 武上善信, 燃協誌, 51, (539), 162 (1972).
- 12) 山本賢則, 竹下健次郎, 西村幸雄, 高橋良平, 燃協誌, 51, (548), 1191 (1972).
- 13) Bestougeff, M., 5th World Petrol. Congr., Section V-Paper 12, 143 (1959).
- 14) Drushel, H.V., Sommers, A.L., *Anal. Chem.*, 39, (14), 1819 (1967).
- 15) Broche, H., Schmitz, H., *Brenn. Chem.*, 13, 81 (1932).
- 16) Drees, K., Kowalski, G., *Das Gas-und Wasserfach*, 78, 653 (1933).

Table 5 Crucible Swelling Number of Pyridine Soluble and Insoluble Matter in Synthetic Coal

			Crucible Swelling Number
1. PI of Ku-31 (100%)			0
2. PI of Ku-34 (100%)			0
3. PS of Ku-31 (45%)+PI of Ku-31 (65%)			5 $\frac{1}{2}$
4. PS of Ku-34 (35%)+PI of Ku-34 (65%)			2
5. PS of Ku-31 (35%)+PI of Ku-34 (65%)			2
6. PS of Ku-34 (35%)+PI of Ku-31 (65%)			5 $\frac{1}{2}$
PI: Pyridine insoluble matter.			
PS: Pyridine soluble matter.			
	Reaction Pressure (mmHg-abs)	Pyridine Insoluble Matter (wt%)	Crucible Swelling Number
Ku-31 (Synthetic Coal)	200	64.5	6
Ku-34 (Synthetic Coal)	760	65.0	2 $\frac{1}{2}$